

Física Estadística

5. Sólidos

Profesor: P.I. Hurtado¹

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: phurtado@onsager.ugr.es

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

Resumen. Quinto tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema estudiamos las propiedades de la materia sólida desde el punto de vista de la física estadística. Tras desarrollar el concepto de modos normales de oscilación de la red cristalina de átomos, y su cuantización en términos de fonones, estudiamos la física de un conjunto de osciladores independientes, tanto en el caso clásico como en el cuántico, para dar una interpretación correcta a las medidas de calores específicos en sólidos. Finalmente resumimos también el modelo de Bohr–von Karman.

Referencias

- [1] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [2] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [3] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] L.E Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics (4th edition)*, Wiley and Sons, New York (2016).
- [6] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).

* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

<i>ÍNDICE</i>	2
Índice	
1. Introducción	3
2. Modos normales de vibración	4
3. Fonones	6
4. Sistema de osciladores independientes: caso clásico	7
5. Interpretación de las medidas de calores específicos	9
6. Sistema de osciladores independientes: caso cuántico	10
6.1. Modelo de Einstein	10
6.2. Modelo de Debye	14
7. Modelo de Born – von Karman	19
8. Apéndice A: Descomposición en modos normales de vibración	22

1. Introducción

- El estudio de los sólidos ha jugado un papel importante en la historia de la mecánica estadística pues fue **una de sus primeras aplicaciones** (clásicas). Además, su estudio proporcionó por primera vez la **evidencia directa de que existen efectos cuánticos observables macroscópicamente**.
- La comprensión de los sólidos es una rama de la física que en la actualidad tiene una importancia extraordinaria debido a sus **aplicaciones tecnológicas** (**física del estado sólido**). Así el **diseño de nuevos materiales** que tengan propiedades determinadas requiere de un buen conocimiento de su mecánica estadística.
- El tratamiento teórico de un sólido es característico y esencialmente **diferente del de los gases y líquidos**. Así por ejemplo el concepto de sistema ideal tiene más relevancia para los sólidos que para los fluidos.
- En este tema **aplicamos los métodos de la mecánica estadística a los sólidos**, poniendo en evidencia cómo (con herramientas matemáticas sencillas) pueden explicarse observaciones experimentales referidas a sistemas tan complejos.
- El que **los sólidos admitan un tratamiento más sencillo que los fluidos** (que requieren inevitablemente técnicas perturbativas), fue observado por primera vez por Boltzmann en 1871, en relación con su **teorema de equipartición**. Su modelo de sólido se basaba en que:

"Las moléculas de un sólido no pueden moverse libremente, como las del gas, sino que permanecen —vibrando— en torno a los nudos de una red"

- De esta forma, **si las vibraciones son de amplitud suficientemente pequeña**, la mecánica clásica nos enseña que, usando una descripción adecuada, esos grados de libertad pueden describirse como un **conjunto de osciladores armónicos independientes**.

2. Modos normales de vibración

- Sea un **sólido cristalino clásico formado por N átomos** o iones monoatómicos. Nosotros **NO tendremos en cuenta**:
 - Los **grados de libertad internos de los átomos** pues supondremos que sus funciones de partición asociadas factorizan (ver gas de Boltzmann) y pueden ser estudiadas por separado.
 - No consideramos el efecto de los **electrones libres**, que se puede estudiar por separado (teoría de bandas). Esta aproximación, llamada de **Born-Oppenheimer**, no es válida para estudiar la **superconductividad**, por ejemplo, donde una descripción apropiada precisa de la interacción entre los modos de vibración de la red de iones y los electrones libres.
- Sean entonces x_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$) las **posiciones instantáneas** de los N átomos, siendo \bar{x}_i sus **posiciones de equilibrio** en la red cristalina. Definimos el **desplazamiento** ξ_i respecto de estas posiciones de equilibrio como $\xi_i = x_i - \bar{x}_i \forall i$. La **energía cinética** total será entonces:

$$T(\{x_i\}) = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^{3N} \dot{\xi}_i^2,$$

mientras que la **energía potencial** se puede escribir (desarrollando en **serie de potencias** en torno a las posiciones de equilibrio)

$$\Phi(\{x_i\}) = \Phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right)_{\{\bar{x}_i\}} (x_i - \bar{x}_i) + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\{\bar{x}_i\}} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j) + \dots$$

donde hemos definido $\Phi_0 \equiv \Phi(\{\bar{x}_i\})$ como la energía potencial mínima del sólido (cuando las partículas están en sus posiciones de equilibrio). Esta constante Φ_0 **puede omitirse** cambiando el cero de energía.

- Es importante notar que el término lineal en el desarrollo anterior se anula, ya que las posiciones de equilibrio de las partículas se corresponden con un mínimo de la energía potencial de interacción. Por tanto, el término cuadrático representa la primera contribución no-nula de las vibraciones atómicas.
- Suponiendo pequeñas vibraciones, pueden despreciarse los siguientes términos del desarrollo (aproximación armónica), por lo que el hamiltoniano queda:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m \xi_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j, \quad \text{con} \quad \alpha_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\{x_i\}=\{\bar{x}_i\}}.$$

- La mecánica clásica nos enseña que existe una transformación canónica desde las coordenadas ξ_i a unas coordenadas normales q_k tal que el nuevo H no tiene términos cruzados (ver Apéndice A). Esto es, buscamos la base en la que se diagonaliza la matriz de derivadas segundas, que debe existir puesto que ésta matriz es simétrica y real, i.e. diagonalizable. Por tanto, podemos escribir el hamiltoniano como:

$$H = \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{2} m (\dot{q}_k^2 + \omega_k^2 q_k^2)$$

donde ω_k , $k = 1, 2, \dots, 3N$ son las frecuencias características de los llamados modos normales del sistema, que quedan determinadas por las componentes α_{ij} , esto es, por la naturaleza de la función energía potencial $\Phi(\{x_i\})$.

- De esta forma, las vibraciones del sólido alrededor y por encima del valor Φ_0 de equilibrio pueden estudiarse como el resultado de un gas ideal de $3N$ osciladores unidimensionales sin interacción, de frecuencias ω_k determinadas por naturaleza de las interacciones atómicas.

3. Fonones

- Desde el **punto de vista clásico**, las vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio se corresponden con la propagación de una onda elástica (**onda de sonido**) que distorsiona la estructura de la red cristalina.
- Desde el **punto de vista cuántico**, los modos normales de vibración antes descritos dan lugar a **excitaciones energéticas colectivas cuantizadas** que, **en la aproximación armónica, no interaccionan entre sí**. De esta forma el estado del sólido a nivel cuántico se puede asimilar a un gas ideal de **cuasipartículas** cuyas energías están cuantizadas. La cuasipartícula resultante es el llamado **fonón**, y es conveniente notar que en general **no está localizado espacialmente**.
- Este concepto es muy similar al asociado a las ondas electromagnéticas con su partícula asociada, el **fotón**. Así los campos electromagnéticos se pueden representar como un **gas ideal de fotones**. Ambas partículas tienen espín entero, por lo que sus propiedades estadísticas son las de los **bosones**.
- Las analogías formales entre **fonones y fotones** son enormes pero tienen **algunas diferencias importantes**:
 - **El número de modos del campo electromagnético es indefinido**. Las longitudes de ondas asociadas pueden tomar un continuo de valores reales positivos.
 - En cambio, **el número de modos asociados al sólido es $3N$** , que viene fijado en un sólido por el número de nudos de la red. Más aún, el hecho de constituir un retículo hace que exista una **longitud de onda mínima** diferente de cero. Esto hace que todo sólido tenga asociada una **frecuencia máxima de vibración**.
- Esta diferencia aparentemente sutil ocasiona **comportamientos termodinámicos muy distintos para fonones y fotones**.

- La diferencia se minimiza a bajas T , cuando los modos de frecuencia alta tienen poca probabilidad de estar ocupados.
- En resumen, las vibraciones térmicas de un cristal pueden interpretarse como un gas ideal de fonones térmicamente excitados, en analogía con los fotones excitados de la radiación del cuerpo negro.
- Existe evidencia experimental clara de la cuantización de las ondas elásticas del sólido, obtenida en experimentos de dispersión inelástica de rayos X y neutrones por cristales. En particular, se han obtenido diferentes propiedades de los fonones, como por ejemplo su relación de dispersión y la distribución de fonones en cada frecuencia de vibración.

4. Sistema de osciladores independientes: caso clásico

- Aunque más adelante estudiaremos el caso cuántico, más realista y relevante experimentalmente, resulta ilustrativo estudiar antes la estadística de los modos normales de vibración a nivel clásico.
- De hecho, es un ejemplo típico de aplicación de la mecánica estadística: osciladores armónicos clásicos
- Notamos primero que, en el caso clásico de N osciladores LOCALIZADOS (i.e. distinguibles) e independientes

$$Z_N(\beta, V) = \frac{1}{h^{\nu N}} \int_{\Gamma} dq dp e^{-\beta H}$$

donde $H = \sum_{i=1}^N H_i$, con $H_i = \frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2 + \frac{1}{2m}p_i^2$.

- De aquí se sigue que (suponiendo los elementos distinguibles entre sí y $\nu = 1$):

$$Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N \quad \text{con} \quad Z_1(\beta) = \frac{1}{h} \int dq_i dp_i e^{-\beta H_i} .$$

- Por tanto, tenemos que:

$$Z_1(\beta) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right) \right] = \frac{1}{h} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 q^2} \right) \times \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{1}{2m} p^2} \right)$$

$$= \frac{1}{h} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} = \frac{1}{h} \frac{2\pi}{\beta \omega} = \frac{1}{\hbar \beta \omega}$$

de donde obtenemos la **función de partición y la energía libre de Helmholtz** del sistema de osciladores armónicos

$$Z_N(\beta) = (\beta \hbar \omega)^{-N} \quad \Rightarrow \quad A = -kT \ln Z_N(\beta) = NkT \ln \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right).$$

- Se sigue inmediatamente que **la presión es** $P = -\partial A / \partial V = 0$, tal y como corresponde a un **sólido**: sus átomos, localizados alrededor de los nudos de la red cristalina, no ejercen presión sobre una pared contenedora.
- La **entropía** es

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = -Nk \ln \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) - \underbrace{NkT \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^{-1} \left(-\frac{\hbar \omega k}{k^2 T^2} \right)}_{+Nk} = Nk \left[\ln \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right) + 1 \right],$$

y la **energía interna** $U = A + TS = NkT$, de donde el **calor específico** sigue como

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,P} = C_P = Nk.$$

- El **calor específico y la energía interna resultantes están de acuerdo con el teorema de equipartición**, pues el hamiltoniano H de un oscilador tiene 2 términos cuadráticos independientes ($2 \times \frac{1}{2} kT \times N$). Sin embargo, **la entropía muestra una divergencia en el límite** $T \rightarrow 0$, sugiriendo que **algo falla**.

5. Interpretación de las medidas de calores específicos

- Boltzmann (1871-1875) mostró cómo usar el **teorema de equipartición** ($\frac{1}{2}k_B T$ por cada grado de libertad cuadrático) para comprender algunas observaciones experimentales que hasta la fecha no tenían explicación teórica, en particular las referentes al **calor específico de los sólidos**.
- De acuerdo a sus ideas, un **sólido** podía verse como un conjunto de **$3N$ osciladores armónicos**, cada uno con dos grados de libertad cuadráticos ($H_i = \frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2 + \frac{1}{2m}p_i^2$). Por tanto, según el teorema de equipartición :
 - **Energía por átomo** = $3k_B T$
 - **Calor específico por átomo** = $3k_B$
 - **Energía por mol** (1 mol = N_{Avo} partículas, $R = N_{\text{Avo}} k_B$): $U = 3RT$
 - **Calor específico por mol** ($R \simeq 2$ cal/mol K): $C_V = 3R \simeq 6$ cal/mol K $\simeq 25,2$ J/mol K (4.2 J/cal).
- Esto explicaba una ley empírica enunciada en 1819 (**ley de Dulong y Petit**) que establecía que que muchos elementos tenían $C_V \simeq 6$ en esas unidades (cal/mol K):

Plomo: Pb, 6'43	Oro: Au, 6'10	Plata: Ag, 6'03
Cinc: Zn, 6'14	Hierro: Fe, 6'14	Aluminio: Al, 5'83

- Se notó enseguida que **otros compuestos químicos sencillos** seguían la idea de Boltzmann:

diatómicos:	ClNa, 11'93	ClK, 12'15
triatómicos:	F ₂ Ca, 17'6	

- Se disponía por tanto de una **teoría sencilla para explicar medidas de una magnitud física *no-trivial***: el calor específico.

- Sin embargo, nuevos resultados experimentales hicieron evidente que **algunos materiales tenían C_V anormalmente bajo y dependientes de la temperatura**, y que sólo tendía al valor de **Boltzmann a temperaturas altísimas**, como en el caso del **diamante**:

$$C_V \sim \begin{cases} 1'1 & 300 \text{ K} \\ 5'5 & 1400 \text{ K} \end{cases}$$

6. Sistema de osciladores independientes: caso cuántico

6.1. Modelo de Einstein

- **Einstein (1907) resolvió este desacuerdo entre teoría y experimentos proponiendo usar aquí las ideas cuánticas ya introducidas por Planck y aplicadas por él mismo con éxito en la discusión del efecto fotoeléctrico.**
- Sugiere que es importante tener en cuenta de que **los niveles de energía de un oscilador de frecuencia ω están cuantizados** (esto es, el campo de vibraciones está cuantizado en analogía con el campo electromagnético); sólo son posibles valores de energía

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad r = 0, 1, 2, \dots$$

- De esta forma se sigue para la **función de partición** (definiendo $x = \beta\hbar\omega$):

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] = e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \\ &= \left[2 \operatorname{senh}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]^{-1} \end{aligned}$$

- Notemos que en el límite de temperaturas altas, i.e. β pequeño, podemos desarrollar en serie de Taylor $\sinh(x) \approx x + x^3/3 + \dots$. De esta forma obtenemos que el primer término de este desarrollo de altas temperaturas recupera el resultado clásico $1/\beta\hbar\omega$ para $Z_1(\beta)$, como era de esperar.
- Si tenemos N osciladores independientes y distinguibles (puesto que están localizados en el espacio), su función de partición es:

$$Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N = \left[2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right]^{-N} = \frac{\exp\left(-\frac{N}{2}\beta\hbar\omega\right)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^N}$$

de donde escribimos la **energía libre de Helmholtz**

$$A \equiv -kT \ln Z_N(\beta) = NkT \ln \left[2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right] = N \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right].$$

- En el caso de la **entropía**:

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = Nk \left[\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right]$$

y comprobamos que se anula en el límite de $T \rightarrow 0$, como debe.

- Para la **energía interna**

$$U = A + TS = N \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$

de donde obtenemos el **calor específico**¹

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,P} = C_P = Nk (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

* También se tiene $P = 0$ y $\mu = A/N$, como en el caso clásico.

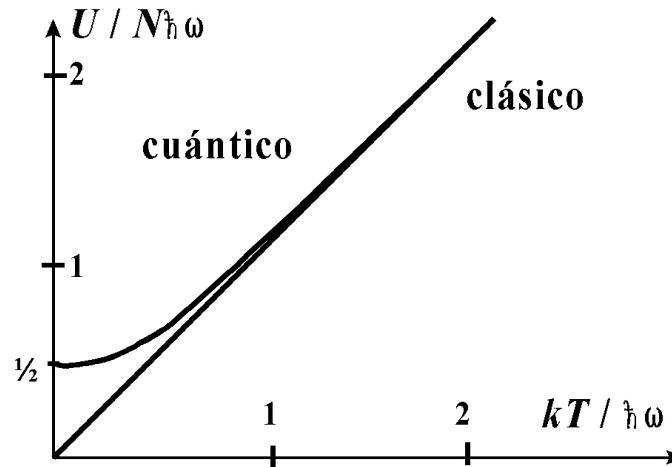
Usando la **temperatura característica de Einstein**, $\theta_E \equiv \hbar\omega/k$, tenemos que

$$C_V(T) = Nk \mathcal{E}\left(\frac{\theta_E}{T}\right), \quad (1)$$

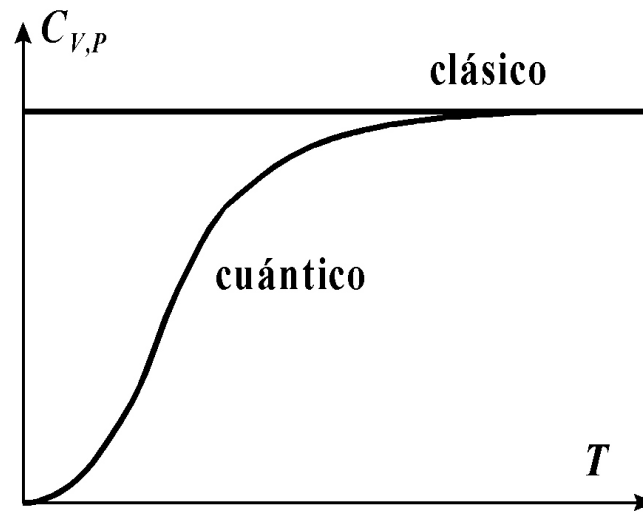
donde se ha introducido la **función de Einstein**:

$$\mathcal{E}(x) \equiv \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

- Estos resultados son importantes ya que **difieren esencialmente del caso clásico**. En particular, **ni la energía U ni los calores específicos satisfacen el teorema de equipartición**. En efecto,
 - Clásicamente, U/N es igual a $k_B T$, mientras que
 - A nivel cuántico, U/N es siempre superior a $k_B T$ (decae como T^{-3} hacia su valor no-nulo a temperatura 0).
 - Los dos resultados (clásico y cuántico) convergen para $k_B T \gg \hbar\omega$, i.e. cuando la energía térmica supera con creces la separación típica entre niveles.



- C_V depende de la temperatura, manteniéndose por debajo del valor clásico y tendiendo a éste cuando $k_B T \gg \hbar\omega$.



- Esto coincide globalmente con las observaciones experimentales, aunque hay todavía ciertos problemas teóricos que discutiremos más adelante. Así pues tomando θ_E como parámetro fenomenológico se pueden describir las observaciones experimentales:
 - Para muchos materiales, $\theta_E < 300$ K, de manera que se comportan según la ley de Dulong–Petit a temperatura ambiente.
 - Sin embargo, para otros materiales, $\theta_E \sim 1000$ K, por lo que muestran un C_V dependiente de T y sólo se alcanza el valor clásico a T muy alta.
- El modelo supuso el primer test de las ideas cuánticas fuera de la teoría de la radiación electromagnética.

- Este modelo deja claro cómo hay grados de libertad que no se excitan hasta que el sistema alcanza una temperatura característica, tal que kT sea comparable a separación entre los niveles correspondientes (como vimos anteriormente en rotaciones).
- A pesar de sus virtudes, el modelo no es aún cuantitativamente satisfactorio. En particular, experimentalmente se observa que C_V disminuye con T más lentamente de lo predicho por el modelo: mientras que la convergencia a 0 en el modelo de Einstein es exponencial, experimentalmente se encuentra una tendencia de tipo $\sim T^3$.

6.2. Modelo de Debye

- La solución no tardó en llegar. El modelo de osciladores cuánticos involucra $3N$ frecuencias características ω_i . Como primera aproximación, Einstein las supuso todas iguales, pero no hay razón de peso para ello.
- Suponiéndolas distintas, habría modos de baja frecuencia que podrían excitarse a bajas temperaturas, lo que produciría una disminución menos brusca de C_V cuando $T \rightarrow 0$.
- Cuando tenemos N osciladores cuánticos independientes de frecuencias diferentes, tenemos

$$Z_N(\beta) = \prod_{i=1}^N Z_i(\beta) = \prod_{i=1}^N \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)]} \quad \Rightarrow \quad A = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_i + kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}) \right].$$

La energía interna y el calor específico quedan

$$U = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \right] \quad \Rightarrow \quad C_V = k \sum_{i=1}^N \frac{(\beta\hbar\omega_i)^2 e^{\beta\hbar\omega_i}}{(e^{\beta\hbar\omega_i} - 1)^2} = k \sum_{i=1}^N \mathcal{E}(\beta\hbar\omega_i).$$

- La teoría de Debye asume un espectro continuo $g(\omega)$ de frecuencias con un límite superior ω_D , de modo que:

$$\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = 3N,$$

donde $g(\omega)d\omega$ representa el número de modos con frecuencia en el rango $(\omega, \omega + d\omega)$.

- En ausencia de otra información, Debye propone tomar para un medio cristalino general la **expresión de Rayleigh para la densidad de modos**,

$$g(\omega)d\omega = V \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega,$$

con V el volúmen del medio y c la velocidad de propagación de los modos correspondientes.

- Recordemos que la **dispersión de Rayleigh** (en su forma más conocida), es proporcional a $\lambda^{-4}d\lambda$ (que es por lo que la luz azul, de menor longitud de onda es la que más se dispersa, dando lugar al color del cielo). Cambiando variables $\lambda \propto c/\omega$ y usando que $|d\lambda| \propto (c/\omega^2)d\omega$ obtenemos el factor $(\omega^2/c^3)d\omega$ de arriba.
- Además hay que notar que un sólido permite **modos longitudinales y transversales**, éstos doblemente degenerados, de modo que se escribe

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \underbrace{V \left(\frac{\omega^2}{2\pi^2 c_L^3} + 2 \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_T^3} \right)}_{g(\omega)} = \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \frac{V \omega_D^3}{6\pi^2}$$

de donde, simplemente, invirtiendo:

$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1}.$$

- En definitiva, **Debye propone el espectro**

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \text{si } \omega \leq \omega_D \\ 0, & \text{si } \omega > \omega_D. \end{cases}$$

que es una **parábola truncada**.

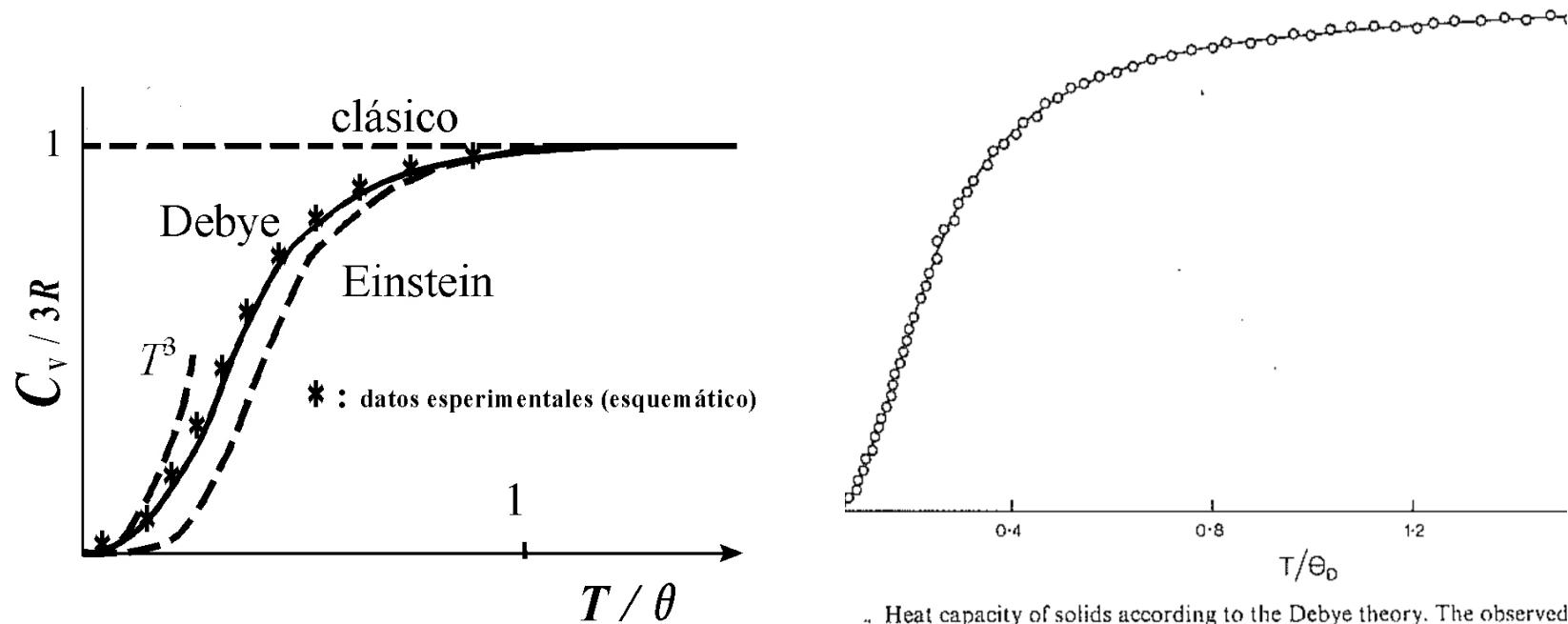
- Sustituyendo la suma sobre frecuencias por una integral y usando esta distribución obtenemos:

$$C_V = \frac{9Nk}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \mathcal{E}(\beta\hbar\omega) \equiv \frac{9Nk}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3Nk\mathcal{D}(x_0)$$

donde hemos definido $x_0 \equiv \beta\hbar\omega_D \equiv \theta_D/T$, siendo θ_D la temperatura de Debye, y donde se ha introducido la función de Debye

$$\mathcal{D}(x_0) \equiv \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = -\frac{3x_0}{e^{x_0} - 1} + \frac{12}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

- En general, con la corrección de Debye el acuerdo entre teoría y observaciones es excelente.



.. Heat capacity of solids according to the Debye theory. The observed capacity of copper is compared with the theory for a value of the characteristic temperature $\theta = 308^\circ\text{K}$.

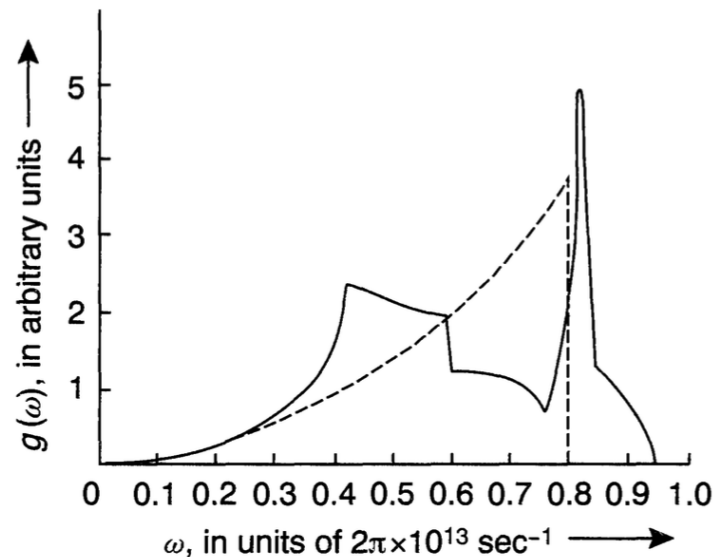
- Por ejemplo, en el caso del **cobre**, las expresiones pueden ajustarse a los datos para **determinar θ_D** , de donde obtenemos $\omega_D = \frac{\theta_D k_B}{\hbar}$. Este valor puede compararse con el que se sigue de

$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1}$$

midiendo las **constantes elásticas del material**. Esta comparación (hecha por Debye) es muy buena; por ejemplo:

	Pb	Ag	Zn	Cu	Al	ClNa	ClK
θ_D de C_V	88	215	308	345	398	308	233
θ_D de c_L, c_T	73	214	305	332	402	320	240

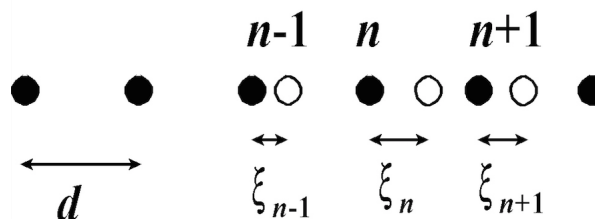
- Debido a su validez empírica, el modelo ha encontrado innumerables aplicaciones. Pero este éxito fenomenológico no debe ocultar una **dificultad básica, cualitativa del modelo**, que se pone en evidencia por ejemplo al analizar la cuantización de las ondas elásticas en **experimentos de dispersión inelástica de rayos X y de neutrones** por sólidos. Uno de estos experimentos mostró que $g(\omega)$ tiene realmente la forma:



- De aquí deducimos que **la propuesta de Debye sólo puede considerarse una representación *media* del espectro**, que dá buen resultado para predecir el comportamiento de **magnitudes “promediadas”**, como C_V , pero **no contiene detalles interesantes**: por ejemplo, los **dos máximos bien diferenciados** que se corresponden con los llamados **modos acústicos** (bajas frecuencias) y **modos ópticos** (mayores frecuencias), respectivamente.
- La dispersión inelástica de neutrones también muestra que **los fonones tienen dispersión**, esto es, **su velocidad c depende de λ** , un efecto que no puede explicar el modelo de Debye.
- De hecho, esto evidencia que **el modelo es deficiente puesto que menosprecia la naturaleza discreta del cristal**. Es más, resulta contradictorio a este respecto pues:
 - **Admite una descripción continua del cristal** consistente con la propagación de todo tipo de ondas, pero
 - **Exige un límite superior para las ω que implica una λ mínima** que resulta ser del orden de magnitud de las distancias interatómicas.
- Parece lógico que admitiendo que el cristal es discontinuo pueda aparecer nueva fenomenología.
- Todo lo anterior se tiene correctamente en cuenta en un **modelo propuesto por Born y von Karman** en 1912, que sin embargo permaneció en el olvido durante 20 años debido, sobre todo, al éxito y sencillez del modelo de Debye.

7. Modelo de Born – von Karman

- Para entender a nivel cualitativo el modelo de Born–von Karman, vamos a esbozar a modo ilustrativo el **caso más sencillo**: una **cadena uni-dimensional de átomos idénticos**, de **masa m** , puntuales, separados una **distancia d en equilibrio** (a esa distancia la fuerza neta sobre todos los átomos es nula).



- Supondremos que cuando los átomos están desplazados respecto a sus posiciones de equilibrio sufren **interacciones debido a sus vecinos próximos de tipo ley de Hook**, esto es, fuerzas proporcionales a los desplazamientos (**aproximación armónica**).
- Sean ξ_i las distancias de los átomos de sus posiciones de equilibrio. Así, el átomo n , al desplazarse, sufre la acción de sus 2 vecinos: esto resulta en fuerzas de signos contrarios proporcionales a los desplazamientos netos

$$+u (\xi_{n+1} - \xi_n - d), \quad -u (\xi_n - \xi_{n-1} - d), \quad u = \text{const}$$

y la **ecuación del movimiento** para este átomo es:

$$m\ddot{\xi}_n = u (\xi_{n+1} - \xi_n - d) - u (\xi_n - \xi_{n-1} - d) = u (\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n)$$

- Esto no es más que una **ecuación de onda discreta** (el término de la derecha no es más que el **laplaciano discretizado**). Sus soluciones tienen forma de **ondas planas** propagándose:

$$\xi_n(t) = e^{-i(\omega t - qnd)},$$

donde ω es la frecuencia, q es el vector de onda y $x_n \equiv nd$ es la posición de equilibrio del átomo n respecto del origen.

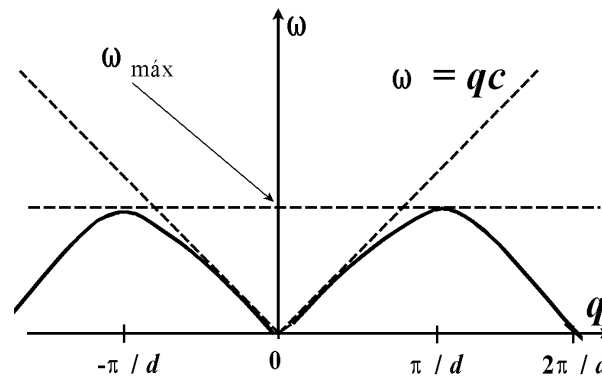
- Aplicando esta solución a la ecuación del movimiento, tenemos que

$$m\omega^2 = 2u(1 - \cos qd) .$$

Usando la relación trigonométrica $\cos(2x) = 1 - 2\sin^2(x)$ se sigue inmediatamente la **relación de dispersión**

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin \left(\frac{qd}{2} \right) \right|, \quad \omega_{\max}^2 = \frac{4u}{m}$$

que tiene la forma:



- **Contrasta con el caso (lineal) de los fotones:**

$$\omega = qc, \quad c = \text{const},$$

- Nótese que ambos casos coinciden para $qd \ll 1$, esto es, para λ s grandes comparadas con las distancias interatómicas, como esperábamos.

- También es importante notar que, dada la periodicidad de ω en q , el sistema tiene el mismo estado de vibración para el vector de onda q que para $q - 2\pi s/d$, con $s = \pm 1, \pm 2, \dots$. Puesto que la solución general del sistema de ecuaciones de N átomos sólo puede depender de $2N$ constantes del movimiento (N constantes complejas), se han de elegir N q 's que no estén relacionadas trivialmente. Generalmente, se toma

$$-\frac{\pi}{d} \leq q \leq \frac{\pi}{d},$$

que se conoce como **primera zona de Brillouin** (la **segunda zona de Brillouin** está formada por los siguientes dos medios periodos, uno a cada lado de $q = 0$, y así sucesivamente.)

- **La relación de dispersión $\omega = \omega(q)$ ha de influir en el calor específico.** En cualquier caso, la existencia de una ω_{\max} (λ mínima) con la que puede propagarse una onda en el cristal, hace que éste sólo transmita ondas $\omega \in [0, \omega_{\max}]$ y de esta forma **aparece de modo natural el corte arbitrario de Debye.**
- Para **átomos distintos** (i.e. moléculas diatómicas) se obtienen **dos tipos de fonones, llamados ópticos y acústicos**, y la distribución de frecuencias tiene **2 picos distintos**, como se observa experimentalmente.
- **No vamos a ver más detalles, pero usando el modelo de Born von Karman se obtienen muy buenos resultados para propiedades de sólidos diatómicos.**

8. Apéndice A: Descomposición en modos normales de vibración

- En este apéndice vamos a estudiar un **sólido cristalino monoatómico**, i.e. un sistema de N átomos iguales en una **red cristalina tridimensional**, lo que conlleva un total de $3N$ coordenadas (y otros tantos $3N$ momentos conjugados).
- Como ya hemos visto al principio de este capítulo, si $\{x_i, i = 1, 2, \dots, 3N\}$ son las posiciones instantáneas de los N átomos, y definimos $\xi_i = x_i - \bar{x}_i$ como el desplazamiento respecto a las **posiciones de equilibrio** \bar{x}_i de los átomos en la red cristalina, el **hamiltoniano del cristal monoatómico en aproximación armónica** (pequeñas vibraciones) se puede escribir como

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j, \quad \text{con } \alpha_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\{x_i\}=\{\bar{x}_i\}},$$

donde $p_i \equiv m\dot{\xi}_i$ es el momento conjugado al desplazamiento ξ_i , y $\Phi(\{x_i\})$ es la energía potencial del sistema para esas coordenadas.

- Podemos simplificar nuestras ecuaciones introduciendo la **notación de Dirac**. Para ellos definimos dos **vectores** $3N$ -dimensionales $|\xi\rangle = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N})^T$ y $|p\rangle = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})^T$, de manera que el hamiltoniano queda

$$H = \frac{1}{2m} \langle p|p\rangle + \frac{1}{2} \langle \xi|\hat{\alpha}|\xi\rangle,$$

donde hemos introducido la **matriz** $\hat{\alpha}$ con componentes α_{ij} . Nótese que esta matriz $3N \times 3N$ es **real, simétrica y definida positiva**, $\alpha_{ij} \geq 0 \forall i, j \in [1, 3N]$ (esto último debido a que el potencial $\Phi(\{x_i\})$ es mínimo en las posiciones de equilibrio $\{\bar{x}_i\}$).

- Las **ecuaciones del movimiento** de este sistema clásico son $\forall i \in [1, 3N]$

$$\dot{\xi}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial \xi_i} = -\sum_{j=1}^{3N} \alpha_{ij} \xi_j,$$

o equivalentemente $|\dot{\xi}\rangle = |p\rangle/m$, junto con $|\dot{p}\rangle = -\hat{\alpha}|\xi\rangle$. Combinando ambas ecuaciones llegamos a

$$m\ddot{\xi}_i = -\sum_{j=1}^{3N} \alpha_{ij} \xi_j,$$

i.e. un **conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas** para los desplazamientos ξ_i .

- Para resolver este problema, proponemos **soluciones de tipo onda plana**, i.e.

$$\xi_i(t) = A_i e^{-i\omega t} \quad \Rightarrow \quad |\xi\rangle = e^{-i\omega t} |A\rangle,$$

donde las amplitudes $\{A_i, i = 1, \dots, 3N\}$ son en general complejas y dependen de las condiciones iniciales, y las frecuencias ω son cantidades por determinar. Usando esta propuesta en las ecuaciones del movimiento, y teniendo en cuenta que $m\ddot{\xi}_i = -m\omega^2 \xi_i$, llegamos a un **problema del tipo $\hat{\alpha}|A\rangle = m\omega^2|A\rangle$** .

- Por tanto, las frecuencias ω_k solución del problema se obtienen a partir de los **autovalores de la matriz $\hat{\alpha}$** , que denotamos como **$m\omega_k^2$** , con $k \in [1, 3N]$, y los posibles vectores de amplitudes vienen dados por los **$3N$ autovectores $|\varphi^{(k)}\rangle$ de $\hat{\alpha}$** (cada uno de ellos $3N$ -dimensional), i.e.

$$\hat{\alpha}|\varphi^{(k)}\rangle = m\omega_k^2|\varphi^{(k)}\rangle, \quad k \in [1, 3N]$$

- Los autovectores $|\varphi^{(k)}\rangle$ forman una **base completa**, y se pueden elegir **ortonormales entre sí**, de manera que

$$\langle \varphi^{(n)} | \varphi^{(m)} \rangle = \delta_{nm} \quad \forall n, m \in [1, 3N]$$

- La **solución general** para los desplazamientos (vibraciones) de la red en aproximación armónica se puede escribir como una **superposición lineal de las autosoluciones** anteriores, i.e.

$$|\xi(t)\rangle = \sum_{k=1}^{3N} q_k e^{-i\omega_k t} |\varphi^{(k)}\rangle = \sum_{k=1}^{3N} q_k(t) |\varphi^{(k)}\rangle,$$

donde hemos definido $q_k(t) \equiv q_k e^{-i\omega_k t}$. Las $3N$ constantes $q_k = q_k(0)$ vienen dadas por las condiciones iniciales, i.e. por la solución del conjunto de $3N$ ecuaciones lineales $|\xi(0)\rangle = \sum_{k=1}^{3N} q_k(0) |\varphi^{(k)}\rangle$.

- Las **variables colectivas** $q_k(t)$ se conocen con el nombre de **modos normales del cristal**. Si consideramos estos modos normales como **coordenadas generalizadas** $q_k(t)$, y definimos sus **momentos conjugados generalizados** $\pi_k(t) \equiv m\dot{q}_k(t)$, tenemos que

$$|\xi(t)\rangle = \sum_{k=1}^{3N} q_k(t) |\varphi^{(k)}\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \varphi^{(n)} | \xi(t) \rangle = q_n(t)$$

$$|p(t)\rangle = \sum_{k=1}^{3N} \pi_k(t) |\varphi^{(k)}\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \varphi^{(n)} | p(t) \rangle = \pi_n(t)$$

donde hemos tenido en cuenta las propiedades de ortonormalidad de los autovectores $|\varphi^{(n)}\rangle$.

- Usando ahora la **descomposición espectral de la identidad** $\hat{I} = \sum_{k=1}^{3N} |\varphi^{(k)}\rangle \langle \varphi^{(k)}|$ en la **parte cinética y potencial del hamiltoniano**, obtenemos

$$\langle p|p\rangle = \sum_{k=1}^{3N} \langle p|\varphi^{(k)}\rangle \langle \varphi^{(k)}|p\rangle = \sum_{k=1}^{3N} \pi_k^2,$$

$$\langle \xi|\hat{\alpha}|\xi\rangle = \sum_{k=1}^{3N} \langle \xi|\hat{\alpha}|\varphi^{(k)}\rangle \langle \varphi^{(k)}|\xi\rangle = m \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 q_k^2,$$

donde hemos omitido la dependencia en el tiempo ya que este resultado es válido $\forall t$.

- De esta forma, la transformación (canónica) a modos normales resulta en un hamiltoniano H que no tiene términos cruzados, i.e.

$$H = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\pi_k^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_k^2 q_k^2 \right),$$

donde las frecuencias características de los modos normales del sistema quedan determinadas por las componentes α_{ij} , esto es, por la naturaleza de la energía potencial $\Phi(\{x_i\})$.

- Hemos demostrado por tanto que las vibraciones del sólido alrededor y por encima del valor Φ_0 de equilibrio pueden estudiarse como el resultado de un gas ideal de $3N$ osciladores unidimensionales sin interacción, de frecuencias ω_k determinadas por naturaleza de las interacciones atómicas.