

# Mec. Estadística 2022      Clase 17

## Fonones en sólidos (Kittel y Kroemer Cap. 4, Reif Cap. 10)

Volvemos al problema de la capacidad calorífica de sólidos. Pensamos el sólido como una colección  $N$  de átomos (o iones) que tiene cada uno su posición de equilibrio mecánico  $q_{0i}$  tal que se minimiza a la energía potencial del sólido.

Supongamos que la energía es bien debajo de la de fusión, y entonces los átomos solo vibran un poco entorno a estas posiciones de equilibrio mecánico. Entonces

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V \quad \text{con} \quad V = V_0 + \sum_{i,j} A_{ij} \Delta q_i \Delta q_j \quad \text{donde} \quad \Delta q_i = q_i - q_{0i} .$$

Se puede diagonalizar a este Hamiltoniano, cambiando a nuevas coordenadas llamados *modos normales* y sus momentos conjugados, convirtiéndolo en la suma de Hamiltonianos de  $3N$  osciladores armónicos:

Definimos  $r_i = \Delta q_i \sqrt{m_i}$  y su momento conjugado  $\pi_i = p_i / \sqrt{m_i}$ . El Hamiltoniano es entonces  $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\pi_i^2}{2} + V_0 + \sum_{i,j} \frac{A_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} r_i r_j$ .

La matriz  $\frac{A_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$  es real y simétrico. Así se diagonaliza mediante una

transformación ortogonal – rotaciones y reflexiones:  $\sum_{i,j} \frac{A_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} r_i r_j = \sum_k \alpha_k \xi_k^2$

, siendo  $\xi_k = \sum_j R_{kj} r_j$  con  $RR^T = 1$ . Los momentos conjugados de los  $\xi_k$ ,  $w_k = \sum_j R_{kj} \pi_j$ , diagonalizan el termino cinético. El Hamiltoniano total queda como

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{w_i^2}{2} + V_0 + \sum_k \alpha_k \xi_k^2 .$$

Según equipartición la energía total debe ser  $3Nk_B T$ , y entonces la capacidad calorífica debe ser  $C = 3Nk_B$  en concordancia con la Ley de Dulong y Petit.

En temperatura ambiente esto funciona bien para muchos materiales, pero no todos. por ejemplo, tiene solo 0,24 veces el valor esperado según la Ley de Dulong y Petit.

En temperaturas bajas todos los sólidos tienen capacidades caloríficas bastante debajo de  $3Nk_B$ .

Ya vimos que osciladores armónicos cuánticos no obedecen equipartición a temperaturas bajas. Su capacidad calorífica es

$$C = k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

## DIBUJO

Con  $\theta_E = \hbar \omega / k_B$  la “temperatura de Einstein”, donde  $\omega$  es la frecuencia angular del oscilador.

Einstein hizo un modelo un tanto tosco reemplazando a los  $3N$  modos normales con  $3N$  osciladores armónicos cuánticos, *todos de la misma frecuencia  $\omega_E$* , y encontró que podía reproducir a los datos experimentales relativamente bien si ajustaba el parámetro  $\omega_E$  para cada material. Pero el modelo fallaba a temperatura baja donde predice  $C \sim k_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$ , que implica que  $C$ , y todos sus derivadas, son 0 en  $T=0$ . Lo que se observa, en cambio, es que  $C$  es proporcional a  $T^3$  cerca de  $T=0$  para aislantes y  $C \sim \alpha T^3 + \gamma T$  para conductores. De hecho hay mas tipos de contribuciones a la capacidad calorífica, cada uno con su característica dependencia de la temperatura. Pero hay un termino que va como  $T^3$ , y vamos a ver que se puede explicar como la contribución de vibraciones de la red cristalina, si calculamos un poco mas cuidadosamente que en el modelo de Einstein.

### Modelo de Debye (1912)

En el modelo de Debye cada modo normal clásico es reemplazado por un oscilador armónico cuántico con la frecuencia del modo.

Es muy parecido a radiación EM en una cavidad resonante, pero en lugar de ondas estacionarias de luz hay ondas estacionarios de sonido (de hecho, ondas mecánicas, que incluyen ondas transversales). Las excitaciones de los osciladores mecánicas se llaman “fonones” en lugar de fotones.

En general es muy difícil calcular todos los modos normales de un solido. No es un problema de mecánica clásica, ya que la energía potencial de la red cristalina de núcleos tiene que incorporar el efecto de los electrones, y estos hay que tratar cuánticamente.

Debye obtuvo un modelo aproximado razonando de la siguiente forma:

1. Para  $T$  muy bajo los modos de frecuencia alta están congeladas y solo ondas mucho mas largas que el espaciado de la red cristalina contribuyen a la capacidad calorífica.  
Para estas longitudes de onda se puede calcular a las frecuencias de los modos normales modelando al sólido como un continuo homogeno caracterizado por su densidad y unos pocos módulos elásticos, que se pueden medir. Toda la complicada física microscópica entra solo a través de estos parámetros.  
Nota que el numero de modos que contribuyen en este limite es mucho menor que el total de  $3N$ , ya que (como confirmaremos pronto) los modos normales de mas alta frecuencia tienen longitudes de ondas comparables al espaciado de la red.

2. Para  $T$  alto, tal que  $\hbar \omega \ll k_B T$  para todos los modos, aplica la equipartición y entonces la Ley de Dulong y Petit:  $C = 3N k_B$ .

Solo importa el número de modos, no sus frecuencias. Entonces podemos usar a las los primeros  $3N$  modos del modelo de sólido homogéneo como nuestros modos también en este límite.

Entonces el modelo consiste en usar siempre los  $3N$  modos de frecuencias mas bajas del modelo homogéneo sólido, tratando cada uno como un oscilador armónico cuántico.

Por lo dicho esto debería funcionar bien para temperaturas altas y bajas, y para temperaturas intermedias es una interpolación.

En el sólido continuo y homogéneo los modos son ondas estacionarios similares a los de radiación en una cavidad resonante, o a las funciones de ondas de estados estacionarios de una partícula en una recipiente.

Sus frecuencias están determinadas por la velocidad de las ondas viajeras que los componen.

Nosotros vamos a tratar el caso sencillo en que la velocidad  $c_s$  de todas las ondas mecánicas es igual, esta siendo entonces el único parámetro que depende del material del sólido que aparece en el modelo.

Realmente ondas longitudinales viajan a una velocidad distinta que las transversales, generalmente mas rápido.

En sólidos anisotropías la velocidad puede depender de la dirección de propagación y tener una dependencia mas complicada de polarización.

En todos casos la velocidad de propagación suele depender de la longitud de onda. Pero en el modelo se usa una misma velocidad  $c_s$  para todas longitudes de onda.

## Los modos

Supongamos que el sólido es un cubo de lado  $L$  con los bordes libres (esta flotando libre en el espacio, o al menos las fuerzas externas sobre las superficies son despreciables). Entonces el desplazamiento,  $\mathbf{u}(\mathbf{r}_e) \equiv \mathbf{r}(\mathbf{r}_e) - \mathbf{r}_e$ , del punto en el material que esta en la posición  $\mathbf{r}_e$  en equilibrio mecánico es

$$\mathbf{u}(x, y, z) = \mathbf{u}_0 \cos(n_x \pi \frac{x}{L}) \cos(n_y \pi \frac{y}{L}) \cos(n_z \pi \frac{z}{L}) \quad ,$$

con  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  enteros no-negativos, y no todos 0.

Esto es una suma de 8 ondas planas monocromáticas con  $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \underbrace{[\pm n_x, \pm n_y, \pm n_z]}_{\text{signos independientes}}$ .

Los modos oscilan con frecuencia (angular)  $\omega = c_s \|\mathbf{k}\| = c_s \frac{\pi}{L} \|\mathbf{n}\|$

En completa analogía de lo que vimos cuando contamos modos del campo EM en una cavidad cúbica, y cuando contamos estados estacionarios de una partícula cuántica en

una caja cúbica, vemos que el numero de modos con frecuencia menor a  $\omega$  es el numero en el octante positivo de la esfera  $\|\mathbf{n}\| < R = \frac{\omega L}{\pi c_s}$  es

$$N(\omega) \sim 3 \times \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{\pi}{2} R^3 = \frac{\omega^3 V}{2\pi^2 c_s^3},$$

DIBUJO

para  $R \gg 1$ , es decir  $\omega$  bien encima la del modo fundamental.  $V=L^3$  es el volumen del sólido.

El factor 3 viene del hecho que hay 3 polarizaciones linealmente independientes.

### Corte en frecuencia $\omega_D$

Los modos en el modelo son todos los modos del solido continuo y homogeno hasta una frecuencia  $\omega_D$ , la frecuencia de Debye, tal que

$$N(\omega_D) = \frac{\omega_D^3 V}{2\pi^2 c_s^3}.$$

Entonces  $\omega_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3} c_s$ .

Nota que longitud de ondas que corresponde a la frecuencia máxima  $\omega_D$  es

$$\lambda_D = 2\pi c_s / \omega_D = \frac{2\pi}{(6\pi^2)^{1/3}} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = 1,61 a.$$

con  $a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$  el espaciado medio de la red cristalina.

### Densidad de modos

Para  $\omega < \omega_D$  el numero de modos de frecuencia entre  $\omega - d\omega$  y  $\omega$  es

$$dN = V \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_s^3} d\omega$$

Nota que la densidad de modos en la linea de frecuencias  $\frac{dN}{d\omega}$  es proporcional a  $\omega^{d-1}$ , donde  $d$  es la dimensionalidad del espacio. Si estuviéramos tratando un cristal bidimensional, como una hoja de grafeno, entonces la potencia sería 1. En grafito, que consiste de muchas capas de grafeno débilmente unidos se observa también efectos por la bidimensionalidad de las capas.

La densidad de modos a menudo se llama “densidad de estados”, por su analogía con la densidad de estados estacionarios de una sola partícula. Pero en el caso del solido no es la densidad de estados del sistema, pero de modos.

En Reif p. 410 hay una grafica que muestra la real densidad de modos en frecuencia,  $\frac{dN}{d\omega}$ , para un bloque de aluminio en 300 K, y también  $\frac{dN}{d\omega}$  para los primeros 3N modos sel modelo continuo y homogeno del mismo bloque.

DIBUJO

### Energía

El valor esperado de la energía de cada modo, siendo un oscilador armónico, es  $\frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$ .

De esto podemos calcular la densidad  $u$  de energía en vibraciones de la red cristalina.

$$u = \frac{E}{V} = \frac{1}{V} \int_0^{3N} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} dN = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\hbar}{c_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

Poniendo  $x = \beta \hbar \omega$  y  $\theta_D = \hbar \omega_D / k_B$  tenemos

$$u = \frac{3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

$\theta_D$  se llama la *temperatura de Debye*, y juega un rol en este modelo análoga a la que juega la temperatura de Einstein en el modelo de Einstein, en el sentido que indica las temperaturas en que empieza a fallar la equipartición. Para cobre es 343 K y toma valores entre 90 K y 2230 K para distintos materiales.

Ya hemos visto al integrando en la teoría de radiación de cuerpo negro, y también al integral, pero sin el limite superior  $\theta_D/T$  del dominio de integración.

DIBUJO del integrando con max en 2,82

### Temperatura baja

Si  $T \lesssim \frac{1}{10} \theta_D$  entonces se puede poner el limite de integración en  $\infty$  sin cambiar sensiblemente el resultado. En este caso

$$u = \frac{3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{10} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s)^3} = \frac{3}{5} \pi^4 \frac{N}{V} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 k_B T$$

Entonces la capacidad calorífica por unidad de volumen es

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{N}{V} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 k_B$$

y por partícula es  $c = \frac{12}{5} \pi^4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 k_B$ . (Recuerda que equipartición dice  $c = 3k_B$ .)

Esta es la ley de  $T^3$  de Debye que aplica en muy bajas temperaturas.

Nota

1. La ley  $T^3$  es esencialmente la derivada en  $T$  de la ley ( $T^4$ ) de Stefan-Boltzmann.
2. Si el sólido es  $d$  dimensional entonces  $c \propto T^d$ . También sólidos 3 dimensionales anisotrópicos como grafito se ve un exponente distinto en cierto rango de temperaturas.
3. El hecho que frecuencias de orden  $\omega > \omega_D$  y mayores no contribuyen sensiblemente al integral (extendido a  $\infty$ ) implica que las ondas que sí contribuyen tienen longitud bastante mayor que  $\lambda_D$ , y entonces bastante mayor que el espaciado de la red cristalina.

### Temperatura alta

Si  $T \gg \theta_D$  entonces en el integral  $\frac{\hbar \omega}{k_B T} < \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T} \ll 1$ .

La energía en cada modo es entonces  $\frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \simeq \frac{\hbar \omega}{\beta \hbar \omega} = k_B T$  - equipartición.

Esto implica que

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} dN = 3 N k_B T \quad \text{- la ley de Dulong y Petit.}$$

Realmente este límite funciona bastante bien para todo  $T > \theta_D$ .

DIBUJO Reif p. 416.

### Comparación con la realidad

La capacidad calorífica realmente es proporcional a  $T^3$  en bajas temperaturas para muchos sólidos. En otros hay un término  $T^3$ , que se atribuye a vibraciones de la red cristalina, y otras contribuciones de otros grados de libertad – como un término lineal en  $T$  debido a electrones de conducción.

Entonces en bajas temperaturas el modelo de Debye funciona muy bien si se ajusta  $\theta_D$  a los datos. Esto es también cierto en temperaturas intermedias y altas. Vea grafica para cobre en Reif p. 418

Si se calcula  $\theta_D$  a partir de la densidad y la velocidad de ondas, según  $\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} (6 \pi^2 N/V)^{1/3} c_s$ , entonces el modelo concuerda con los datos solo a menos de errores de orden 5%.

**Energía libre de Helmholtz para radiación en cavidad resonante, y para vibraciones de red cristalina.**

Se puede calcular mucho más que la capacidad calorífica en estos sistemas. Se puede calcular la energía libre de Helmholtz, y de ahí cualquier observable termodinámico, como por ejemplo la presión.

$$Z = \prod_{\text{modos}} Z_{\text{modo}} \quad , \quad Z_{\text{modo}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(n)}}$$

$$\ln Z = \sum_{\text{modos}} \ln Z_{\text{modo}} = - \sum_{\text{modos}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega(n)})$$

Terminamos el cálculo para ondas EM en una cavidad resonante:

Hay 2 modos por cada  $n$ . Entonces

$$\ln Z = -2 \sum_n \ln(1 - e^{-\beta \hbar c \pi |n| / L}) \simeq -\frac{2}{8} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar c \pi n / L}) 4 \pi n^2 dn \quad ,$$

la aproximación siendo muy exacta salvo para temperaturas muy bajas.

Sea  $x = \beta \hbar c \frac{\pi}{L} n$ . Entonces

$$\ln Z = -\pi \left( \frac{L k_B T}{\pi \hbar c} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx}_{= -\frac{\pi^4}{45}} = \frac{\pi^2}{45} V \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

La energía libre de Helmholtz es

$$F = -k_B T \ln Z = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}$$

La entropía es  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 4 k_B \frac{\pi^2}{45} V \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$ .

La presión es  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}$ .