



TEORÍA CLÁSICA DEL CRISTAL ARMONICO

Luz Adriana Nicasio Collazo

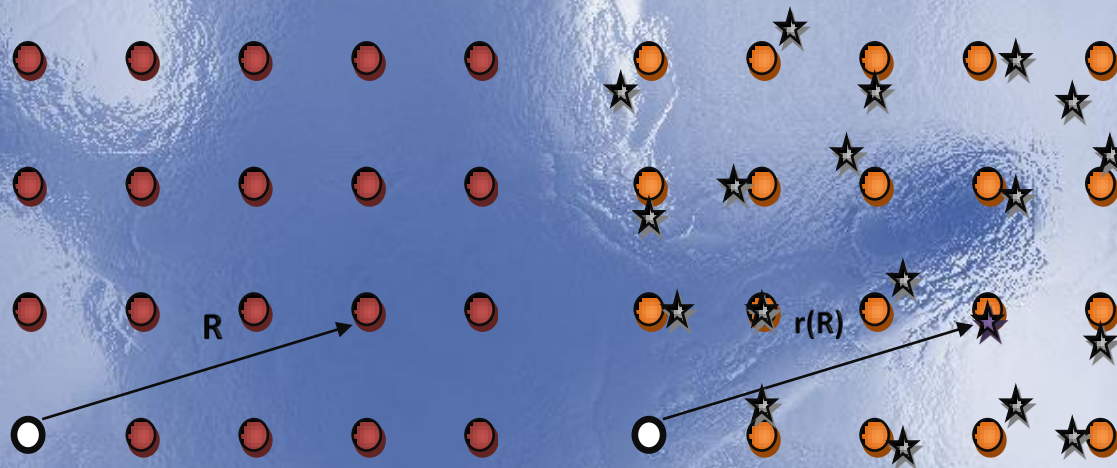
Introducción

- ❑ Cristal: es un líquido homogéneo que presenta una estructura interna ordenada de sus partículas reticulares, sean átomos, iones o moléculas . Y de acuerdo a sus propiedades internas puede clasificarse como:
 - ❑ Iónicos
 - ❑ Covalentes
 - ❑ Moleculares
 - ❑ Metálicos

Cuando las partículas que conforman el cristal se asumen en una posición R dentro de la Red de Bravais (RB) sin movimiento, se pueden tener dos suposiciones:

1. Cada ion se encuentra en su posición de equilibrio medio dentro de la RB y aquí oscila en su posición R .
2. Su oscilaciones pequeña en comparación a la distancia entre iones.

Para corroborar lo anterior, introduciremos la aproximación armónica para extraer resultados cuantitativos.



Talque:

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$$

Para un par de iones continuos separados una distancia r energía potencial total es:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(\mathbf{R})$$

En este caso

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}'))$$

Dicha cantidad es la energía potencial de la red y depende de la dinámica de la partícula $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, tratándolo vía mecánica estadística, tenemos:

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

La Aproximación Armónica

Si el movimiento de las partículas es insignificante dada sus posición de equilibrio, entonces $\mathbf{u}(\mathbf{r}) \approx 0$ y

$$U = \frac{N}{2} \sum \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{RR'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{RR'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3)$$

Pero,

$$\nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0$$

Considerando esto, U del sistema puede ser visto como:

$$U = U^{eq} + U^{arm}$$

Con,

$$U^{arm} = \frac{1}{4} \sum_{RR'} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [(u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}'))]$$

$$\phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}$$

Una manera alterna de considerar la energía interna armonica es,

$$U^{arm} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{RR' \\ \mu\nu}} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}')$$

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{RR'} \sum_{R''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$$

Aproximación Adiabática

La cantidad $D(R-R')$ es difícil de calcular, dado el gran rango natural en el que tiene efecto la interacción Coulombica, para simplificar dicho problema utilizamos la aproximación adiabática.

‘Dado que la velocidad electrónica es mucho mayor que la velocidad iónica, se considera que los iones no se mueven a comparación de la escala electrónica.’

En general se considera a D , como un parámetro empírico a ser medido directamente por el experimental.

Calor Especifico de un cristal Clásico. Ley de Dulong-Petit

Como cada ion puede encontrarse en un sitio R de la RB, promediando sobre todas las posibles configuraciones iónicas con un peso proporcional.

Así, clásicamente el cristal tendrá una densidad de energía u , dado por

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}$$

Con $d\Gamma$ el elemento de volumen en el espacio del cristal:

$$d\Gamma = \prod_R du(\mathbf{R}) dP(\mathbf{R}) = \prod_{R\mu} du_\mu(\mathbf{R}) dp_\mu(\mathbf{R})$$

Y podemos reescribir u , como

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H}$$

Dado el hamiltoniano, podemos reescribir la integral, tal que

$$\int d\Gamma e^{-\beta H} = e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \left\{ \int \prod du(\mathbf{R}) dP(\mathbf{R}) e^{-\sum \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 - \frac{1}{2} \sum u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}')} \right\}$$

Encontrando que la densidad de energía del cristal es:

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} + \xi(\mathbf{R})) = \frac{U^{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_{\beta} T$$

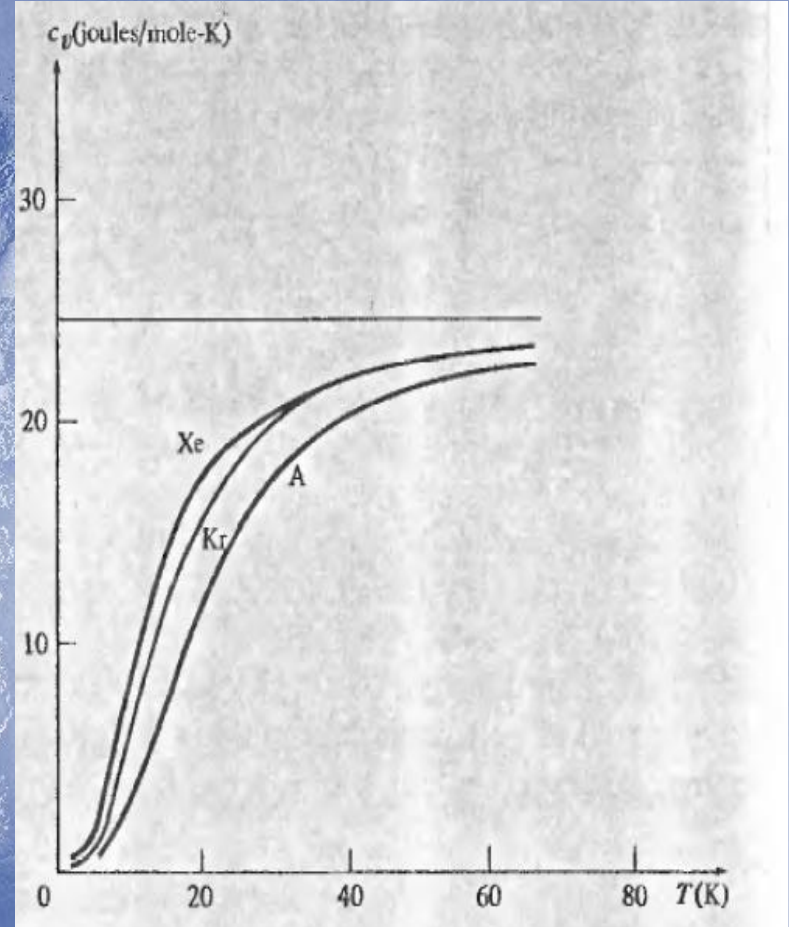
$$u = u^{eq} + 3nk_{\beta} T$$

Y dado que el calor específico es.

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_{\beta}$$

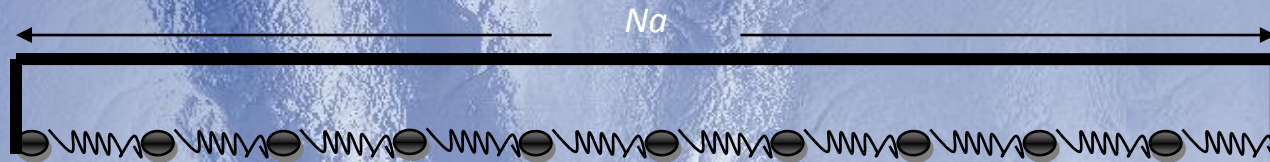
En 1819, P. Dulong y T. Petit observaron que a temperatura ambiente, el producto del calor específico y del peso atómico de un elemento sólido es prácticamente independiente del *elemento*. Así en un sólido monoatómico en el que hay el número de Avogadro de iones por mol, encontraron que,

$$c_v^{molar} = 5.96 \text{ cal} / \text{mol} - \text{K}$$



Modos Normales En 1D de la RB Monoatómica

Consideremos una serie de iones de masa M y a una distancia a sobre una línea, talque el vector de la RB es $R=na$.



La energía potencial es

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

Si K es la constan de recuperación del resorte y dadas las fuerzas que actúan sobre cada ion, la ecuación de movimiento es

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

Para resolver, consideraremos las condiciones a la frontera de Bor.Von Karman, tomando en cuenta que la línea de iones es tomada como una cadena, talque

$$u([N+1]a) = u(a) \quad u(0) = u(Na)$$

Talque la solución es de la forma

$$u(na, t) \alpha^{i(kna - \omega t)}$$
$$e^{ikNa} = 1$$

Y

$$k = \frac{2\pi n}{a N}$$

Por lo que:

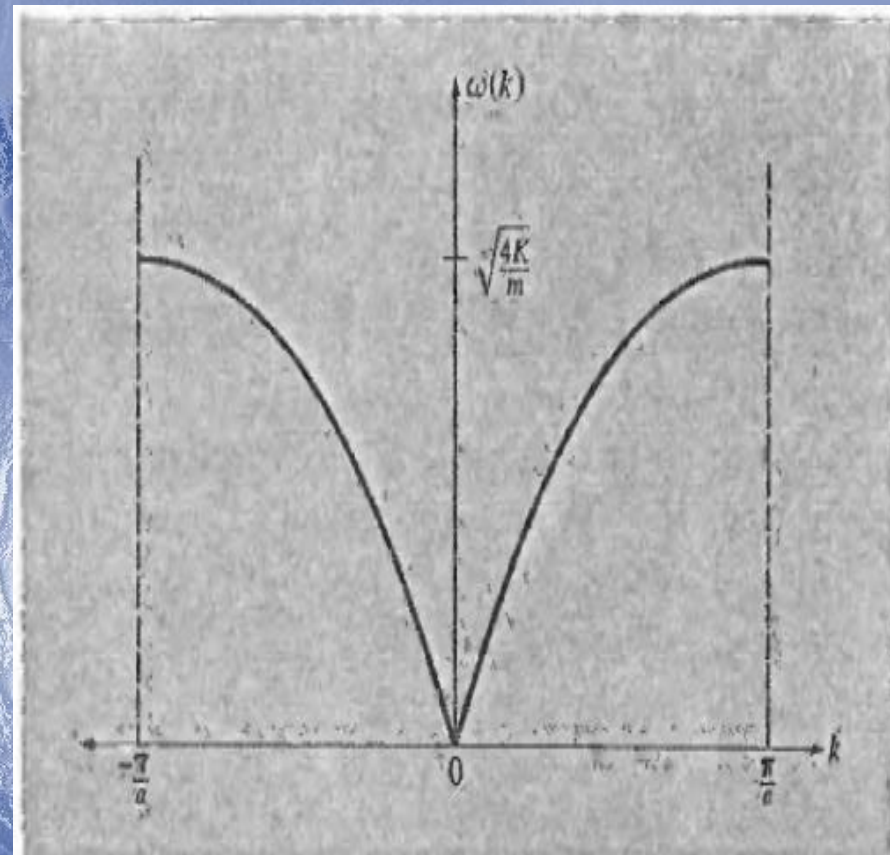
$$\omega(k) = 2 \frac{K}{M} \left| \text{sen} \left(\frac{ka}{2} \right) \right|$$

Y

$$u(na, t) \alpha \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \text{sen}(kna - \omega t) \end{cases}$$

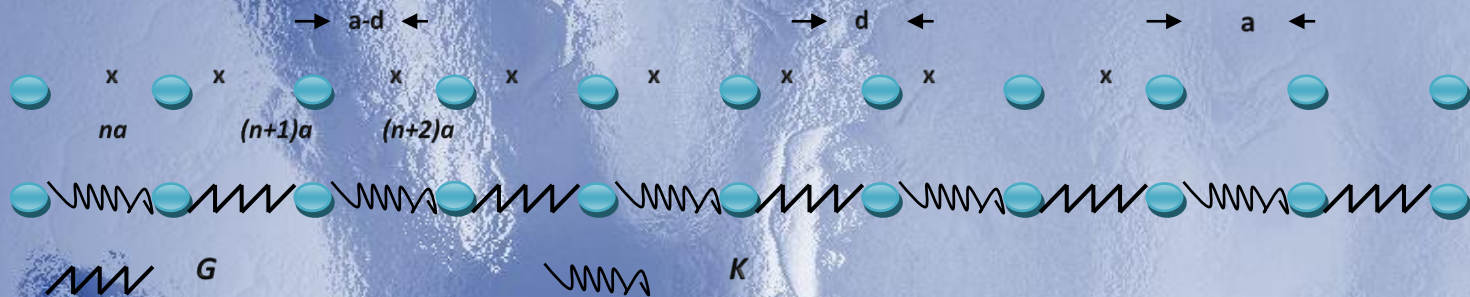
La solución $u(na, t)$ describe la propagación de la onda a lo largo de la cadena, ω es conocida como la relación de dispersión, y puede ser reescrito como

$$\omega(k) = \left(a \sqrt{\frac{K}{M}} \right) |k|$$



Modos Normales 1D de un RB con Base

Consideremos una RB con 2 iones, por celda primitiva que tienen posición de equilibrio en na y $na+d$.



La energía potencial es

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

Si K y G son las constantes de recuperación de los resortes y dadas las fuerzas que actúan sobre cada ion, la ecuación de movimiento es

$$M\ddot{u}_1(na) = -\frac{\partial U^{arm}}{\partial u_1(na)} = -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)]$$

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

Talque las soluciones pueden ser de la forma

$$u_1(na, t) = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)}$$

$$u_2(na, t) = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}$$

Al sustituir en las ecuaciones de movimiento, encontramos que

$$\omega^2(k) = \frac{K+G}{M} \pm \frac{1}{M} (K^2 + G^2 + 2KG \cos ka)$$

$$\epsilon_1 = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{K + Ge^{ika}}$$

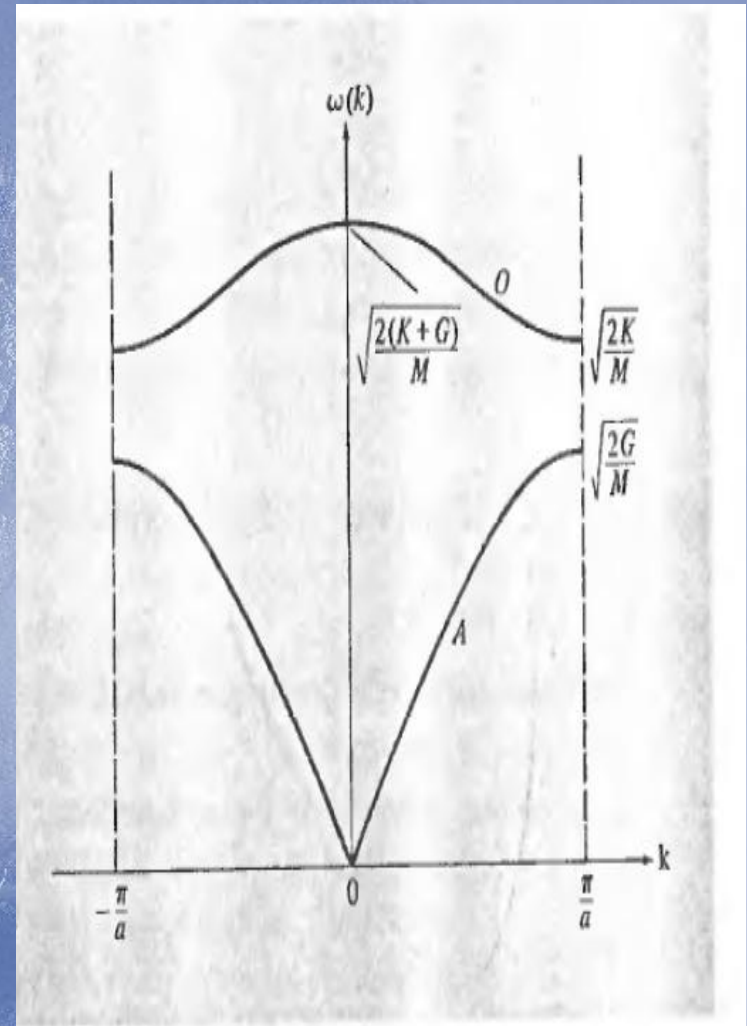
Dependiendo de los valores que toma k se pueden tener distintos casos, como:

Caso 1. $k \ll (\pi/a)$

$$\omega(k) = \left(\sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} \right) - O(ka)$$

$$\omega(k) = \left(\sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}} \right) (ka)$$

Se obtiene lo que se conoce como la rama óptica y acústica respectivamente.



Medición de la Rama Óptica y Acústica (Pregunta de la exposición sin contestar)

- El método experimental para medir la rama óptica y acústica es por medio de comparación.
- Se mide experimentalmente el valor de la frecuencia en que oscila el material a analizar y se compara con el valor teórico para valores de k obtenidos del valor de desfase de la parte teórica respecto al experimental.
- Estas graficas representan estas mediciones para el Germanio y el KBr comparando el modo acústico y óptico se longitudinal o transversal.

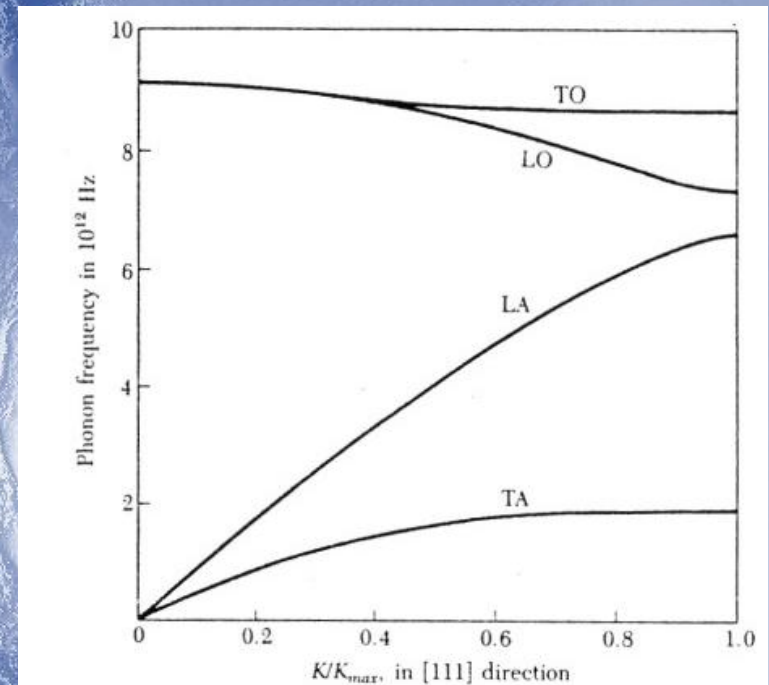
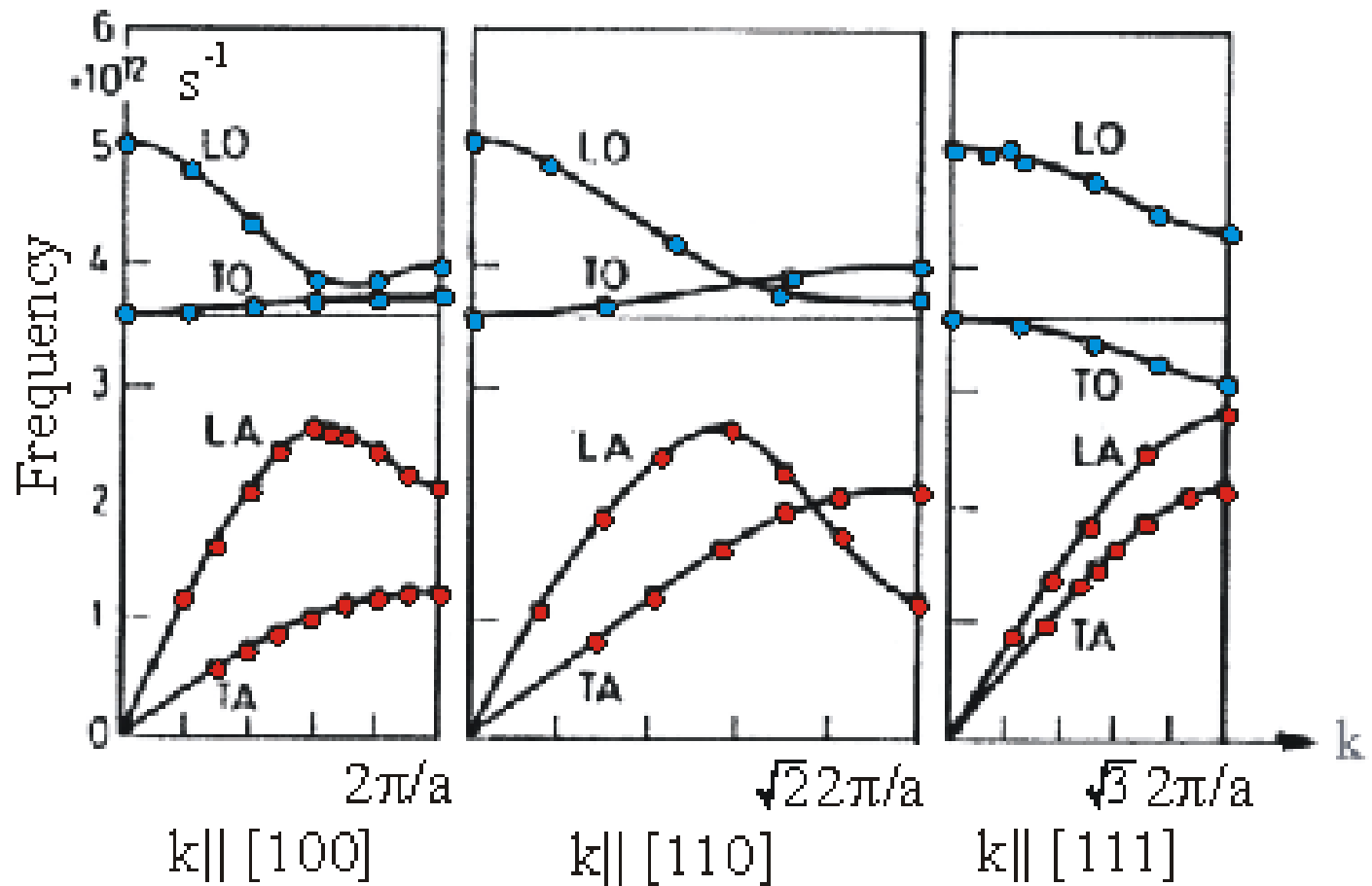
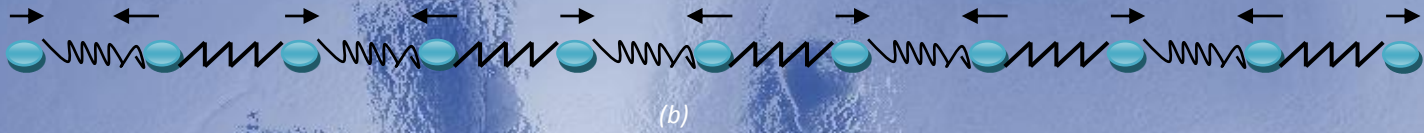
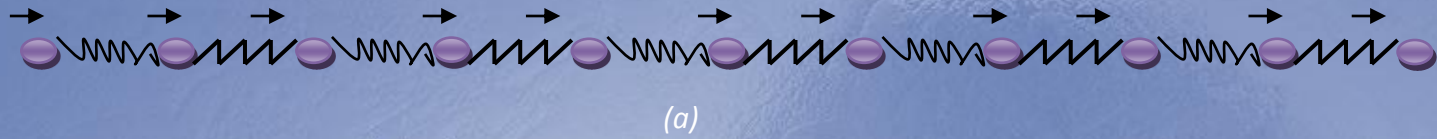


Figure 8a Phonon dispersion relations in the [111] direction in germanium at 80 K. The two TA phonon branches are horizontal at the zone boundary position, $K_{\text{max}} = (2\pi/a)(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. The LO and TO branches coincide at $K = 0$; this also is a consequence of the crystal symmetry of Ge. The results were obtained with neutron inelastic scattering by G. Nilsson and G. Nelin.

Medición de la Rama Óptica y Acústica (Pregunta de la exposición sin contestar)





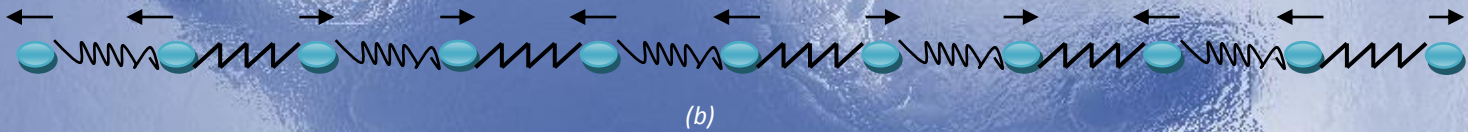
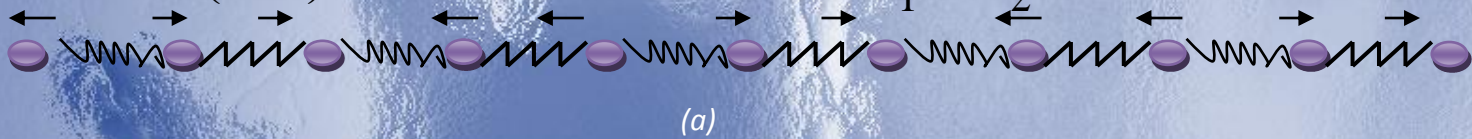
Caso 2. $k = (\pi/a)$

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

$$\epsilon_1 = -\epsilon_2$$

$$\omega(k) = \left(\sqrt{\frac{2G}{M}} \right)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_2$$



Caso 3. $k \gg (\pi/a)$

$$\omega(k) = \left(\sqrt{\frac{2K}{M}} \right) \left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right) \right]$$

$$\epsilon_1 \approx -\epsilon_2$$

$$\omega(k) = \left(\sqrt{\frac{2G}{M}} \right) \left| \text{sen} \frac{ka}{2} \right| \left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right) \right]$$

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_2$$

Otras Aportaciones

Atraves de esta teoría clásica, se pueden a ser mas análisis como:

- ❖ **Análisis a Modos normales en 3D de RB monoatómico y con Base.**
Se utiliza la simetría de la red para manejar la ecuación de movimiento.
- ❖ **Conectar vía la teoría de elasticidad.**
Ignora la estructura atómica y se trata al solido como continuo, talque una deformación del solido es descrito por medio de campo $U(\mathbf{r})$. Su suposición central se basa en que la contribución de la densidad de energía es únicamente debida a la posición $u(\mathbf{r})$ en la vecindad inmediata. Con dicho desarrollo se obtienen la constante de elasticidad y modulación para cristales.
- ❖ **Calor especifico a Temperatura altas y bajas**
- ❖ **Modelo de Debye y Einstein**
- ❖ **Comparación de la Red y el calor especifico electrónico.....**

Bibliografía

- Solid State Physics, Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Holt-Saunders International editions.
- Introducción a la física del Estado solido, Charles Kittel, 3° Edición.
- Stastical Mechanics of Solids, Louis A. Girifalco.
- Física de los sólidos, Frederick C. Brown