

Energía total del sistema y calor específico

Hamiltoniano del sistema (RB)

$$H = \sum_{\bar{R}} \frac{\bar{P}(\bar{R})^2}{2M} + U \quad \bar{P}(\bar{R}): \text{Momento del núcleo con posición de equilibrio } \bar{R} \text{ y masa } M$$

$$U = U_{eq} + U_a$$

Solución clásica

Promediamos sobre todas las posibles configuraciones de los núcleos en el cristal. Cada una de ellas con un peso proporcional a $e^{-\beta E}$, con E la energía de la configuración ($\beta = 1/k_B T$).

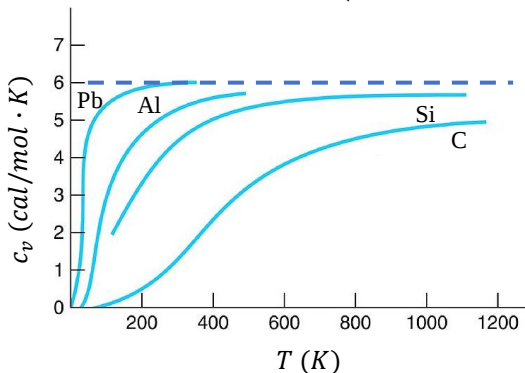
Densidad de energía $\rightarrow u = \frac{1}{V} \frac{\int E e^{-\beta E} d\Gamma}{\int e^{-\beta E} d\Gamma}$; $d\Gamma = \prod_{\bar{R}} d\bar{u}(\bar{R}) d\bar{P}(\bar{R})$ (Elemento de volumen en el espacio de fases)

Resolviendo $\rightarrow u = \frac{U_{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T = u_{eq} + 3nk_B T \rightarrow \boxed{c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B}$ (Cada ion de la red contribuye con $3k_B$)

Ley de Dulong y Petit

Calor específico (modelo clásico debido a vibraciones de la red)

En un sólido monoatómico (en donde se tienen 6.02×10^{23} átomos por mol) $\rightarrow c_{v(molar)} = 6.0 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K}$



Se observa que la Ley de Dulong y Petit se cumple mejor a alta T .

Esto resulta sorprendente, dado que se espera que sea a baja T en donde la aproximación armónica sea válida.

Sin embargo, cuando T se aproxima a 0 K, el resultado experimental de c_v se acerca a 0 como $c_v \propto T^3$, mientras que la teoría establece un valor constante a toda T .

Para describir correctamente el problema necesitamos hacer un tratamiento cuántico.

Modelo cuántico

De igual forma al caso clásico, promediamos sobre todos los estados posibles del cristal, asignándoles un peso proporcional a $e^{-E/k_B T}$, con E la energía del estado derivada resolviendo la ecuación de Schrödinger.

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow \text{Para determinar } E_i \text{ resolvemos cuánticamente el hamiltoniano armónico (dejamos de lado la energía de equilibrio).}$$

$\rightarrow$ El resultado para un cristal armónico de N núcleos en 3D equivale al de $3N$ osciladores armónicos independientes, cuyas frecuencias son las de los $3N$ modos normales clásicos.

$\rightarrow$ Cada modo normal de frecuencia $\omega_s(\bar{k})$ contribuye a la energía total con: $\left(n_{\bar{k}s} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\bar{k})$
 $n_{\bar{k}s} = 0, 1, 2, \dots$ es el número de excitación del modo normal

Equivalentemente, $n_{\bar{k}s}$ es el número de “fonones” de tipo s con vector de onda $\bar{k}$ presente en el cristal.

$$\rightarrow \boxed{E} = \sum_{\bar{k}s} \left(n_{\bar{k}s} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\bar{k})$$

Energía para un estado genérico del cristal

Un fonón es un cuanto de energía de vibración. De igual manera que ondas electromagnéticas “están hechas” de fotones, ondas elásticas “están hechas” de fonones.

Tratamiento cuántico

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{V} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) \right] = -\frac{\partial f}{\partial \beta}$$

$$f = \frac{1}{V} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) = \frac{1}{V} \ln \left[\prod_{\vec{k}s} \left(e^{-\beta \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}} + e^{-\beta \frac{3\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}} + e^{-\beta \frac{5\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}} + \dots \right) \right] = \frac{1}{V} \ln \left(\prod_{\vec{k}s} \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}} \right)$$

Serie convergente

$e^{-\beta E}$ aparece una sola vez para cada energía de la forma $E = \sum_{\vec{k}s} \left(n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$

$$\rightarrow f = -\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \ln \left(e^{\beta \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}} - e^{-\beta \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}} \right) \rightarrow u = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \left(\frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2} + e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2} - e^{-\beta \hbar \omega_s(\vec{k})/2}} \right) \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}$$

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \left(\frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} + 1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \right) \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

$n_s(\vec{k})$ es el número medio de excitación del modo normal $\vec{k}s$, o el número medio de fonones de tipo $\vec{k}s$.

Calor específico de la red (modelo cuántico)

Energía interna total del sistema $\rightarrow u = u_{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) = u_{eq} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2}}_{\text{Energía de punto cero}} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1}}_{\rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0}$

$$\rightarrow c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1}$$

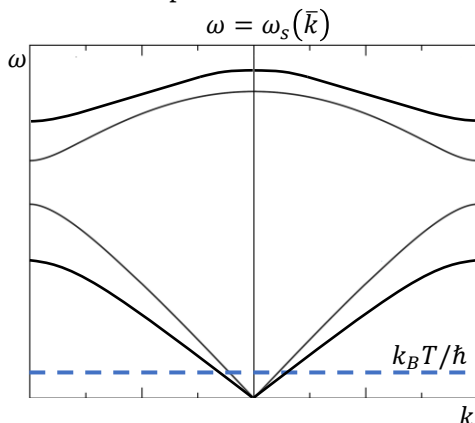
Para tamaños macroscópicos la discretización del $\vec{k}$ se acerca al continuo y reemplazamos la suma por una integral.

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3, m_i \in \mathbb{Z}, \vec{b}_i: \text{VP de la RR.} \rightarrow \Delta \vec{k} = \frac{v_{RR}}{N_1 N_2 N_3} \text{ (Volumen por } \vec{k} \text{ permitido)}$$

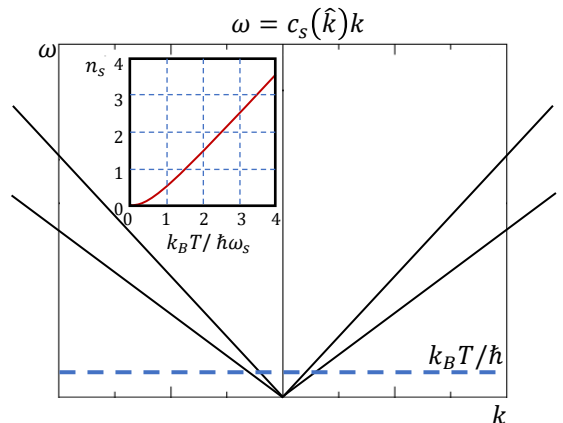
$$v_{RR} = \frac{(2\pi)^3}{v_{RD}} \rightarrow \Delta \vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{N_1 N_2 N_3 v_{RD}} = \frac{(2\pi)^3}{V} \rightarrow c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

$$T \rightarrow \infty: c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} k_B T d\vec{k} = \frac{k_B}{8\pi^3} \frac{8\pi^3}{V} \underbrace{3NP}_{\substack{\text{N}^\circ \text{ total de iones} \\ \text{dimensiones}}} = \frac{3NPk_B}{V} \rightarrow \text{¡Dulong y Petit!}$$

$T \rightarrow 0$: Modos con $\hbar \omega_s(\vec{k}) \gg k_B T$ contribuirán despreciablemente, y podemos realizar una aproximación para simplificar el cálculo.



Lo aproximamos por



Ignoramos las RO y consideramos a las RA como lineales, e integramos hasta el infinito. Podemos hacer esto porque contribuciones apreciables a la integral ocurren solo en zonas cercanas a $\vec{k} = \vec{0}$.

Tratamiento cuántico

$$c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1} d\bar{k} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{Todo el espacio } k} \frac{\hbar c_s(\hat{k})k}{e^{\beta \hbar c_s(\hat{k})k} - 1} d\bar{k} \rightarrow \begin{cases} x = \beta \hbar c_s(\hat{k})k \\ dx = \beta \hbar c_s(\hat{k}) dk \end{cases}$$

$$d\bar{k} = \underbrace{k^2 dk}_{\frac{x^2 dx}{\beta^3 \hbar^3 c_s^3(\hat{k})}} d\Omega \rightarrow c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\hbar^3 \beta^4} \sum_s \int \frac{d\Omega}{c_s^3(\hat{k})} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3}{2\pi^2 \hbar^3} \underbrace{\left(\frac{1}{c^3} \right)}_{\frac{1}{\pi^4/15}} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \frac{\partial}{\partial T} (k_B T)^4$$

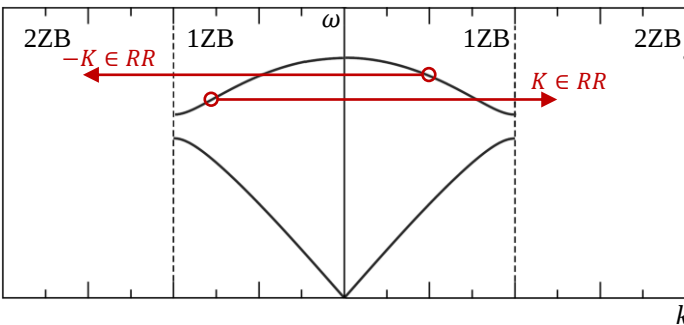
Promedio de la inversa del cubo de la velocidad de fase de longitud de onda larga para las 3 RA

$$\rightarrow c_v = \frac{\pi^2}{10 \hbar^3 c^3} \frac{\partial}{\partial T} (k_B T)^4 = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \rightarrow \text{¡Coincide con lo observado experimentalmente!}$$

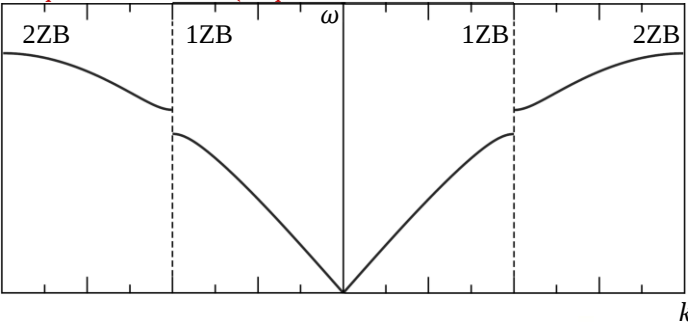
Calor específico de la red: Modelo de Debye

Reemplazamos a todas las ramas vibracionales por 3 ramas (3D) con la misma relación de dispersión: $\omega = ck$.

Esquema extendido (Esquema reducido si solo usamos la 1ZB)



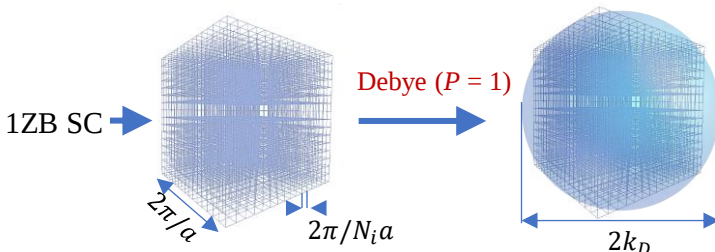
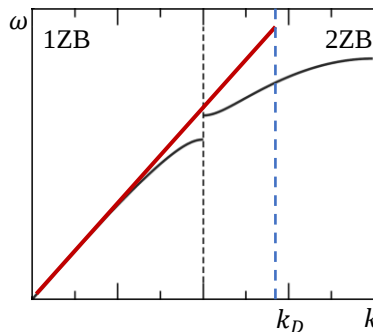
Esquema extendido (Esquema reducido si solo usamos la 1ZB)



Recordar que sin aproximar tenemos: 3P ramas [3 RA y 3(P-1) RO], N k diferentes (contenidos en la 1ZB), 3NP modos normales.

En el modelo de Debye se consideran 3 ramas (todas con $\omega = ck$), NP k diferentes (contenidos en una esfera de radio k_D), 3NP modos normales.

La integral sobre la 1ZB se reemplaza por una integral sobre una esfera de radio k_D que contenga NP vectores de onda permitidos.



De forma general

Volumen por $\bar{k}$ permitido: $(2\pi)^3/V$

$$\rightarrow NP \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{4}{3} \pi k_D^3 \rightarrow \boxed{n = \frac{k_D^3}{6\pi^2 P}}$$

$$c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1} d\bar{k} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_{\text{Esfera Debye}} \frac{3\hbar ck}{e^{\beta \hbar ck} - 1} d\bar{k} = \frac{4\pi}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{3\hbar ck^3}{e^{\beta \hbar ck} - 1} dk$$

$$= \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{k^3}{e^{\beta \hbar ck} - 1} dk = \boxed{\frac{3(\hbar c)^2}{2\pi^2} \frac{k_B}{(k_B T)^2} \int_0^{k_D} \frac{e^{\hbar ck/k_B T} k^4}{(e^{\hbar ck/k_B T} - 1)^2} dk}$$

Tratamiento cuántico y densidad de estado de fonones

Algunas definiciones: Frecuencia de Debye: $\omega_D = k_D c$; Temperatura de Debye: $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar k_D c$

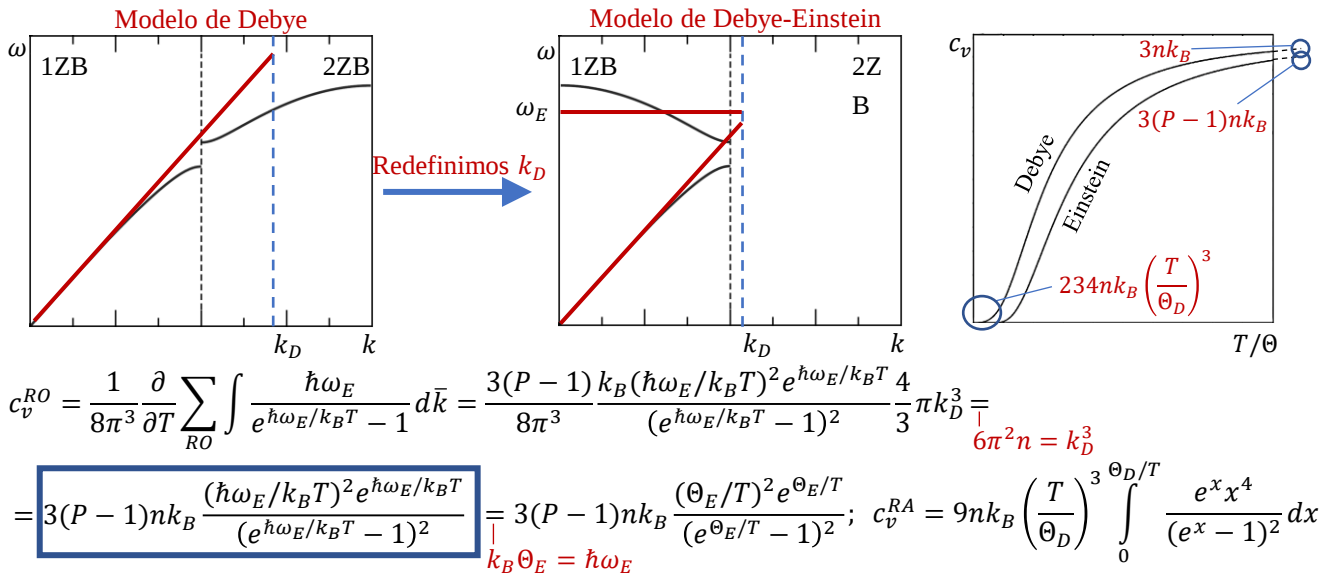
→ k_D es una medida del interespaciamiento atómico, ω_D de la máxima frecuencia fonónica, y Θ_D de la temperatura por encima de la cual todos los modos comienzan a ser excitados.

$$c_v = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^3}{(\hbar c)^3} \int_0^{\hbar k_D / k_B T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^3 k_D^3}{(k_B \Theta_D)^3} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx = 9n P k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D / T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

$x = \hbar c k / k_B T$ $k_B \Theta_D = \hbar k_D c$ $6\pi^2 n P = k_D^3$

Calor específico de la red: Modelo de Einstein

En lugar de describir a las RO con los valores más altos de k del modelo de Debye, utilizamos la aproximación de Einstein, asignando frecuencias constantes ω_E independientes de k para cada RO.



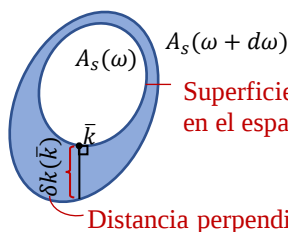
Densidad de modos normales (densidad de estados de fonones)

Queremos encontrar $g(\omega)$, definida tal que $g(\omega)d\omega$ es el número total de modos con frecuencias entre ω y $\omega + d\omega$, por unidad de volumen del cristal.

$$\frac{1}{V} \sum_{ks} Q(\omega_s(\bar{k})) = \sum_s \int Q(\omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = \int Q(\omega) g(\omega) d\omega \rightarrow g(\omega) = \sum_s \int \delta(\omega - \omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$$

Formulación alternativa

$$g_s(\omega) d\omega = \left(\frac{1}{V} \right) \times (\text{N}^\circ \text{ de } \bar{k} \text{ permitidos en la rama } s \text{ entre } \omega \text{ y } \omega + d\omega) = \int \left\{ \begin{array}{l} 1, \omega \leq \omega_s(\bar{k}) \leq \omega + d\omega \\ 0, \text{ en cualquier otro caso} \end{array} \right\} \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$$



$$\rightarrow g_s(\omega) d\omega = \int_{A_s(\omega)} \delta k(\bar{k}) \frac{dA}{(2\pi)^3}$$

$\nabla \omega_s(\bar{k})$ es normal a $A_s(\omega)$, y su magnitud es la tasa de cambio de $\omega_s(\bar{k})$ en esa dirección.

$$\rightarrow d\omega = |\nabla \omega_s(\bar{k})| \delta k(\bar{k})$$

$$\rightarrow g_s(\omega) = \int_{A_s(\omega)} \frac{1}{|\nabla \omega_s(\bar{k})|} \frac{dA}{(2\pi)^3}$$

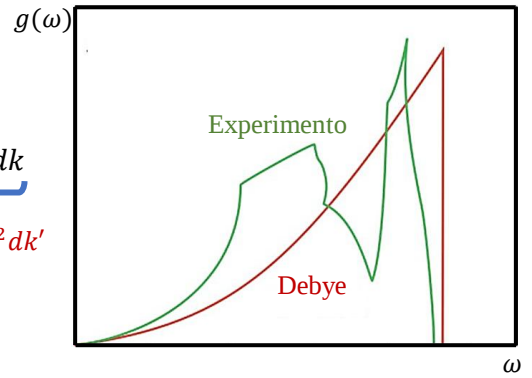
Densidad de estados de fonones

Densidad de estados en el modelo de Debye

$$g(\omega) = \sum_s \int \delta(\omega - \omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$$

$$g_D(\omega) = 3 \int_{k < k_D} \delta(\omega - ck) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = \frac{3}{2\pi^2} \int_{k < k_D} \underbrace{\delta(\omega - \overset{k'}{\cancel{ck}}) k^2 dk}_{\frac{1}{c^3} \delta(\omega - k') k'^2 dk'}$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}$$



Densidad de estados en el modelo de Einstein

Para una RO con el modelo de Einstein $\rightarrow g_E(\omega) = \int_{\text{zona}} \delta(\omega - \omega_E) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = n \delta(\omega - \omega_E)$