



UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID

# 1.- DINÁMICA DE LA RED CRISTALINA

# 1. Dinámica de la red cristalina

- Potencial cristalino y ecuación de movimiento.
- Cadena lineal monoatómica y diatómica.
- Aproximación armónica.
- Cuantización de las vibraciones de la red.
- Relaciones de dispersión
- Dinámica en redes tridimensionales.

# Fallos en el modelo de red estática

- ❑ La teoría clásica de red estática sólo puede ser válida a  $T = 0\text{K}$ .
- ❑ No vale incluso por  $\Delta x \Delta p \geq \hbar$  movimiento del punto cero.
- ❑ Problemas para explicar propiedades del equilibrio:
  - ✓ Calor específico.
  - ✓ Energía de cohesión.
  - ✓ Dilatación térmica en aislantes.
- ❑ Problemas para explicar algunos fenómenos de transporte:
  - ✓ Conductividad. Mecanismos de dispersión.
  - ✓ Superconductividad.
  - ✓ Conductividad térmica.
  - ✓ Transmisión del sonido.
- ❑ Problemas para explicar interacción con la radiación (luz, rayos X, neutrones).

# Necesidad de una red dinámica

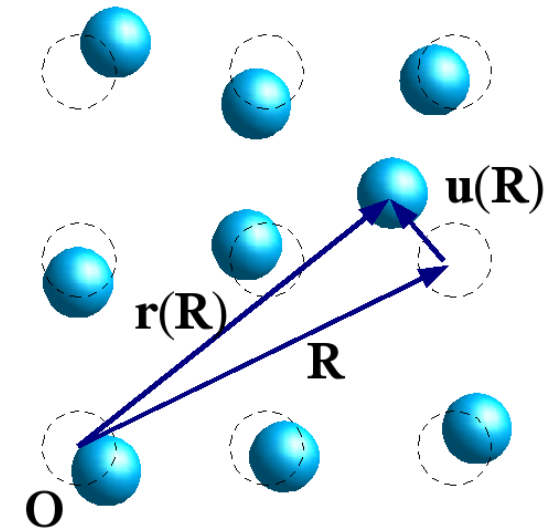
Las vibraciones de la red:

- ❑ Son esenciales para explicar cualquier propiedad de equilibrio que no esté dominada por una contribución muy importante de los electrones.
- ❑ Proporcionan un mecanismo de transporte de energía a través del sólido.
- ❑ Son una fuente de dispersión importante de los electrones y pueden afectar a la interacción entre ellos.
- ❑ Juegan un papel importante en la respuesta de un sólido a cualquier “sonda” que se acople con los iones, como luz visible, rayos X o neutrones.
- ❑ Dualidad onda partícula de vibraciones de la red si su energía es comparable a  $k_B T$ .

# Teoría clásica del cristal armónico

Los iones del cristal se mueven. Hipótesis:

- La posición de equilibrio de cada ión es su sitio en la red de Bravais.
- La desviación de los iones de sus posiciones de equilibrio es pequeña comparada con el espaciado interatómico.



- Suponemos que cada ión está en la vecindad de su posición de equilibrio  $R$ , y que la red de Bravais es un promedio de las configuraciones instantáneas.
- $r(R) = R_0 + u(R)$  es la posición de un átomo cuya posición media es  $R_0$ .
- La dinámica de la red vendrá dada por el Hamiltoniano clásico: energía cinética y energía potencial:

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

# Aproximación armónica

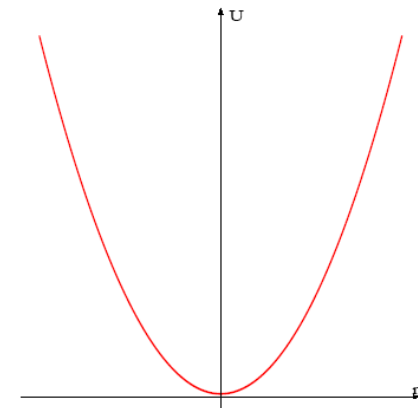
- El desarrollo en serie de Taylor de la energía potencial alrededor de la configuración de equilibrio:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + O(a^3)$$

- En el equilibrio, la fuerza total es cero y la energía potencial viene dada por:

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}}$$

- La forma para el potencial armónico es una parábola.



# Aproximación armónica.

## Calor específico clásico: Ley de Dulong - Petit.

- ❑ Teoría clásica, la densidad de energía térmica viene dada por el principio de equipartición de la energía.
- ❑ Para un cristal con  $N$  átomos en un volumen  $V$ , la densidad de energía térmica es:

$$u = u^{\text{eq}} + 3nk_B T, \quad (n = N/V)$$

- ❑ El calor específico es independiente de  $T$ :  $c_v = 3nk_B$

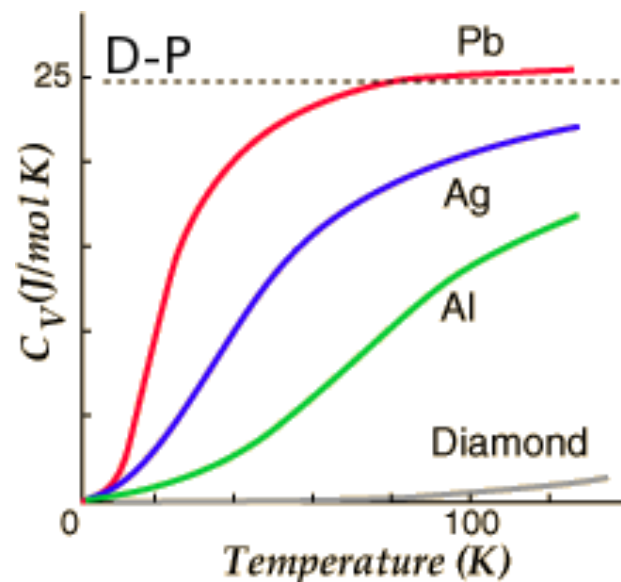
Ley de Dulong-Petit (1819): “El calor específico por ión es  $3k_B$  “

# Aproximación armónica.

## Calor específico clásico: Ley de Dulong - Petit.

Experimentalmente:

1. Para T Bajas,  $C_V$  decrece tendiendo a 0.
2. Incluso a T altas, parece que la tendencia de  $C_V$  no es exactamente el valor predicho por la ley de Dulong-Petit.





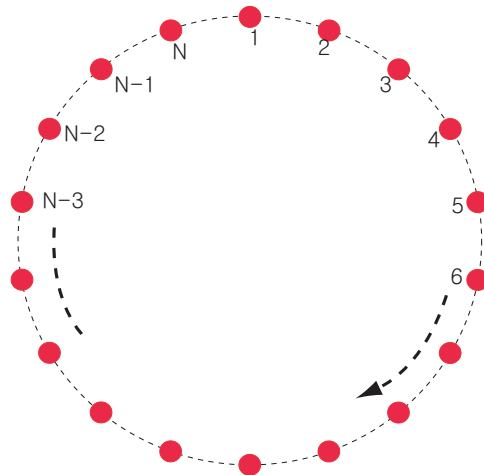
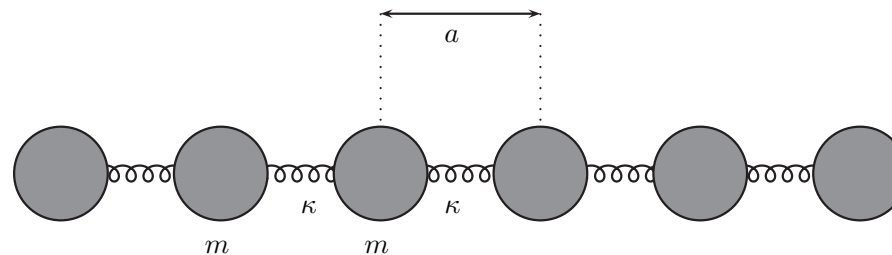
# Aproximación armónica.

## Calor específico clásico: Ley de Dulong - Petit.

- ❑ Para explicar el punto 1, es decir  $C_V$  a bajas temperaturas, hace falta una teoría cuántica.
- ❑ Punto 2 pudiera ser un fallo de aproximación armónica. Teoría clásica, la densidad de energía térmica viene dada por el principio de equipartición de la energía.
  - ✓ Resolvemos problema clásico: oscilador armónico – modos normales de vibración
  - ✓ Pasamos a modelo cuántico: fonones.

## Modos normales de una red de Bravais 1D

- Consideremos los iones de masa  $M$  separados una distancia  $a$  sólo interacciones con los vecinos más próximos.
- Es equivalente a masas conectadas por muelles de constante  $K$ :



$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u(na)}$$

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

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

Cond. Cont. Born - von  
Karman

## Modos normales de una red de Bravais 1D

- Buscamos soluciones de la forma:  $u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}$
- Las condiciones de contorno periódicas  $\Rightarrow$  con  $n$  entero,  $e^{ikNa} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi n}{a N}$
- $N$  soluciones con  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$

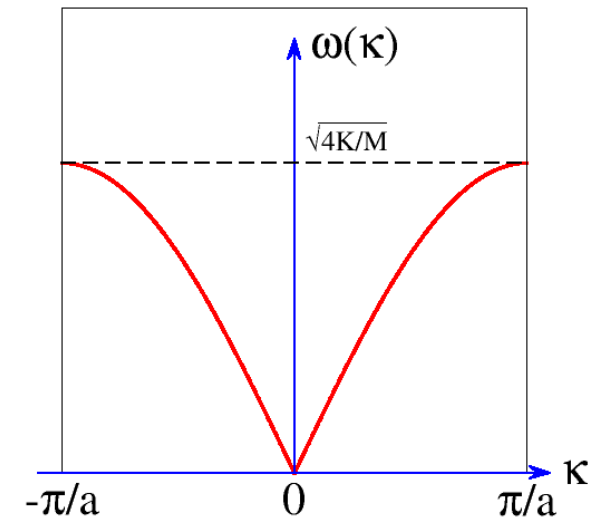
- La relación de dispersión que se obtiene es:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} |\sin(ka/2)|$$

- La velocidad de grupo y velocidad de fase difieren fuertemente en los bordes de zona de Brillouin.

$$v_{group} = d\omega/dk$$

$$v_{phase} = \omega/k$$

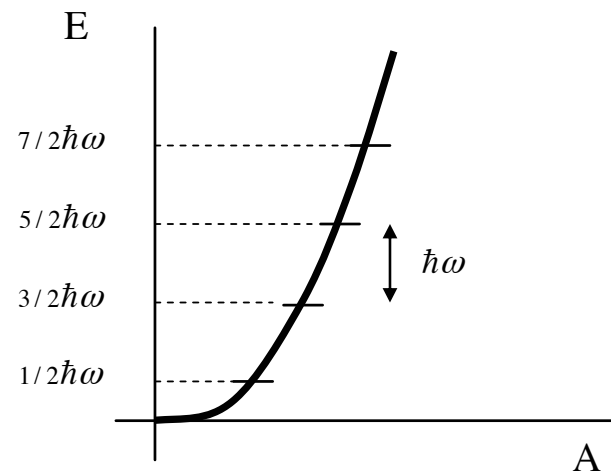


## Modos normales de una red de Bravais 1D

Realicemos ahora un salgo entre la física clásica y la física cuántica.

### CORRESPONDENCIA CUÁNTICA:

Si un sistema clásico armónico tiene un a modo de oscilación "normal" a una frecuencia  $\omega$ , el correspondiente sistema cuántico tendrá un eigenestado con una energía  $E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$

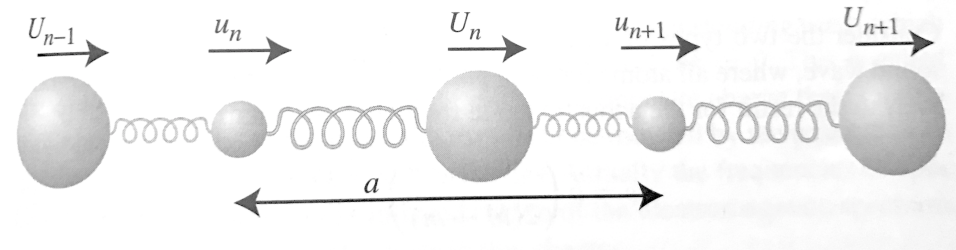


# Modos normales de una red de Bravais 1D con base doble

- El análisis es análogo al anterior

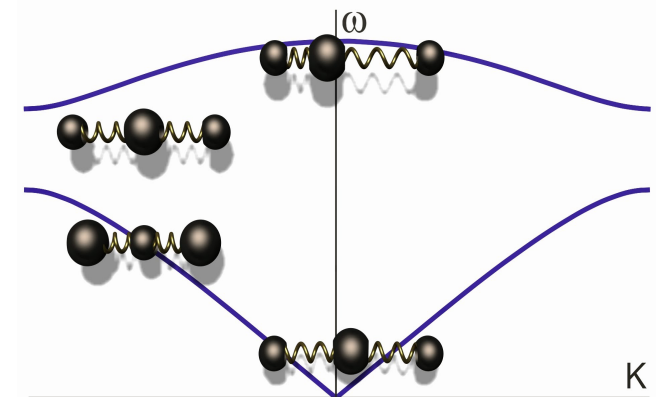
$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} = -C(2u_{n+1} - u_{n+2} - u_n)$$

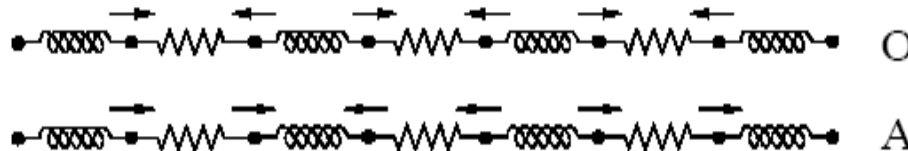


- Hay 2 soluciones por cada vector de onda  $k$

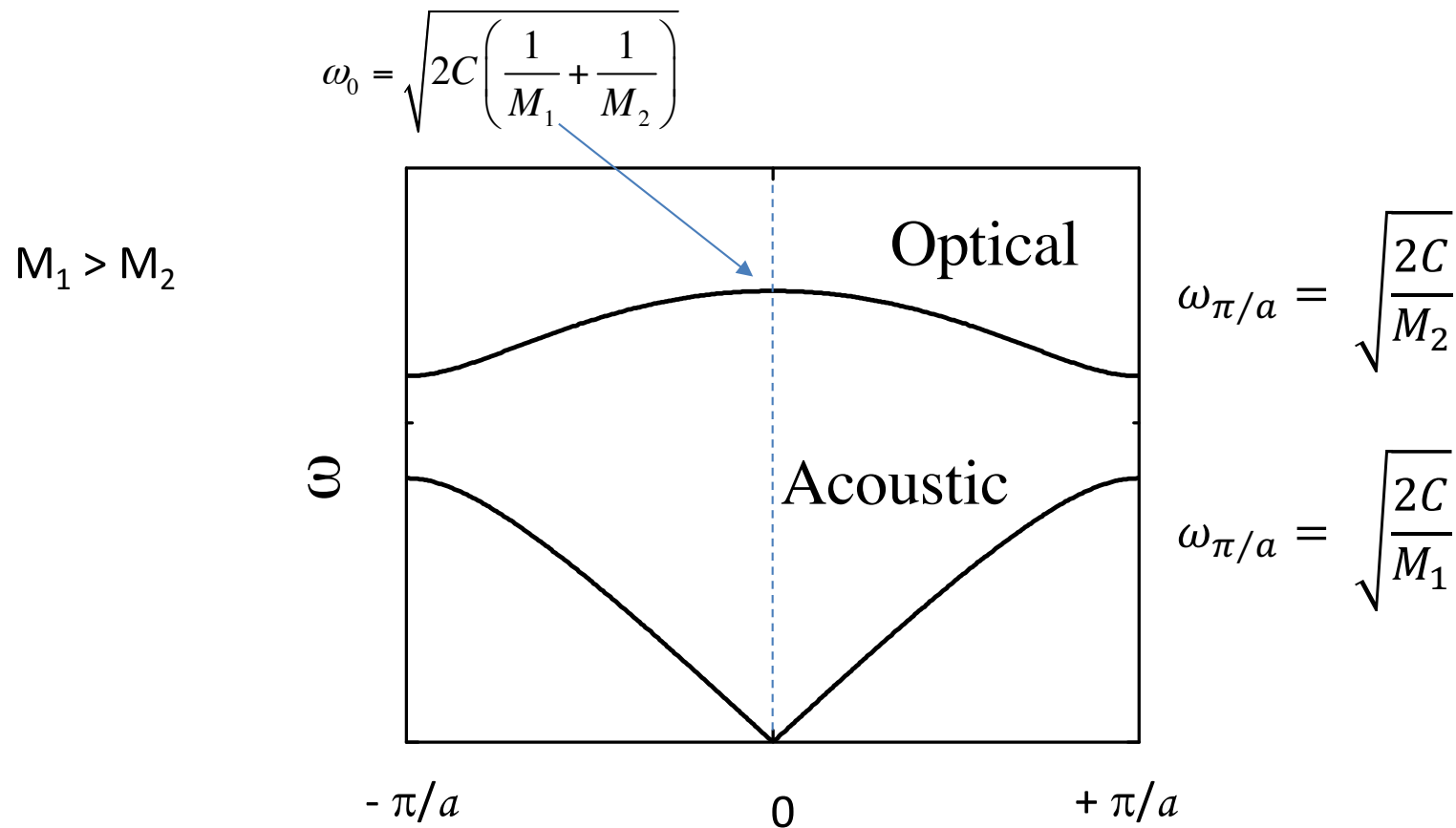
$$\omega^2 = C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \frac{C}{M_1 M_2} \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2 \sin^2(ka/2)}$$



- Hay modos **acústicos** y modos **ópticos**.

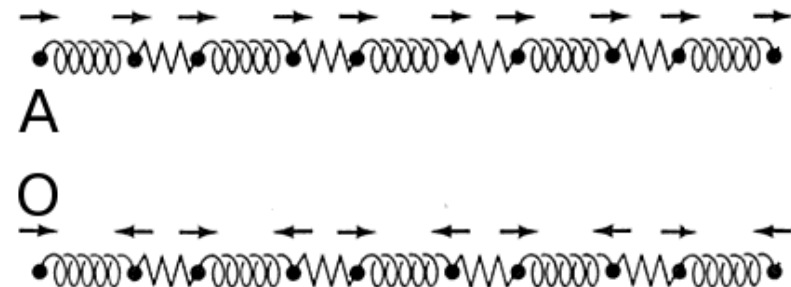


## Modos normales de una red de Bravais 1D con base doble

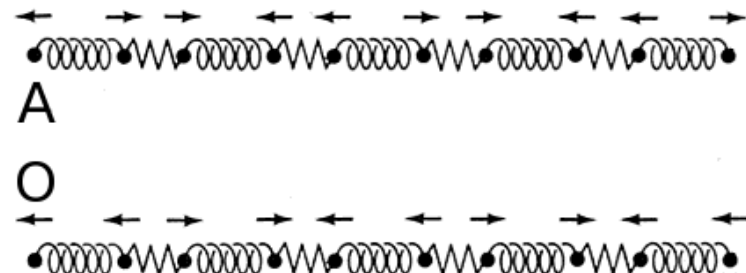


# Modos normales de una red de Bravais 1D con base doble

□ Caso 1:  $k \ll \pi/a$       longitud de onda larga.



□ Caso 2:  $k = \pi/a$       límite de zona.



## Densidad de Estados:

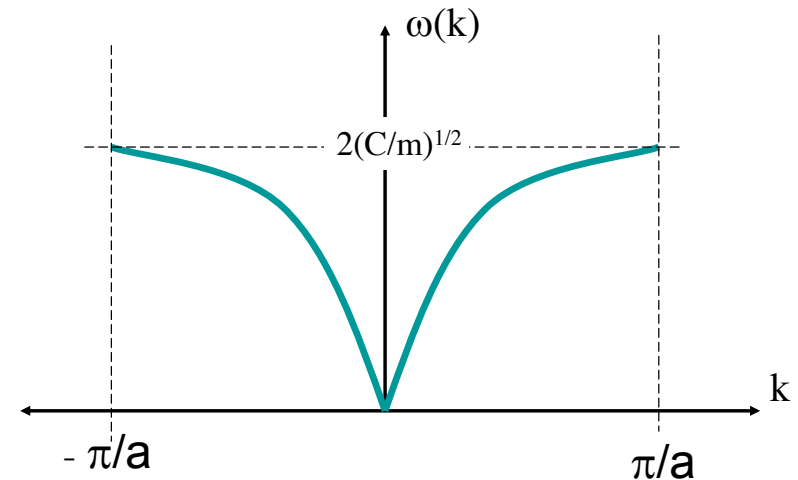
$$\omega(k) = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Velocidad de fase:  $v_f = \omega/k$

$$\text{Velocidad de grupo: } v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = a \left(\frac{C}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Para  $k$  pequeños:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega = a \sqrt{\frac{C}{M}} |k| \quad \lim_{k \rightarrow 0} v_g = a \sqrt{\frac{C}{M}} = \left| \frac{\omega}{k} \right| = v_f$$



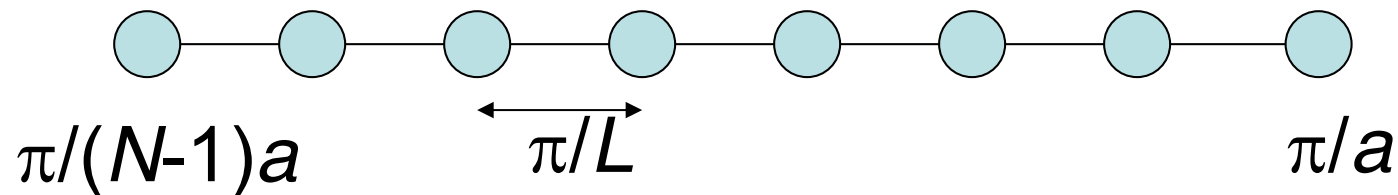


## Densidad de Estados:

Consideremos una cadena 1D de longitud  $L$  con  $N+1$  átomos separados una distancia ( $a$ ). Tenemos, por tanto,  $N-1$  valores permitidos de vectores de onda  $k$  independientes.

OBSERVESE:

- Este es el número de partículas **que pueden moverse**.
- En el espacio recíproco tenemos por tanto  $N-1$  vectores de onda permitidos.
- Cada vector de onda describe un **único modo**, y existe un modo cada  $\pi/L$  en el espacio recíproco.
- Por tanto  $dk/dN = \pi/L$ , donde  $N$  es el número total de modos.



## Densidad de Estados:

Definimos la DENSIDAD DE ESTADOS DE FONONES, como el **número de modos de vibración por unidad de frecuencia y unidad de volumen del espacio real**, es decir:

$$D(\omega) = \frac{1}{L^{\alpha=1}} \frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{L} \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{\pi} \frac{1}{d\omega/dk}$$

Obsérvese que el último denominador es simplemente la velocidad de grupo. Por tanto derivado de la relación de dispersión:

$$D(\omega) = \frac{1}{\pi v_g(\omega)} = \left[ \pi a \sqrt{\frac{C}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}k(\omega)a\right) \right]^{-1}$$

Obsérvese la singularidad para  $k=\pi/a$

## Densidad de Estados:

Definimos la DENSIDAD DE ESTADOS DE FONONES, como el **número de modos de vibración por unidad de frecuencia y unidad de volumen del espacio real**, es decir:

$$D(\omega) = \frac{1}{L^{\alpha=1}} \frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{L} \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{\pi} \frac{1}{d\omega/dk}$$

Obsérvese que el último denominador es simplemente la velocidad de grupo. Por tanto derivado de la relación de dispersión:

$$D(\omega) = \frac{1}{\pi v_g(\omega)} = \left[ \pi a \sqrt{\frac{C}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}k(\omega)a\right) \right]^{-1}$$

Obsérvese la singularidad para  $k=\pi/a$

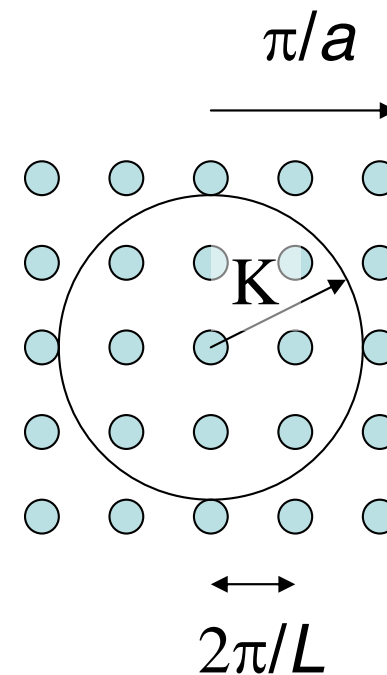
## Densidad de Estados:

En 2D, cada vector de onda permitido ( o modo de vibración) ocupa una región del espacio de área  $(2\pi/L)^2$ . Por tanto dentro de un círculo de radio  $(k)$  habrá una cantidad de modos dada por :

$$N = \frac{\pi k^2}{(2\pi/L)^2}$$

La densidad de estados será:

$$D(\omega) = \frac{1}{L^{\alpha=2}} \frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{S} \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{k(\omega)}{2\pi} \frac{1}{d\omega/dk}$$



## Densidad de Estados:

En 3D, cada vector de onda permitido ( o modo de vibración) ocupa una región del espacio de área  $(2\pi/L)^3$ . Por tanto dentro de una esfera de radio (k) habrá una cantidad de modos dada por :

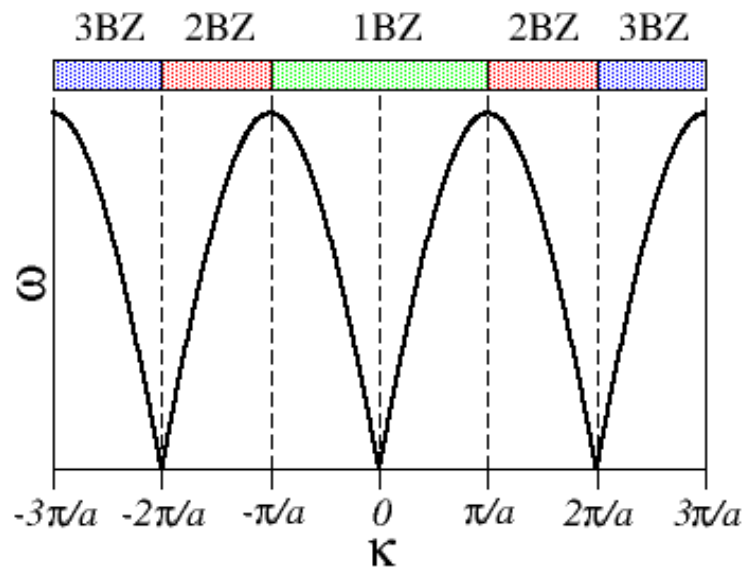
$$N = \frac{4/3 \pi k^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V k^3}{6\pi^2}$$

La densidad de estados será:

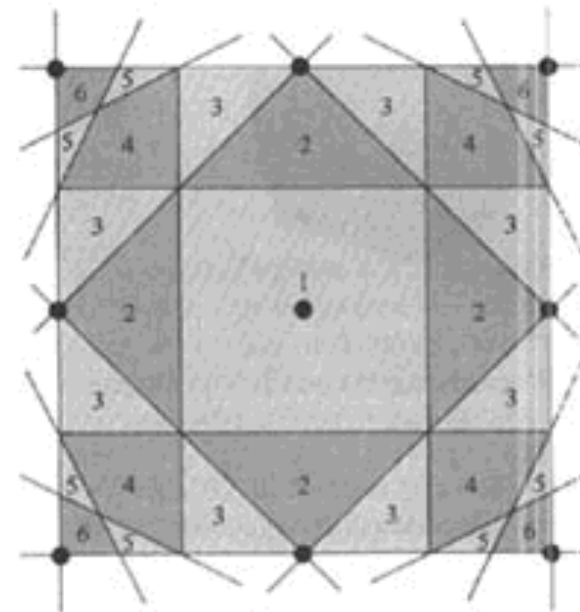
$$D(\omega) = \frac{1}{L^{\alpha=3}} \frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{(k(\omega))^2}{2\pi^2} \frac{1}{d\omega/dk}$$

# Modos normales de una red de Bravais 1D con base doble

Zonas de Brillouin en 1D



Zonas de Brillouin en 2D



# Modos normales de una red de Bravais 3D

## Modos normales de una red de Bravais 3D

Para evitar detalles matemáticos presentamos sólo una discursión cualitativa. Consideremos una red de Bravais monoatómica en la que cada celda unidad tiene un solo átomo. La ecuación del movimiento de cada átomo puede ser escrita de manera similar a las ya vistas. La solución de esta ecuación en 3D puede ser representada en términos de los modos normales

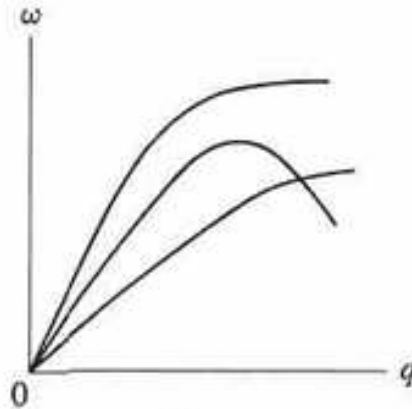
$$\vec{u} = \vec{A} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Donde cada vector ( $k$ ) representa la longitud de onda y la dirección de propagación. El vector ( $A$ ) determina la amplitud así como la dirección de vibración de los átomos. Este vector especifica la polarización de la onda, esto es si la onda es longitudinal ( $A$  paralelo a  $k$ ) o transversal ( $A$  perpendicular a  $k$ )



## Modos normales de una red de Bravais 3D

Cuando sustituimos este tipo de solución en la ecuación del movimiento obtenemos ecuaciones que involucran a las componentes de  $A$ . La solución a estas ecuaciones nos lleva a tres relaciones de dispersión diferentes, o tres curvas de dispersión.



Todas las ramas pasan por  $k=0$  lo cual indica que son acústicas (esto sucede porque estamos hablando de una red monoatómica). Las tres ramas difieren en su polarización. Cuando  $k$  está dirigido a lo largo de dirección de alta simetría (por ejemplo la dirección  $[100]$  o  $[110]$ ) las curvas pueden ser clasificadas como transversales o longitudinales puras. Usualmente nos referiremos a ellas como **TRANSVERSAL ACÚSTICA (TA)** o como **LONGITUDINAL ACÚSTICA (LA)**.

## Modos normales de una red de Bravais 3D

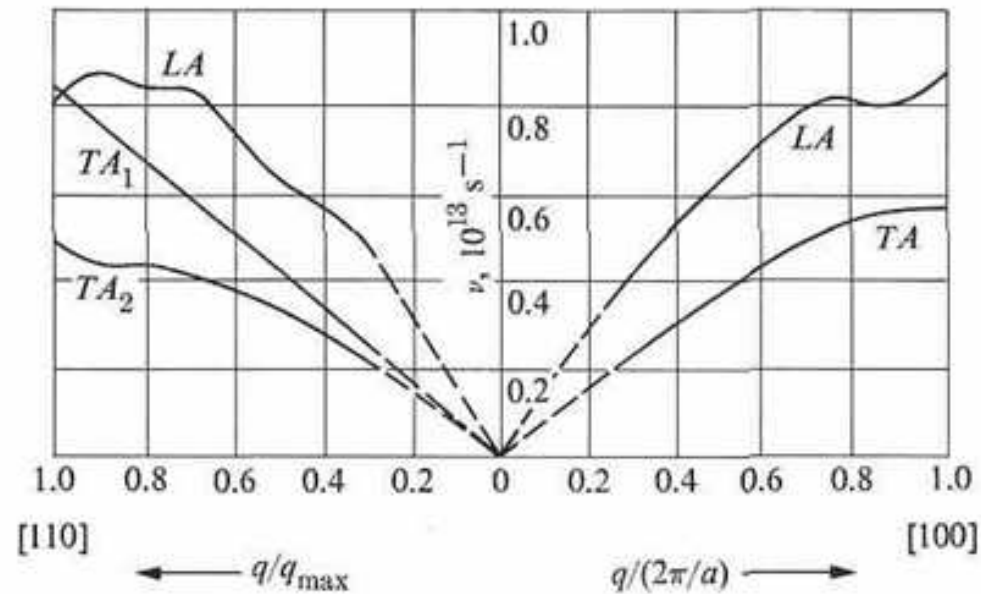
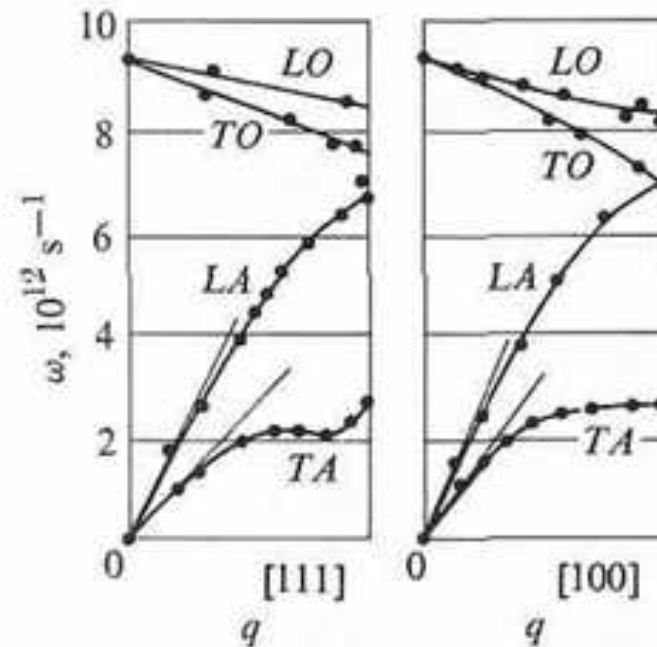


Figura mostrando las curvas de dispersión para el Aluminio en la dirección [100] y [110]. Debido a la alta simetría en la dirección [100] las dos ramas transversales coinciden. Decimos que están **DEGENERADAS**.

## Modos normales de una red de Bravais 3D

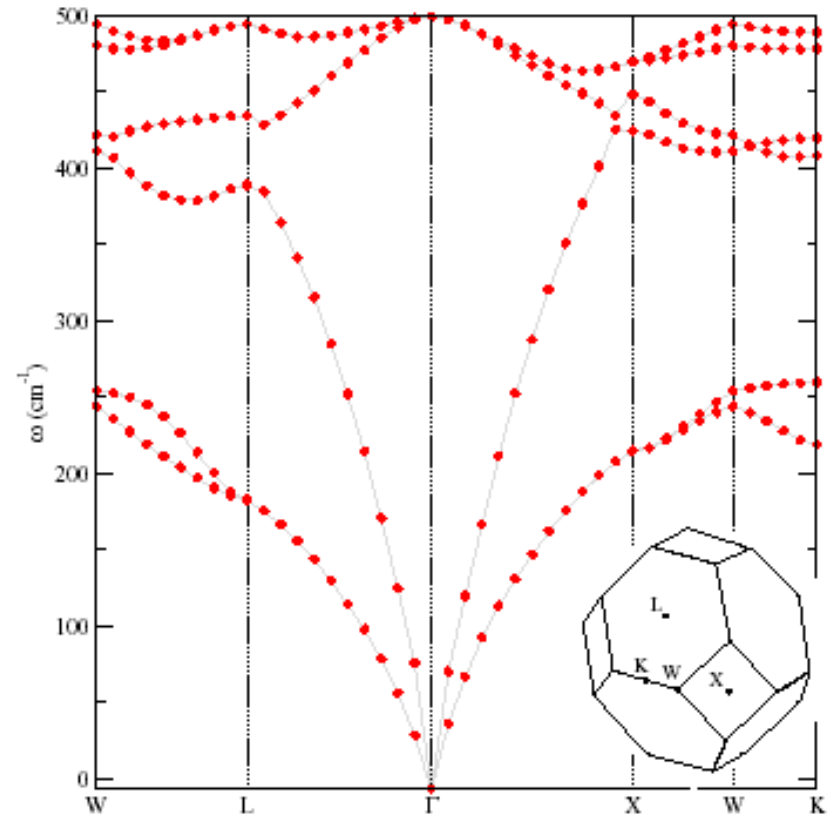
Si la celda unidad tiene más de un átomo digamos un número ( $s$ ), aparecerán  $3s$  curvas de dispersión de las cuales **SIEMPRE** tres de ellas serán ramas acústicas (es decir pasarán por el cero en  $k=0$  y el resto ( $3s-3$ ) serán ramas ópticas.



Relación de dispersión para el Germanio

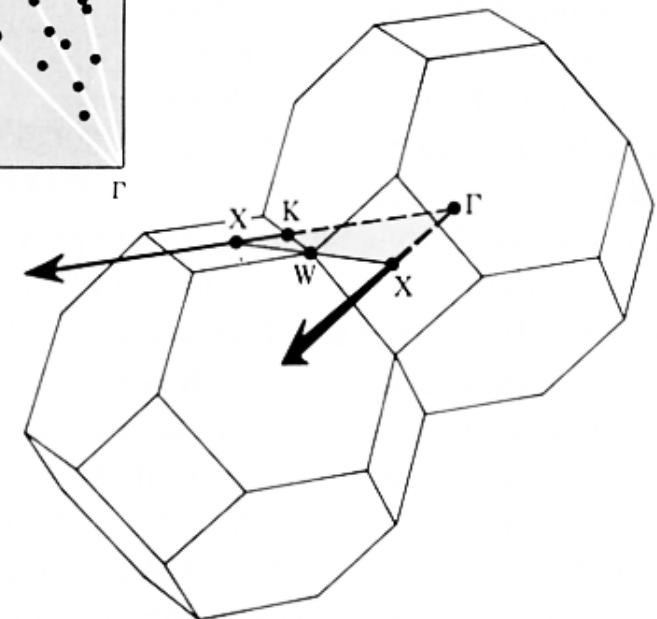
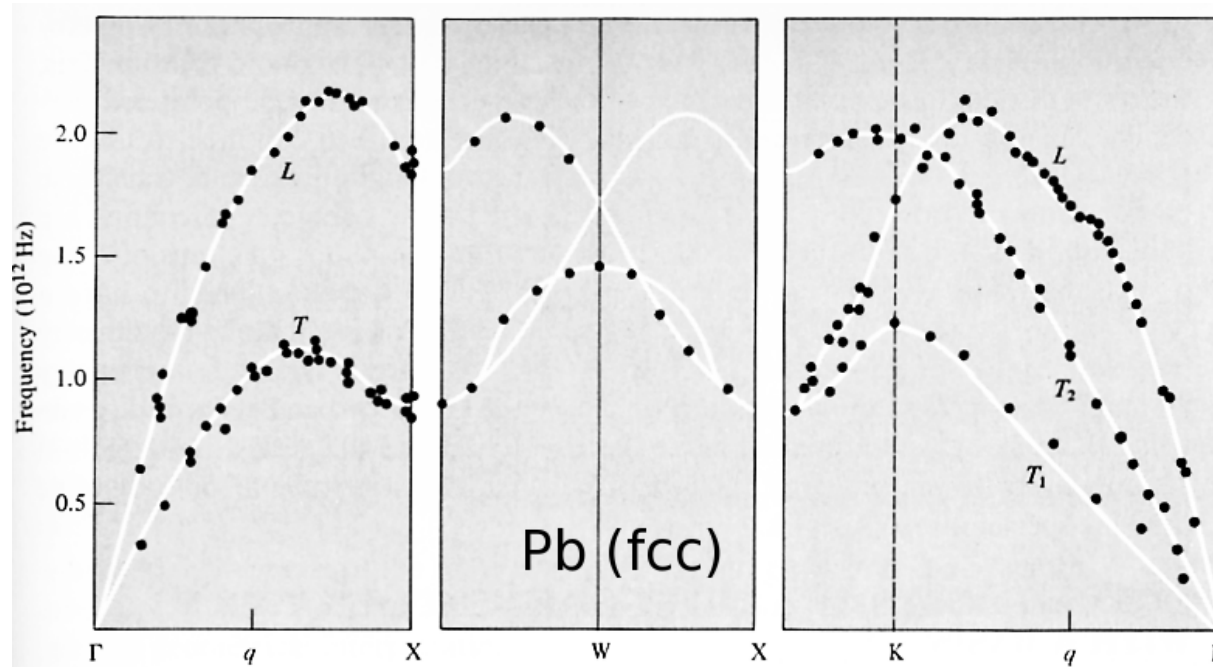
# Modos normales de un cristal real

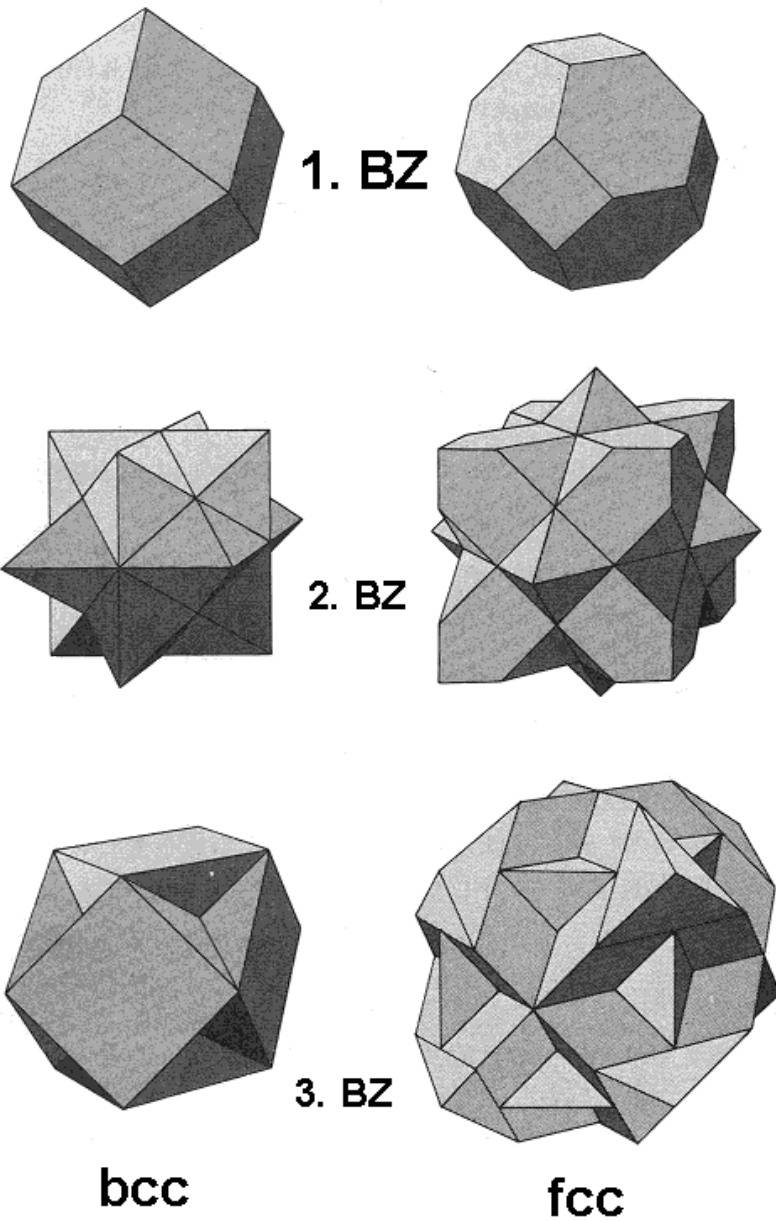
- ❑ Curvas de dispersión del Silicio.
- ❑ Para  $\mathbf{k}$  pequeño tenemos relación lineal.
- ❑ En 3D hay que considerar también las direcciones de los vectores de polarización,  $\mathbf{e}_s(\mathbf{k})$  y la dirección de propagación de  $\mathbf{k}$ .
- ❑ **modos longitudinales  $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{k}$**
- ❑ **modos transversales  $\mathbf{e}_s \perp \mathbf{k}$**
- ❑ Cuando  $\mathbf{k}$  sigue un eje de simetría  $\rightarrow$  degeneración en frecuencia



*Dispersion curves for Silicon*

# Modos normales de una red de Bravais 3D monoatómica





Zonas de Brillouin en 3D

# TEORÍA CUÁNTICA DEL CRISTAL ARMÓNICO

□ La teoría clásica del cristal armónico  $C_v$  independiente de la temperatura. Experimentalmente, se observa que en aislantes decrece con  $T^3$ .

□ La teoría cuántica establece que el sistema se describe mediante un conjunto discreto de estados estacionarios.

□ Las energías de los estados estacionarios son los autovalores del hamiltoniano armónico:

$$H^{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{P(\mathbf{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R})\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mathbf{u}(\mathbf{R}')$$

□ En un cristal armónico de  $N$  iones, tenemos  $3N$  osciladores independientes, cuyas frecuencias son las de los  $3N$  modos normales clásicos.

□ La energía está cuantizada:

□ El entero  $n_{\mathbf{k}s}$  es el número de excitación del modo normal en la rama  $s$  y vector de onda  $\mathbf{k}$ .

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} (n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\mathbf{k})$$



# Fonones

- Hemos descrito el estado de las vibraciones de la red por medio del número de excitación  $n_{\mathbf{k},s}$
- Se hace analogía con la descripción corpuscular y se dice que el modo normal  $\mathbf{k},s$  en el estado excitado  $n_{\mathbf{k},s}$ , son  $n_{\mathbf{k},s}$  **fonones** de tipo  $s$  con vector de onda  $\mathbf{k}$ .

**Fotones**  $\Rightarrow$  “cuantos” de campo de radiación con el que se describe la luz.

**Fonones**  $\Rightarrow$  “cuantos” de campo de desplazamientos iónicos con el que se describe el sonido.





UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID