

# CAPÍTULO 4

## Dinámica reticular

### 4.1 Introducción

Se ha establecido en el primer capítulo que los átomos de un sólido cristalino están distribuidos de manera regular en el espacio. Este hecho lleva implícita la existencia de algún tipo de fuerza entre átomos que los mantenga así agrupados (fuerzas de enlace). Pero también hace que surja otra pregunta, ¿permanecen los átomos inmóviles en sus posiciones reticulares? La respuesta es que no, que los átomos, a cualquier temperatura, incluido el cero absoluto, realizan constantes desplazamientos alrededor de la posición de equilibrio en la red.

Este capítulo estudia estos movimientos atómicos, o vibraciones reticulares características del cristal, porque sin su consideración no es posible explicar propiedades térmicas, como la capacidad calorífica y la dilatación; o propiedades de transporte, como la transmisión del sonido en el cristal y la conductividad calorífica de dieléctricos y semiconductores; ni tampoco la piroelectricidad; o la existencia de determinadas transiciones de fase, como la ferroeléctrica; las propiedades elásticas; etc.

Pero ¿cómo abordar el problema? Parece lógico suponer que estos movimientos de los átomos se rigen por las fuerzas que experimentan cuando se desplazan de su posición de equilibrio en el cristal. Naturalmente, un estudio completo requiere la utilización de la mecánica cuántica y el conocimiento de las funciones de onda y de las energías de los iones y electrones del cristal, una tarea compleja que se desarrollará parcialmente en la tercera sección de este capítulo.

Sin embargo, resulta posible deducir muchos aspectos importantes de las vibraciones atómicas mediante procedimientos clásicos más sencillos, dentro del marco de lo que se conoce como la *aproximación adiabática*, que permite separar el movimiento de los electrones más externos de los átomos del de los correspondientes iones (núcleo y electrones internos). A este estudio clásico se dedican las dos primeras secciones del presente capítulo.

Al asumir que los átomos del cristal están enlazados entre sí, resulta razonable considerar que la vibración de un átomo se pueda transmitir al siguiente, en un proceso que se asemeje al de la propagación de ondas sonoras en una cuerda. Y algo parecido sucede porque, aunque en algunos casos especiales –como en los modos de impurezas– la amplitud

de la vibración puede estar limitada a unos pocos átomos, en general, las excitaciones reticulares de los sólidos son modos colectivos en los que todos los átomos toman parte.

Este último hecho, junto con la suposición de que los desplazamientos de los átomos son pequeños, lleva a plantear la existencia de una función energía total que dependa del conjunto de posiciones atómicas  $\{\mathbf{r}_n\}$ , y cuyo desarrollo, en potencias de los pequeños desplazamientos atómicos alrededor de la configuración de equilibrio, proporcione la energía del sólido térmicamente excitado.

Existen otras aproximaciones más elementales, pero también interesantes, para el estudio del sistema de átomos en vibración. Así, en el contexto de la teoría del continuo y en el caso límite en el que la energía de las vibraciones sea muy pequeña, se puede suponer irrelevante la estructura atómica del sólido, lo que equivale a considerar que la propagación de la excitación (ondas sonoras u ondas de deformación) está regida por las propiedades elásticas macroscópicas del cristal.

Recogiendo esta última idea, se iniciará el estudio de la dinámica reticular repasando las condiciones de propagación de una onda en un sólido continuo (aproximación macroscópica) para, en un paso posterior, analizar, en el contexto atómico, la propagación de una onda en los sistemas periódicos discretos.

Ya se han indicado dos suposiciones básicas que se establecen en el tratamiento clásico de las vibraciones en sistemas periódicos discretos: que cada átomo oscila alrededor de su posición de equilibrio en el cristal y que lo hace con una amplitud pequeña. Una consecuencia de este último hecho es la posibilidad de trabajar en la región lineal (o región de deformación elástica) en donde se verifica la ley de Hooke (deformación proporcional a la tensión) siendo el movimiento atómico *armónico*. De esta manera, la energía potencial del sistema de átomos interaccionantes depende del cuadrado de los desplazamientos atómicos, y la fuerza, en la ecuación de Newton, depende linealmente de ellos. Una nueva suposición simplificadora es que se mantiene el principio de superposición, es decir, que cualquier movimiento adicional producido por una perturbación externa se superpone al movimiento de la red de átomos.

Bajo estas condiciones, se verá que la solución clásica al problema de las vibraciones reticulares, para pequeñas oscilaciones atómicas, se puede describir en términos de *modos normales de vibración* (entendiendo como modo un movimiento correlacionado de los átomos, con vector de onda y frecuencia característicos), sin interacción entre ellos.

Los aspectos esenciales de las vibraciones reticulares se revelan con mayor claridad en los modelos unidimensionales, al evitar la complejidad de la notación del caso general

tridimensional. De manera que el estudio detallado de las vibraciones atómicas se realizará en dos estructuras discretas, periódicas y unidimensionales muy representativas: una cadena lineal de átomos idénticos, y una cadena lineal biatómica. Se desarrollará así el concepto de *relación de dispersión*, que servirá de herramienta simplificadora en la posterior descripción de la dinámica de las vibraciones atómicas del cristal tridimensional

En cuanto al tratamiento mecanocuántico, éste se hace a partir de la teoría clásica. Cada modo normal se corresponde entonces con un oscilador armónico cuántico, con valores *discretos* de energía. La introducción de un cuanto de energía vibracional o *fonón* facilita notablemente la interpretación de los aspectos “tipo partícula” de las vibraciones reticulares, lo que simplifica el estudio (en el capítulo quinto) de las propiedades térmicas de los sólidos no conductores.

A modo de resumen global, se podría decir que en este capítulo se mostrará que, en una primera aproximación, las vibraciones de la red de átomos (acoplados por las fuerzas de recuperación en el cristal) son equivalentes a una red de osciladores armónicos cuánticos independientes, con valores discretos de energía.

## VIBRACIONES ELÁSTICAS EN MEDIOS CONTINUOS

Aunque compuestos de átomos, en ciertas circunstancias los sólidos se comportan de manera parecida a un medio continuo. Así ocurre cuando se analizan las vibraciones reticulares de longitud de onda elevada. Esta es la razón de que en esta sección se repasen brevemente las características de propagación de las ondas sonoras en un medio que se supone continuo, elástico, homogéneo, isótropo y lineal.

La utilización de conceptos macroscópicos, para la propagación de las ondas en el cristal, es válida siempre que la longitud de onda que describe la propagación sea grande en comparación con el espaciado atómico (pero no tanto como para que no se verifique la ley de Hooke) y que el rango de frecuencias en el que la velocidad de propagación es constante sea amplio. Bajo estas condiciones, la propagación de estas ondas está gobernada por las propiedades elásticas del material.

Se verá que en el caso más sencillo de un medio caracterizado por una única constante elástica, las ondas que se propagan son longitudinales. Pero en cualquier cristal real tridimensional existen --como mínimo-- dos constantes elásticas, y habrá ondas longitudinales y transversales. Así, para un cristal de simetría elevada, y para una frecuencia y una dirección de propagación dada, se transmitirán tres ondas sonoras que difieren en la dirección de polarización y en la velocidad.

Un ejemplo de fenómeno físico atribuible a las vibraciones de red de longitud de onda larga es la fuerte absorción de la radiación electromagnética que muestran los cristales iónicos, en el rango del infrarrojo ( $\sim 10^{12}$  Hz).

#### 4.2 Vibraciones longitudinales en varillas

Se considera una varilla infinita de densidad  $\rho$ , y un elemento de la misma, de longitud  $\Delta x$  y área transversal  $S = \Delta y \cdot \Delta z$  (figura 1). Un esfuerzo produce una deformación elástica y cada uno de los elementos de la varilla se mueve en la dirección de su longitud. Esto equivale a una onda longitudinal propagándose a lo largo del eje de la varilla o eje  $x$ . En efecto, si la tensión correspondiente es  $\sigma$ , sobre el elemento  $\Delta x$  actúan las fuerzas: por la izquierda  $S \cdot \sigma(x)$  y por la derecha  $S \cdot \sigma(x + \Delta x)$ ,

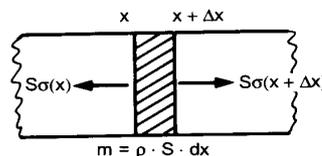


Figura 1. Sección de una varilla en la que se propagan ondas elásticas

La fuerza total,  $F$ , ejercida sobre el elemento  $\Delta x$  ocasionará un desplazamiento del mismo. Si se denota por  $u(x,t)$  al desplazamiento del centro de masas del elemento, la ley de Newton permite escribir la siguiente relación:

$$F = S \cdot \sigma(x + \Delta x) - S \cdot \sigma(x) = m \cdot a = \rho \cdot S \cdot \Delta x \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (1)$$

$$\text{ó} \quad \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\sigma(x + \Delta x) - \sigma(x)}{\Delta x}$$

Desarrollando en serie de Taylor alrededor del punto  $x$ , para  $\Delta x \rightarrow 0$ , se tiene

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \quad (2)$$

En la región elástica, de acuerdo con la ley de Hooke, se debe cumplir que  $\sigma = \mu \varepsilon$ , donde  $\mu$  se puede considerar como el módulo de Young del material, y  $\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$  es la deformación que sufre cada elemento de la varilla.

De la sustitución de  $\varepsilon$  en  $\sigma$ , y su posterior derivación, se tiene

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3)$$

que junto con (2) proporciona la ecuación de movimiento para el desplazamiento,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\mu} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (4)$$

Esta es la ecuación para la amplitud de una onda elástica en un medio lineal homogéneo. Las soluciones de esta ecuación se pueden escribir en forma de onda progresiva longitudinal de longitud de onda  $\lambda$ , como

$$u(x,t) = A \cdot \exp[j(2\pi x/\lambda - \omega t)] = A \cdot \exp[i(kx - \omega t)] \quad (5)$$

con  $2\pi/\lambda = k =$  número de onda.

Si se substituye esta solución en la ecuación de onda (4), se encuentra que  $\omega$  y  $k$  deben satisfacer la relación

$$\omega = k \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (6)$$

que se conoce como *relación de dispersión* y que, en este caso, indica que la frecuencia de las vibraciones depende linealmente del número de onda.

#### *Velocidad de fase y velocidad de grupo*

Se puede determinar la velocidad de fase,  $v_f$ , de la onda elástica que se propaga. La ecuación de movimiento del punto de fase cero es

$$kx - \omega t = 0$$

de donde,

$$x = \frac{\omega}{k} t = v_f \cdot t$$

Es decir, en este caso, la velocidad de fase es constante, puesto que haciendo uso de (6) se

puede escribir

$$v_f = \omega / k = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (7)$$

siendo  $\mu$  y  $\rho$  constantes para cada material. La velocidad de fase tiene valores del orden de  $10^3$  m/s.

Nótese que no existe límite ni para  $\omega$  ni para  $k$ , por lo que, en principio, se pueden propagar ondas con cualquier valor de  $k$  y  $\omega$ .

Existe otra velocidad asociada a las ondas, la velocidad del paquete compuesto por un grupo de ondas planas con una pequeña distribución de frecuencias,  $d\omega$ , alrededor de un cierto valor

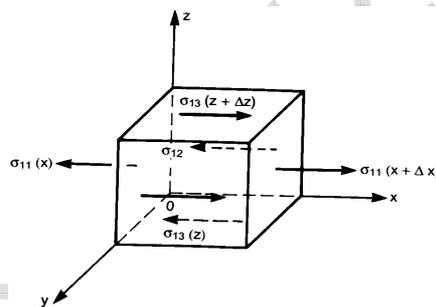
medio  $\omega$ , pero con la misma amplitud máxima, y cuyo resultado es una onda con valores  $\omega$  y  $k$  multiplicados por una envolvente sinusoidal de longitud de onda más larga,  $2\pi/dk$ . Es la denominada velocidad de grupo,  $v_g$ , definida por  $d\omega/dk$ , y que representa la velocidad con la que la onda transmite energía.

Para la onda elástica en estudio, la velocidad de grupo y de fase coinciden puesto que

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = v_f \quad (8)$$

### 4.3 Ondas elásticas en sólidos

Se considera al sólido como un continuo elástico de densidad  $\rho$ , y un elemento de volumen del mismo,  $\Delta x \Delta y \Delta z$ , en forma de paralelepípedo con aristas paralelas a los ejes de coordenadas,  $x, y, z$ . Al desplazarse la onda elástica por el material, cada cara del elemento de volumen se desliza bajo la acción de una tensión  $\sigma_{ij}$ .



**Figura 2.** Tensiones que actúan sobre un elemento de volumen cuando se propaga una onda elástica en la dirección  $x$ .

Sobre la cara  $x$  actúa la tensión  $\sigma_{11}(x)$ , (ver figura 2); sobre la  $x + \Delta x$ , la  $\sigma_{11}(x + \Delta x)$ . La fuerza resultante será,

$$F = \Delta y \Delta z [\sigma_{11}(x + \Delta x) - \sigma_{11}(x)] \cong \Delta y \Delta z \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x \quad (9)$$

Se tendrá una expresión análoga para las fuerzas  $\sigma_{12}$  y  $\sigma_{13}$  que actúan también en la dirección  $x$ , de manera que la fuerza resultante en esta dirección será

$$\Delta F(x) = \left( \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

Y siguiendo el razonamiento del apartado 4.2, llamando  $u, v, w$ , a las componentes del vector desplazamiento del centro de masas del elemento, se puede escribir la ecuación de movimiento para el desplazamiento del elemento de volumen, en la dirección  $x$ , como

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \quad (10)$$

Se obtienen ecuaciones análogas para los desplazamientos  $v, w$ .

Haciendo el cambio de variables,  $u = u_1, v = u_2, w = u_3$ , estas ecuaciones de movimiento se pueden expresar de manera más compacta por

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad j = 1, 2, 3. \quad (11)$$

siendo  $\sigma_{ij}$  las componentes del tensor de tensiones.

Pero, de la teoría de la elasticidad se sabe que,  $\sigma_i = \sum_j c_{ij} \varepsilon_j$

con  $(i, j=1, 2, \dots, 6)$  y siendo  $c_{ij} = c_{ji}$ , por lo que existen 21 constantes de elasticidad<sup>1</sup>.

Este número se reduce a sólo tres valores diferentes ( $c_{11}, c_{12}, c_{44}$ ) cuando se trata de un cristal de simetría elevada, como es un cristal del *sistema cúbico*. En este caso, las ecuaciones de movimiento para las ondas elásticas se expresan,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (12.a)$$

y por permutación cíclica

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + c_{44} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right) \quad (12.b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + c_{44} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) \quad (12.c)$$

Y para la situación particular de una onda plana propagándose en una dirección de alta simetría, como es la dirección [100] en un cristal cúbico, una solución para la ecuación (12.a) es en forma de onda longitudinal pura

$$u = A \cdot \exp[i(k_x x - \omega t)] \quad (13)$$

<sup>1</sup> Se ha utilizado la notación abreviada de Voigt. Véase, por ejemplo, J. F. Nye. *Physical properties of crystals*. O.U.P. (1985).

siendo  $k_x$  la componente del vector  $\mathbf{k}$  a lo largo del eje  $\mathbf{x}$ . Pero, en este caso, tanto el vector de onda como el desplazamiento son paralelos al eje  $\mathbf{x}$ , de manera que al sustituir (13) en (12.a)

se obtiene

$$v_l = \omega/k = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \quad (14)$$

Igualmente se podría haber buscado como solución una onda transversal, tipo

$$v = B \cdot \exp[i(k_x x - \omega t)] \quad (15)$$

con el desplazamiento según el eje  $\mathbf{y}$ .

Substituyendo (15) en (12.b) se obtiene

$$v_t = \omega/k = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad (16)$$

Una tercera posibilidad es considerar otra onda transversal con el desplazamiento según el eje  $\mathbf{z}$

$$w = C \exp[i(k_x x - \omega t)] \quad (17)$$

que proporciona, tras sustituir su valor en (12.c),

$$v_t = \omega/k = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad (18)$$

De modo que para un vector de onda dado,  $\mathbf{k}$ , --en este caso con dirección paralela a [100] dirección de alta simetría en el sistema cúbico--, se tiene como solución tres ondas elásticas, que en esta situación particular son: una longitudinal y dos transversales, estas dos últimas con la misma velocidad.

En el caso general en que  $\mathbf{k}$  tenga dirección arbitraria, para cada  $\mathbf{k}$  existen tres soluciones que no representan, necesariamente, vibraciones longitudinales y transversales puras sino que cada una puede estar asociada a una combinación de desplazamientos tipo longitudinal y transversal. Es decir, se obtienen tres ondas polarizadas que se propagan con tres velocidades distintas que no dependen de la frecuencia.

Como se ve de (14), (16) y (18), cuanto menor es la densidad y mayor la rigidez del cristal mayor será la velocidad de propagación de las ondas.

El valor de la velocidad de fase varía según el material, así, es de unos  $9 \times 10^3$  m/s para el silicio y algo menor para metales ( $2 \times 10^3$  m/s para el sodio).

En el caso más general, en el que la velocidad de fase de la onda depende de la frecuencia de propagación  $\omega$ , se dice que existe *dispersión*. En esta situación la velocidad de grupo y de fase no son iguales. (Esta situación es similar a la de un haz de luz que atraviesa un medio en el que el índice de refracción depende de la frecuencia). En un próximo apartado se

observará que aparece dispersión, en ondas elásticas que se propagan en el sólido cristalino, cuando la longitud de onda de la vibración es comparable a la distancia interatómica del material.

## VIBRACIONES ATÓMICAS. LA TEORÍA CLÁSICA

Las vibraciones atómicas de un sólido cristalino se describen de forma más adecuada si se tiene en cuenta la naturaleza discreta del mismo, especialmente si lo que se analiza son vibraciones con longitud de onda no muy grande (no mucho mayor que el espaciado interatómico). En esta sección y dentro del marco de la teoría clásica, se realizará el análisis de las vibraciones de la red de átomos en términos de constantes de fuerza atómica.

Primero se establecerá la forma general de la energía de las vibraciones reticulares del cristal monoatómico tridimensional en la aproximación armónica. Posteriormente se procederá a la determinación de la energía potencial, de las ecuaciones de movimiento clásicas de los átomos y de la expresión general para el desplazamiento de un átomo cualquiera en un modelo unidimensional, en el que la interacción tiene lugar entre pares de iones, particularizando después los resultados al caso en que la interacción se deba, exclusivamente, a los vecinos más próximos. Se verá que los resultados obtenidos son aplicables tanto para altas como para bajas frecuencias de vibración, y se mostrará el profundo efecto que sobre las vibraciones de longitud de onda comparable a la distancia interatómica tiene la periodicidad del cristal.

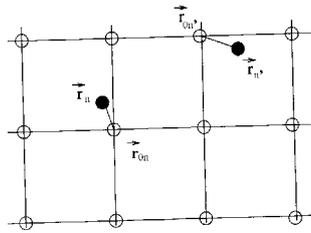
Pese a la sencillez de los modelos unidimensionales, se encontrarán conceptos importantes de aplicación directa a la situación general de un cristal tridimensional poliatómico.

### **4.4 Energía vibracional del cristal. Aproximación adiabática. Aproximación armónica**

El estudio microscópico de las vibraciones reticulares requiere la descripción del movimiento de los átomos alrededor de su posición de equilibrio en la red, considerando todas las fuerzas locales entre átomos. El problema sería casi irresoluble si no fuese por las distintas aproximaciones que se realizan, y por el hecho de que la red cristalina tiene invariancia de traslación, lo que permite limitar el problema a una celda unidad, reduciendo de esta manera un número casi infinito de ecuaciones de movimiento a un número manejable de ellas.

Una gran simplificación surge de la siguiente consideración. Se sabe que los núcleos de los átomos son la parte más masiva de éstos, de manera que se puede suponer que el movimiento de los electrones más externos del átomo se puede separar del de su

correspondiente núcleo y que, dada su mayor masa, el movimiento de los núcleos será muy lento en comparación con el de los electrones,. Tan lento es este movimiento que se puede asumir que los electrones se comportan en cada momento como si los núcleos permaneciesen estacionarios en sus posiciones instantáneas y que, si tiene lugar cualquier movimiento entre núcleos, la distribución electrónica se ajustará instantáneamente de manera que los electrones siempre mantendrán la configuración de equilibrio. A la hora de expresar la energía total de los iones del sólido, esta aproximación --que se conoce como *aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer*<sup>2</sup>-- permite considerar a la energía electrónica --calculada suponiendo los núcleos fijos en su posición instantánea-- como un término adicional a la energía potencial entre núcleos, energía que depende únicamente de las posiciones de equilibrio de éstos, incluso cuando se permite el movimiento de los núcleos.



**Figura 3.** Notación de los átomos en equilibrio en los nudos de la red de Bravais y de los desplazamientos asociados.

Porque los núcleos no permanecen estáticos en la correspondiente posición de la red de Bravais. Si se considera que oscilan alrededor de esta posición, que se convierte así en la posición media o de equilibrio, entonces, lo que describe la red de Bravais es la configuración promedio de los núcleos, en lugar de la instantánea. De esta manera, las oscilaciones de cada ión (núcleo y electrones internos) se realizarán siempre con respecto a una posición determinada,  $\mathbf{r}_{0n}$ , de la red de Bravais (figura 3).

La energía total del cristal monoatómico con N átomos se puede expresar por

$$E_t = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m_n} + U_{ii}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + E_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

con  $m_n$  la masa, y  $p_n = m_n \dot{\mathbf{r}}_n$  el momento, del núcleo n-ésimo.

El primer término de la derecha de esta expresión representa la energía cinética de los núcleos, el segundo la correspondiente energía potencial de interacción entre iones, y el

<sup>2</sup> En realidad, estas aproximaciones son ligeramente diferentes, pero no siempre se las distingue, y tampoco se hace en este texto. En el capítulo séptimo, cuando se trate el sistema de electrones, se volverá a discutir esta aproximación.

tercero la contribución de los electrones externos a la energía del sistema, cuando se permite el movimiento de los núcleos. Los dos últimos términos se pueden englobar en un único término de energía potencial  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  en el que se mueven los iones<sup>3</sup>.

Si se supone que el movimiento del átomo n-ésimo viene descrito mediante el desplazamiento  $\mathbf{u}_n$ , que es una medida de su desviación con respecto a la posición de equilibrio,  $\mathbf{r}_{0n}$ , y, además, se considera que los desplazamientos de los iones de su correspondiente posición de equilibrio son *pequeños* frente al espaciado atómico, se puede expresar la energía potencial mediante un desarrollo de Taylor alrededor de la posición de equilibrio. La energía instantánea del sistema de átomos en vibración se escribe entonces

$$V(\{\mathbf{r}_{0n} + \mathbf{u}_n\}) = V(\{\mathbf{r}_{0n}\}) + \sum_{n,\alpha} \left[ \frac{\partial V}{\partial r_{n\alpha}} \right]_0 u_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{p\beta} \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial r_{n\alpha} \partial r_{p\beta}} \right]_0 u_{n\alpha} u_{p\beta} + \dots$$

$$+ \dots + \frac{1}{n!} \sum_{n\alpha} \sum_{p\beta} \frac{\partial^n V}{\partial r_{n\alpha} \dots \partial r_{p\beta}} u_{n\alpha} \dots u_{p\beta} + \dots \quad (19)$$

donde  $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{0n} + \mathbf{u}_n$ , y la componente  $\alpha$  del desplazamiento del ión n-ésimo se ha denotado por  $u_{n\alpha}$ , con  $\alpha, \beta$  representando a una de las tres componentes (x, y, z).

El primer término de este desarrollo, que representa la energía potencial en la configuración de equilibrio de los átomos, es constante ( $= V_0$ ) y, aunque muy importante para el estudio de la energía del enlace atómico, no afecta a los problemas dinámicos por lo que, aquí se puede prescindir de él. Los términos lineales en el desplazamiento se anulan, puesto que  $\nabla \cdot V = 0$ , en  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{0n}$ , al ser  $V$  en ese punto un mínimo de potencial. [Nótese que  $F = -\partial V / \partial r$ , y que la fuerza que actúa sobre un átomo en equilibrio es nula]. Si además se asume que las únicas fuerzas significativas son las que dependen linealmente de los desplazamientos (es decir, que se está en la región elástica donde las fuerzas siguen la ley de Hooke), el anterior desarrollo de Taylor de la energía se puede limitar a los términos cuadráticos, situación que se conoce como *aproximación armónica*, pudiéndose escribir el potencial armónico como

$$V(\{\mathbf{r}_{0n} + \mathbf{u}_n\}) = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{p\beta} K_{np}^{\alpha\beta} u_{n\alpha} u_{p\beta} \quad (20)$$

con

<sup>3</sup> En este capítulo se utilizará indistintamente ión y átomo, pero siempre significando al núcleo atómico junto con los electrones más próximos a él (los electrones internos).

$$K_{np}^{\alpha\beta} = \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial r_{n\alpha} \partial r_{p\beta}} \right]_0 \quad (21)$$

denotando a las componentes de la *matriz de las constantes de fuerza (o matriz de rigidez)*.

Estas aproximaciones, que son generales e independientes de la forma específica que tenga la energía potencial, permiten encontrar muchos rasgos físicos característicos del sistema de átomos en vibración, con un cálculo<sup>4</sup> más simplificado.

En consecuencia, recuperando el término  $V_0$ , la energía total asociada a las vibraciones de los átomos del cristal monoatómico se puede expresar, en la aproximación armónica,

$$E_t = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} m_n \dot{u}_{n\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{p\beta} K_{np}^{\alpha\beta} u_{n\alpha} u_{p\beta} \quad (22)$$

Nótese que el término de energía cinética es sencillo, es una suma de términos referidos a una única coordenada, sin embargo, el término de energía potencial contiene productos de coordenadas diferentes. No obstante, el hecho de que la dependencia de este término sea cuadrática con los desplazamientos permite su reducción –mediante un cambio de variables– a una forma más sencilla que elimina los productos cruzados sin alterar la forma que tiene el término de energía cinética (más adelante se volverá sobre este aspecto del problema).

La aproximación armónica es el punto de partida habitual en el estudio de la dinámica reticular. Proporciona un modelo matemático con soluciones exactas, aunque esta no es su única ventaja. Como ya se ha dicho, explica muchas características de la dinámica reticular de manera más sencilla, y los términos anarmónicos [los términos de orden superior al segundo en el desarrollo (19)] se pueden tratar --cuando se precisa de su consideración, como en el estudio de la conductividad térmica-- como perturbaciones al término armónico dominante. (Este aspecto de la teoría se abordará en el capítulo quinto).

## A. VIBRACIONES EN UN CRISTAL UNIDIMENSIONAL

### 4.5 Potencial armónico con interacción entre pares

La función de energía potencial  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  del apartado 4.4 es general, e incluye la interacción de todos los átomos del cristal. Ahora, como nueva hipótesis simplificadora, se asume que las fuerzas conservativas existentes entre iones se deben a un potencial de

<sup>4</sup> No hay duda de que cada aproximación limita las posibilidades del modelo, pero el esfuerzo inicial es considerablemente menor. No obstante, estos modelos sencillos que se estudian aquí se pueden generalizar con relativa facilidad y aplicar a los materiales reales.

naturaleza tal que, con independencia de su origen físico (iónico, van del Waals, etc.), se puede representar como suma de interacciones independientes entre *pares* de iones (*interacción a dos cuerpos*). Para la situación unidimensional monoatómica, el potencial se expresa

$$V(\{r_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{np} V(r_n - r_p)$$

(El factor  $\frac{1}{2}$  evita duplicaciones al realizar la suma sobre pares de iones.)

Teniendo en cuenta que los desplazamientos son pequeños, se puede tomar como coordenada de posición  $u_n$ , en lugar de  $r_n$ , de manera que la energía armónica de interacción de la red de iones, que ahora se considera como suma de interacciones entre pares de iones y, además, dependiente únicamente de la distancia relativa entre ellos, se puede expresar mediante un desarrollo de Taylor en términos de los pequeños desplazamientos,  $u_n$ , alrededor de la separación de equilibrio,  $(r_{0n} - r_{0p})$ .

Para un par, el desarrollo de Taylor se expresa

$$V(r_n - r_p) = V(r_{0n} - r_{0p}) + \frac{1}{2} u_n^2 \frac{\partial^2 V(r_{0n} - r_{0p})}{\partial r_n^2} + \frac{1}{2} u_p^2 \frac{\partial^2 V(r_{0n} - r_{0p})}{\partial r_p^2} + u_n u_p \frac{\partial^2 V(r_{0n} - r_{0p})}{\partial r_n \partial r_p} \quad (23)$$

De nuevo, el primer término de este desarrollo es constante y no afecta a los problemas dinámicos, se ha prescindido de los términos lineales por ser nulos y, en la aproximación armónica, sólo el término cuadrático es de interés.

Denotando por

$$K_{np} = \left[ \frac{\partial^2 V(r_{0n} - r_{0p})}{\partial r_n \partial r_p} \right]_0; \quad K_{nn} = \sum_{\substack{p \\ p \neq n}} \left[ \frac{\partial^2 V(r_{0n} - r_{0p})}{\partial r_n^2} \right]_0; \quad (24)$$

sumando (23) para todos los  $n$  y  $p$  (después de haber prescindido del primer término por ser constante), se puede escribir la energía potencial del sistema de iones del cristal armónico unidimensional, en términos de las constantes de fuerza  $K_{np}$ ,

$$U_{\text{arm}} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_p K_{np} u_n u_p \quad (25)$$

La sumatoria sobre  $n$ ,  $p$ , en muchas ocasiones se efectúa únicamente sobre pares de vecinos más próximos --porque la amplitud de la interacción suele disminuir con la distancia-- aunque esto no siempre es así y con relativa frecuencia se incluyen interacciones entre segundos, terceros, s-ésimos vecinos.

Si la interacción es isótropa, es decir, si depende únicamente del módulo  $|r_n - r_p|$ , el cálculo de esta energía resulta aún más simplificado.

### Propiedades de las constantes de fuerza

La isotropía y la periodicidad del cristal monoatómico (la simetría de traslación de la red), imponen ciertas limitaciones a las constantes de fuerza, que se reflejan en las propiedades que siguen. Por un lado, de su propia definición, se tiene que son simétricas,

$$K_{np} = K_{pn} \quad (26.a)$$

Y dependen exclusivamente de la distancia entre los átomos  $n$  y  $p$ , puesto que se ha asumido que la energía del cristal depende únicamente de las posiciones relativas del par de átomos.

Además, la simetría de traslación de la red requiere que

$$K_{np} = K_{qs}, \quad \text{si } r_{0n} - r_{0p} = r_{0q} - r_{0s} \quad (26.b)$$

Por otra parte, verifican la regla de la suma

$$\sum_p K_{np} = 0, \quad \text{para cualquier } n \quad (26.c)$$

consecuencia de que la energía del cristal no se altera si todos los átomos se desplazan simultáneamente en un vector de red.

### 4.6 Ecuación de movimiento para un átomo. Modos normales

De la ecuación (25), la fuerza sobre el ión  $n$ -ésimo se expresa,

$$F_n = -\frac{\partial U_{\text{arm}}}{\partial u_n} = -\sum_p K_{np} u_p \quad (27)$$

donde las derivadas de segundo orden de la energía potencial de la red, evaluadas en la configuración de equilibrio, que definen las constantes de acoplamiento o constantes de fuerza [ecuaciones (24)], representan los coeficientes de proporcionalidad entre las fuerzas que actúan sobre los iones y los desplazamientos que experimentan.

La expresión (27) de la fuerza, junto con la ley de Newton, conduce a la siguiente ecuación clásica de movimiento del átomo  $n$ -ésimo

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\sum_p K_{np} u_p, \quad \text{con } p = 1, 2, \dots \quad (28)$$

Se puede escribir una ecuación como la anterior para cada átomo del cristal unidimensional. De modo que en el espacio real se tendría un número semi-infinito de ecuaciones de movimiento muy similares, con la correspondiente solución para el desplazamiento individual.

Pero el conjunto (28) de ecuaciones diferenciales acopladas se puede resolver en términos de modos de vibración independientes —en el que cada átomo vibra con la misma frecuencia pero distinta amplitud— si se utiliza la combinación lineal adecuada de

desplazamientos atómicos individuales. Es decir, en términos de coordenadas normales, empleando soluciones periódicas en el tiempo, de la forma

$$u_n = A_n e^{-i\omega t} \quad (29)$$

con  $A_n$  la amplitud del desplazamiento (que se supone independiente del tiempo) y  $\omega$  la frecuencia angular de vibración.

Pero la simetría de traslación del cristal --que se refleja también en las propiedades de las  $K_{np}$  en el espacio real [por ejemplo, en la ecuación (26.b)]-- permite tomar, como solución tipo (29) para el desplazamiento atómico, una onda progresiva periódica en el espacio y el tiempo, de la forma

$$u_n(k) = A_0(k) e^{i(kna - \omega t)} \quad (30)$$

Esta expresión refleja la idea de que la solución para la celda  $n$ -ésima del cristal sólo difiere de la solución para la celda origen en un factor de fase ligado al vector de la red de Bravais correspondiente (en este caso,  $r_{0n} = na$ , con  $a$  el tamaño de la celda primitiva). Es decir, que el problema se puede resolver considerando únicamente una celda unidad, porque el movimiento de los átomos de las demás celdas está unívocamente determinado.

La sustitución de (30) en la ecuación general del movimiento (28) conduce a la relación auxiliar,

$$-m\omega^2 A_0 = -\sum_p A_0 K_{np} e^{-ik(na - pa)} \quad (31)$$

que también se puede expresar como

$$m\omega^2(k) = D(k) \quad (32.a)$$

donde se ha hecho

$$D(k) = \sum_p K_{np} e^{-ik(na - pa)} \quad (32.b)$$

$D(k)$  es la transformada de Fourier de los elementos  $K_{np}$  de la matriz de la constante de fuerzas y, debido a la simetría (26.b), no depende del valor específico de  $n$ .

La relación (31), o la (32.a), que establece la dependencia de la frecuencia de vibración del modo,  $\omega$ , con el número de onda  $k$ , se denomina la *relación de dispersión*.

Así que, el asumir una solución del tipo (30) para el desplazamiento, la ecuación de movimiento (28) se ha transformado al espacio recíproco y se ha eliminado la variable  $n$  asociada a la posición de los átomos. De esta manera se obtiene una única ecuación para la amplitud de una onda, de número de onda  $k$ , que describe el movimiento colectivo de los átomos.

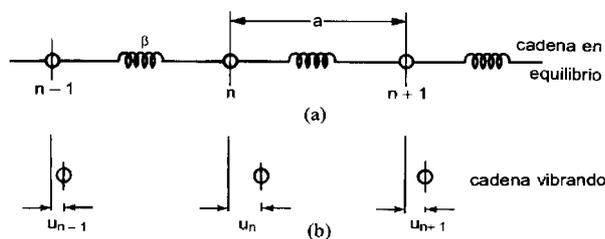
La onda expresada por (30), caracterizada por un vector (número) de onda  $k$  en el espacio recíproco, se denomina onda reticular. (Más adelante se verá que existen tantos valores de  $k$  como número de átomos  $N$ , en movimiento, del cristal).

Las soluciones tipo (30) proporcionan los *modos normales* de vibración, en los que todos y cada uno de los átomos vibra con la misma frecuencia  $\omega$  pero con distinta amplitud.

Con este procedimiento, los movimientos individuales de cada átomo se han transformado en un conjunto de ondas reticulares que se propagan a través del cristal. Y el problema de  $N$  cuerpos se ha transformado en  $N$  problemas de un cuerpo.

#### 4.7 El modelo de la cadena lineal

Se procederá ahora a calcular las vibraciones de un cristal monoatómico unidimensional, constituido por un número semi-infinito de átomos idénticos espaciados periódicamente, con constante de red  $a$ , y suponiendo que las interacciones dominantes entre átomos son las que suceden *entre pares de vecinos más próximos*. Se verá que el cristal se puede asemejar a una cadena unidimensional semi-infinita de átomos de masa  $m$ , ligados entre sí mediante fuerzas lineales restauradoras, representadas por muelles de constante recuperadora  $\beta$  en la figura 4.



**Figura 4.** Esquema de una cadena lineal monoatómica unidimensional. (a) en equilibrio; (b) vibrando, con los átomos desplazados.

En estado de equilibrio existirá un espaciado  $a$  entre los átomos del cristal (igual al tamaño de la celda unidad). Pero cuando los átomos son excitados realizarán movimientos periódicos alrededor de su posición de equilibrio,  $r_{0n}$ , que, por comodidad, se tomará en los nudos de la red. Entonces, se denota por  $r_n$  la posición del átomo  $n$ -ésimo, átomo que está desplazado en  $u_n$  de su posición de equilibrio, es decir,  $r_n = r_{0n} + u_n$ , con  $r_{0n} = na$ .

Ahora, en el instante  $t = 0$ , uno de los átomos se desvía de su posición de equilibrio en una distancia  $u_n$ . La excitación se propagará por la cadena en forma de onda de compresión (sólo se consideran ondas longitudinales) y todos los demás átomos se desplazarán de su posición de equilibrio.

Al suponer la interacción entre vecinos más próximos como la única relevante, en la sumatoria de la ecuación (27) sólo se precisan las constantes de fuerza,  $K_{nn}$ ,  $K_{nn+1}$ ,  $K_{nn-1}$ . De (26.c) se sabe que se debe verificar  $K_{nn} + K_{nn+1} + K_{nn-1} = 0$ , por lo que se puede tomar, por comodidad de cálculo, los siguientes valores,  $K_{nn+1} = K_{nn-1} = -\beta$ , y  $K_{nn} = 2\beta$ .

De manera que la fuerza neta que actúa sobre el átomo  $n$ -ésimo se puede expresar, de acuerdo con (27),

$$F_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) \quad (33)$$

De esta expresión se puede observar que la fuerza entre átomos es una función lineal de los desplazamientos atómicos. Por otro lado, la segunda igualdad indica que se puede expresar la fuerza en términos de la extensión de dos "resortes" que unen el átomo  $n$  a los átomos  $n+1$  y  $n-1$ , con  $\beta$  la constante de fuerza restauradora.

De (33), y de acuerdo con la segunda ley de Newton, la ecuación de movimiento para el átomo  $n$ , se expresa

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (34)$$

en total concordancia con (28).

Para cada átomo de la cadena, representado por el entero  $n$ , se tiene una ecuación como ésta. Es decir, en el espacio real, la ecuación de movimiento de todos y cada uno de los átomos adopta la forma de esta expresión.

Las ecuaciones (34) constituyen un conjunto discreto, pero muy numeroso (el número de átomos interactivos de la cadena), de ecuaciones diferenciales acopladas (la aceleración de un átomo está acoplada a los desplazamientos de los otros) lo que dificulta la resolución. No obstante, en el apartado anterior se ha explicado que el problema se reduce considerablemente si se utiliza una solución tipo modo normal, en forma de onda progresiva periódica en el espacio y en el tiempo, con frecuencia  $\omega_k$  y dependencia exponencial con el número de onda  $k$  que, de acuerdo con (30), se expresa por

$$u_n(k) = A_0 \exp[i(kna - \omega_k t)] \quad (35)$$

(Nótese que en esta expresión ya está reflejado el hecho de que, en la cadena, la onda sólo está definida en cada posición atómica,  $x_{n0} = na$ , y no en valores de  $x$  intermedios).

Se puede resolver la ecuación de movimiento para cada onda. Diferenciando (35) dos veces respecto al tiempo, para un valor dado de  $k$ , y substituyendo en (34) se obtiene,

$$-m\omega_k^2 = \beta(e^{ika} + e^{-ika} - 2) = 2\beta(\cos ka - 1)$$

De donde, teniendo en cuenta que  $(1 - \cos\theta) = 2\text{sen}^2(\theta/2)$ , se puede deducir la relación de dispersión

$$\omega_k = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \text{sen} \frac{ka}{2} \right| \quad (36)$$

(Se ha tomado el valor absoluto porque la frecuencia debe ser positiva, con independencia del valor de  $k$ , es decir, del sentido, derecha o izquierda, con que se propague la onda).

La relación de dispersión es independiente de  $n$ , por lo que en un modo *todos* los átomos vibran con la misma frecuencia  $\omega_k$  (aunque con distinta amplitud), y *todos* contribuyen a cada modo de vibración definido por  $k$ .

En cuanto a la frecuencia de vibración  $\omega_k$ , ya no es directamente proporcional a  $k$ , para cualquier valor de  $k$  (como en el modelo continuo), sino que tiene una dependencia periódica, en este caso particular, sinusoidal. Al no ser la dependencia lineal, se está en un medio con dispersión. Además, las frecuencias no adoptan cualquier valor porque, como se verá en un próximo apartado, los valores de  $k$  son discretos.

La ecuación para el desplazamiento correspondiente a cada  $k$ , conduce al mismo tipo de relación  $\omega$ - $k$ , por lo que es evidente que se ha logrado una enorme reducción en la complejidad del problema. No obstante, la relación de dispersión  $\omega$ - $k$  se debe resolver tantas veces como valores posibles de  $k$  existan, y más adelante se verá que son  $N$ , tantos como átomos tiene la cadena. Cada valor permitido de  $k$ , asociado a una frecuencia de vibración de los átomos  $\omega_k$  definida por (36), representa un modo normal del sistema. Y cada modo oscila independientemente de los demás modos.

En cuanto a la solución para el desplazamiento real dependiente del tiempo del átomo  $n$ -ésimo, cabe esperar que sea una superposición lineal de las ondas permitidas en la cadena (los modos normales), que se puede representar matemáticamente por

$$u_n(t) = \sum_k A_k \cdot e^{[i(kna - \omega_k t)]} \quad (37)$$

con la sumatoria extendida a todos los posibles  $k$ .

En cada término de esta ecuación aparece una de las frecuencias  $\omega_k$ . El movimiento de los átomos es múltiplemente periódico.

El modelo unidimensional que se acaba de analizar y que, a primera vista, puede parecer de una simplicidad excesiva como para ser de aplicabilidad a un sólido real, permite describir las vibraciones reticulares de los cristales cúbicos en las direcciones más sencillas, como son la [100], [110] y [111], porque, cuando la onda se propaga en estas direcciones, planos completos de átomos se mueven en fase, y el desplazamiento del plano  $r$ -ésimo de su posición de equilibrio se puede describir por una única coordenada  $u_r$ , lo que permite transformar el problema en unidimensional.

La consideración de interacción únicamente entre vecinos más próximos está justificada en aquellos casos en que se puede describir el cristal en términos de átomos neutros interaccionando mediante fuerzas de corto alcance. Ejemplos característicos incluyen a los cristales monoatómicos (un único átomo asociado al nudo de la red de Bravais) como los metales, y también en el caso de semiconductores homopolares elementales (tipo Si).

#### 4.7.1 Análisis de la relación de dispersión

La relación de dispersión  $\omega$ - $k$  (denominada también espectro de frecuencias) de la ecuación (36) se ha representado en la figura 5, en donde se ha asumido una distribución continua de valores<sup>5</sup>. Es interesante fijarse en la periodicidad que muestra, y en que la región entre dos máximos se corresponde con el intervalo  $\Delta k = 2\pi/a$ . Este intervalo de espacio- $k$  tiene el tamaño, y coincide, con la primera zona de Brillouin del cristal monoatómico unidimensional, definida entre  $(-\pi/a < k \leq \pi/a)$ .

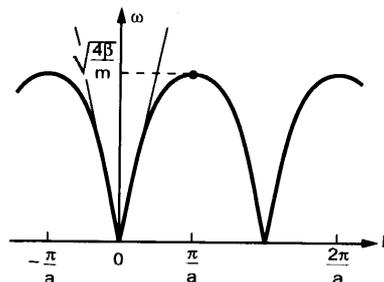


Figura 5. Relación de dispersión para una cadena monoatómica unidimensional.

<sup>5</sup> El espaciado entre dos valores de  $k$  es tan pequeño que se puede representar la relación de dispersión mediante una curva continua, aunque los valores permitidos forman un conjunto discreto.

Algunos segmentos de la relación de dispersión son particularmente interesantes, por lo que es conveniente tratarlos con algo de detalle.

### *Límite de longitud de onda larga*

De la relación de dispersión, se puede observar que para valores de  $k$  muy pequeños, mucho menores que  $\pi/a$ , la relación entre  $\omega$  y  $k$  es prácticamente lineal (es decir, casi no hay dispersión), ya que  $\text{sen}(ka/2) \approx ka/2$  y, por tanto, se puede aproximar a

$$\omega = ka \sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (k \ll \pi/a) \quad (38)$$

En este límite de *longitud de onda larga* (mucho mayor que el doble de la distancia interatómica) la velocidad de fase es prácticamente constante e igual a la velocidad de propagación de las ondas sonoras ( $v_s$ ),

$$v_f = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (39.a)$$

La velocidad de grupo, de (36), está definida por

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right| \quad (39.b)$$

y, en el límite  $k \rightarrow 0$ , proporciona la velocidad del sonido

$$v_g = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = v_s = v_f \quad (39.c)$$

El medio se comporta como si fuese un continuo elástico y homogéneo, y los conceptos de ondas acústicas introducidos en el apartado 4.2 resultan adecuados. (No obstante, en un cristal unidimensional sólo hay una velocidad del sonido, ya que la dirección de propagación y de polarización es única). Esta aproximación de bajas frecuencias es aplicable hasta valores de frecuencia del orden de  $10^{12}$  Hz.

### *Vibraciones con longitud de onda pequeña*

Según aumenta el valor de  $k$ , los efectos de la dispersión se hacen cada vez más notorios, y  $\omega$  deja de depender linealmente de  $k$ . De la relación de dispersión se tiene

$$v_f = \frac{\omega}{k} = v_s \frac{|\text{sen } ka/2|}{ka/2} \quad (40.a)$$

y

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = v_s \left| \cos \frac{ka}{2} \right| \quad (40.b)$$

siendo  $v_s$  la velocidad máxima de propagación.

Como se observa, a diferencia de la cuerda elástica, la velocidad de propagación de la onda a lo largo de una cadena discreta, depende de la longitud de onda.

*Caso especial con  $\lambda = 2a$*

De la expresión anterior de  $v_g$  se puede apreciar que, para  $\lambda = 2a$ ,  $k \rightarrow \pi/a$  y  $v_g \rightarrow 0$ , es decir, la velocidad de transporte de energía de las vibraciones se anula. Esto significa que los modos de vibración con  $k = \pi/a$  caracterizan a una onda estacionaria. En este caso, los átomos vecinos se desplazan en la misma cantidad pero en sentido opuesto, es decir,  $u_n = -u_{n+1}$ . (En un subapartado posterior se volverá sobre este punto).

*Máxima frecuencia de propagación*

También es interesante notar que existe un límite a la frecuencia de propagación de la onda, que está determinado por el espaciado de la red, y cuyo valor, que es fácilmente deducible de la relación de dispersión, es

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} = \frac{2v_s}{a} \quad (41)$$

Esta es la denominada frecuencia de corte de la red. Ondas de frecuencia superior no se pueden transmitir. Este concepto de *zona de frecuencias prohibidas* es una propiedad general, que se mantiene para el caso tridimensional.

## 4.8 Características de las ondas reticulares

A diferencia del continuo elástico del apartado 4.2, que puede propagar cualquier onda que satisfaga la relación de dispersión, sin restricciones a su frecuencia, en el cristal unidimensional aparecen limitaciones en los valores que puede adoptar el número de onda y la frecuencia, como se mostrará a continuación.

### 4.8.1 Valores permitidos del número de onda

En apartados anteriores, las vibraciones de los átomos de la cadena se han asemejado a ondas de desplazamiento caracterizadas por el número de onda  $k$  y la correspondiente frecuencia  $\omega(k)$ . Pero no se ha considerado qué valores puede adoptar  $k$ , puesto que no se ha tenido en cuenta el tamaño de la cadena, ni se han aplicado condiciones de contorno cuando se ha resuelto la ecuación de movimiento (pese a que, implícitamente, se estaba presuponiendo condiciones de contorno cíclicas al buscar soluciones tipo onda progresiva).

Se pueden considerar dos situaciones asociadas a la cadena lineal de  $N$  átomos. En la primera los extremos de la cadena están fijos. En la segunda, la cadena de átomos forma un gran anillo de tal modo que el último átomo coincide con el primero. Si se adopta esta segunda posibilidad, que son las denominadas condiciones de contorno *cíclicas*, *periódicas* o de *Born-Karman*, se tiene para los desplazamientos

$$u_{n+N} = u_n$$

porque el átomo  $n+N$  coincide con el átomo  $n$ .

Utilizando en esta igualdad soluciones del tipo de la expresión (35), tras operar, se llega a que para satisfacer esta condición de contorno se debe verificar,

$$\exp(ikNa) = 1$$

es decir,

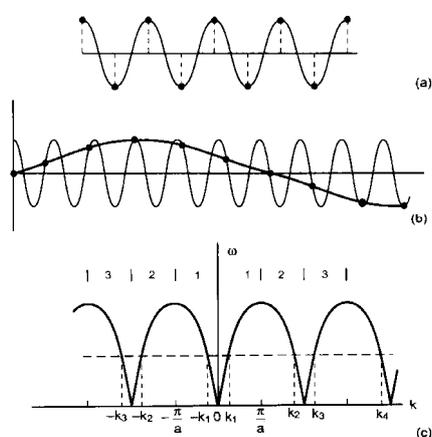
$$kNa = 2\pi n \quad \text{con } n \text{ entero.}$$

De donde se deduce que  $k$  adopta los valores reales dados por,

$$k = \frac{2\pi}{Na} n \quad \text{con } n \text{ entero} \quad (42)$$

#### 4.8.2 Reducción del dominio de $k$ a la primera zona de Brillouin

Si a un valor cualquiera de  $k$  dado por la expresión (42) se le añade una magnitud múltiplo de  $2\pi/a$  –un vector de red recíproca–, la solución (35) para el desplazamiento resulta ser la misma que con el  $k$  original puesto que, simplemente, se introduce un factor  $e^{i2\pi m} = 1$ , que liga las soluciones. Es decir, que en el espacio real el desplazamiento de los átomos de la cadena es idéntico en ambos casos. [En la figura 6(a), (b) se ilustra cómo ondas cuyos valores de  $k$  difieren en un vector de red recíproca representan el mismo conjunto de desplazamientos atómicos].



**Figura 6.** (a) Desplazamientos atómicos para una onda de constante de propagación  $k = \pi/a$ . (b) El mismo conjunto de desplazamientos atómicos se puede representar por ondas de diversas longitudes de onda. En ambas figuras los desplazamientos atómicos se han representado como transversales para mayor claridad, pero no hay que olvidar que se está tratando con modos longitudinales. (c) Diversos periodos de la relación de dispersión, para la red monoatómica. Se puede observar que a una frecuencia dada se le pueden asociar muchos valores de  $k$ .

De manera que toda la información útil se encuentra en las ondas reticulares cuyo número de onda  $k$ , está confinado a un intervalo de tamaño  $2\pi/a$ , es decir, que los valores de  $k$  se pueden limitar al rango,

$$-\pi/a < k \leq \pi/a.$$

Este hecho lleva asociado el que los valores posibles de  $n$  en (42) sean  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N/2$ . (El valor  $n = 0$  no se considera porque supone que todos los átomos están en reposo). Es decir, hay  $N$  posibles valores de  $k$ , tantos como número de átomos o celdas elementales<sup>6</sup> haya en la cadena. A cada valor de  $k$  le corresponde una función propia del tipo (35) y, en consecuencia, el número de funciones o soluciones linealmente independientes es  $N$ .

Por otro lado, en la zona  $(-\pi/a < k < \pi/a)$  sólo hay dos posibilidades para describir a un mismo conjunto de desplazamientos atómicos, una onda que se propaga hacia la derecha con  $k_1$  o una que va hacia la izquierda con  $-k_1$ .

#### 4.8.3 Ondas reticulares y zonas de Brillouin

Es interesante incidir sobre el significado físico de las soluciones en función del valor del vector de onda  $k$ .

Si se considera la onda de máxima frecuencia, la de valor  $k = \pi/a$ , se observa que corresponde a una onda estacionaria con la forma

$$u_n = A.\exp[i(kna - \omega_k t)] = A.\exp[(-i\omega_k t)]\cos n\pi$$

Esta onda estacionaria se puede considerar el resultado de componer dos ondas progresivas con la misma frecuencia, longitud y amplitud, que se propagan en sentidos opuestos. En una onda reticular de este tipo, los átomos consecutivos oscilan con un defasaje de  $180^\circ$  entre sí, es decir, las fases de los átomos son opuestas según que la posición del átomo  $n$ -ésimo sea par o impar. La onda con este valor de  $k$  se ve "sostenida" por la periodicidad del cristal.

<sup>6</sup> Téngase en cuenta que en el caso en consideración, asociado a cada nudo de red hay un único átomo, y que la celda primitiva tiene una longitud  $a$ .

Como ya se ha dicho, cualquier otro valor de  $k$ , en la región  $-\pi/a < k < \pi/a$ , dará lugar a un movimiento vibratorio que comprende determinados posibles desplazamientos atómicos, pero este mismo conjunto de desplazamientos atómicos instantáneos se puede también asociar con otras ondas de  $k$  más grande, fuera del rango en consideración, estando las diversas representaciones correspondientes a un mismo desplazamiento atómico y una misma frecuencia,  $\omega$ , asociadas a intervalos diferentes de la gráfica  $\omega$  versus  $k$ , [figura 6(c)].

No obstante, se sabe que las soluciones correspondientes a valores de  $k$  distintos a los de la primera zona de Brillouin se pueden superponer a estos, mediante un simple desplazamiento de los  $k$  en un valor,  $\pm m2\pi/a$ . (Nótese que la velocidad de grupo tampoco se ve alterada por la sustracción o adición a  $k$  de un múltiplo de  $2\pi/a$ ). En consecuencia, cualquier disposición atómica que se pueda expresar mediante una solución sinusoidal de cualquier longitud de onda se puede representar por, o reducirse a, una solución sinusoidal que pertenezca a la zona central, limitada por  $-\pi/a < k \leq \pi/a$ . Esta zona privilegiada, --de tamaño  $2\pi/a$ , que es el tamaño del vector base de la red recíproca<sup>7</sup> correspondiente a la red real asociada a la cadena de átomos--, es la primera zona de Brillouin para la red periódica unidimensional de espaciado  $a$ . Las otras regiones, para las que el carácter físico de las soluciones es análogo al de la primera zona, salvando la traslación  $\pm m \frac{2\pi}{a}$  sobre el eje  $k$ , corresponden a la segunda, tercera, etc., zona de Brillouin<sup>8</sup>, respectivamente. Estas zonas revelarán aún más su importancia según se vaya progresando en la teoría, por ejemplo, cuando en un próximo apartado se consideren las interacciones anarmónicas.

#### *Relación con la difracción*

Es posible profundizar un poco más en el significado físico de las ondas con  $|k| = \pi/a$  ayudándose de la ley de Bragg. Para un cristal unidimensional, con ondas propagándose en la cadena, el ángulo de Bragg vale  $0^\circ$  ó  $90^\circ$ . De manera que, en el caso que nos ocupa, la expresión de la ley de Bragg,  $2d \sin \theta = n\lambda$ , queda reducida a,

$$2a = n(2\pi/k)$$

de donde

$$k = n(\pi/a)$$

Es decir, que las ondas progresivas con  $k = \pm\pi/a$  satisfarán las condiciones de una reflexión de Bragg, lo que da lugar a una situación de onda estacionaria. Por tanto, si se excita el

<sup>7</sup> Nótese de qué manera tan sencilla el problema de la propagación de las vibraciones reticulares ha conducido a la noción de red recíproca, sin haber forzado su introducción. Aquí se tiene un ejemplo más de la utilidad del espacio recíproco.

estado con  $k = \pi/a$ , se obtiene también el correspondiente a  $k = -\pi/a$ . Un proceso de interferencia de estas ondas, genera una onda estacionaria de velocidad de grupo nula, que no transporta energía. Es en este sentido que la onda se ve “sostenida” por la periodicidad de la red.

#### 4.9 Densidad de modos en un cristal unidimensional

De la ecuación (42) que establece los valores permitidos de  $k$ , se tiene que la diferencia entre dos valores adyacentes de  $k$  es,

$$\Delta k = \Delta n \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{Na}$$

puesto que  $\Delta n = 1$ . El valor de  $\Delta k$  depende del tamaño de la muestra ( $L = Na$ ). De manera que, para cada muestra existe una distribución uniforme de modos en el espacio de las  $k$ .

Pero en un cristal  $N$  es muy grande, y se puede suponer que los valores de  $k$  en el espacio recíproco están tan próximos que la distribución es casi continua. En este caso, resulta más conveniente trabajar con una *densidad de modos o de estados*,  $g(k)$ , definida de manera que  $g(k)dk$  proporcione, el número de estados con número de onda entre  $k$  y  $k + dk$ , con independencia de a qué valor de  $k$  se refiere el intervalo.

Puesto que una unidad elemental de espacio recíproco (en este caso unidimensional, una unidad de longitud de espacio- $k$ ) lleva asociado

$$1/\Delta k_{\min} = Na/2\pi \quad (43)$$

valores de  $k$  (es decir, una densidad  $\rho_R$ ), el número de modos por elemento  $dk$  de espacio- $k$  resulta

$$dn(k) = g(k)dk = (Na/2\pi)dk = (L/2\pi)dk \quad (44)$$

siendo  $L$  la longitud de la muestra.

El valor  $dn(k)$  depende del tamaño elegido para el intervalo, mientras que  $g(k)$  es una propiedad característica del sistema. En el caso unidimensional, al ser  $dk$  la unidad elemental del espacio- $k$ ,  $g(k)$  coincide con  $\rho_R$ . Esto no sucede en otras situaciones.

En lugar de trabajar con condiciones periódicas, como se ha estado haciendo en todo el apartado 4.8, se podría haber escogido igualmente un modelo de cadena con los átomos

---

<sup>8</sup> La noción de zonas de Brillouin y muchas de sus propiedades se ha introducido en el capítulo primero.

extremos fijos. Ambas situaciones son equivalentes, conducen al mismo número de modos y a los mismos resultados físicos, como se indica en el ejercicio que sigue.

#### *Densidad de modos de frecuencia*

Resulta muy conveniente disponer también una función de distribución de frecuencias,  $g(\omega)$ , o densidad de modos por unidad de rango de frecuencia, definida de manera que  $g(\omega)d\omega$  proporcione el número de modos con frecuencias permitidas en el intervalo  $[\omega, \omega + d\omega]$ , con independencia de a qué valor de  $\omega$  se refiere el intervalo. Esto conduce a la necesidad de especificar cómo se normaliza el cálculo de  $g(\omega)$ . Dependiendo de los textos, y de las circunstancias, puede ser por mol, por celda primitiva, etc.

#### **4.10 Vibraciones de un cristal unidimensional biatómico**

En el apartado 4.7 se ha estudiado la dinámica reticular de un cristal monoatómico, representado por una cadena cuyos átomos constituyentes son del mismo tipo y tienen el mismo espaciado entre ellos. Pero es frecuente que un cristal real tenga dos (o más) átomos de especies químicas diferentes en la celda primitiva, o dos átomos iguales pero con separaciones distintas entre ellos, etc. La dinámica reticular de estas estructuras es diferente a la de los cristales monoatómicos, es por eso que se estudiará ahora las vibraciones atómicas de un cristal unidimensional con estas características, que se puede modelizar mediante una cadena lineal de átomos con celda primitiva biatómica.

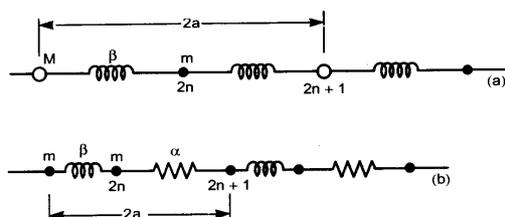
Una equivalencia real del modelo sería el estudio de la propagación de una onda a lo largo de ciertas direcciones sencillas de un cristal de estructura tipo C1Na, como la [111], donde cada átomo de una especie pertenece a un conjunto de planos paralelos e intercalados entre sí, planos que se pueden asemejar a los átomos de la cadena lineal biatómica (en completa analogía con lo explicado para la cadena monoatómica).

##### **4.10.1 Modelo básico. Ecuaciones de movimiento. Relaciones de dispersión**

En la aproximación de vecinos más próximos, hay varios modelos posibles de cadena biatómica. El más sencillo es una cadena compuesta por átomos diferentes, de masa  $M$  y  $m < M$ , con fuerzas idénticas entre pares vecinos [figura 7(a)], es decir, los resortes imaginarios que enlazan los átomos tendrían todos la misma rigidez.

Otro modelo sería el formado por átomos idénticos de masa  $m$ , unidos entre sí por muelles alternantes de distinta rigidez [figura 7(b)]. Los resultados que se obtienen en cada caso (y en otros modelos posibles) son similares. Se estudiará con detalle el primer modelo.

Se supone que el espaciado entre átomos es  $a$ , por lo que ahora la longitud de la celda unidad es  $2a$ . Se considera la celda  $n$ -ésima y se denota por  $2na$  la posición de equilibrio de los átomos más ligeros, de masa  $m$ , y por  $(2n+1)a$  la de los átomos de masa  $M$ . Los desplazamientos correspondientes serán  $u_{2n}, u_{2n+1}$ . De nuevo se supone que se verifica la ley de Hooke.



**Figura 7.** (a) Cadena unidimensional biatómica formada por átomos diferentes conectados por fuerzas recuperadoras idénticas. (b) Cadena lineal biatómica formada por átomos idénticos conectados por fuerzas recuperadoras diferentes.

Mediante un procedimiento análogo al del apartado 4.7 se determinan las ecuaciones del movimiento de cada átomo, que resultan

$$F_{2n} = m \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \quad (46)$$

$$F_{2n+1} = M \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta (u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1})$$

con  $\beta$  la constante de recuperación, que se sabe relacionada con el módulo de elasticidad.

Se busca para cada átomo de la celda primitiva una solución del tipo (35), es decir

$$u_{2n} = A \cdot \exp\{i[2kna - \omega_1 t]\} \quad (47)$$

$$u_{2n+1} = B \cdot \exp\{i[ka(2n+1) - \omega_2 t]\}$$

donde, al tener los átomos masas distintas, se ha supuesto que las correspondientes amplitudes de vibración son diferentes, y que las frecuencias de vibración no tienen por qué ser las mismas.

Teniendo en cuenta que

$$u_{2n+2} = A \cdot \exp\{i[k(2n+2)a - \omega_1 t]\} = u_{2n} \exp(+i2ka)$$

$$u_{2n-1} = B \cdot \exp\{i[k(2n-1)a - \omega_2 t]\} = u_{2n+1} \exp(-i2ka)$$

diferenciando dos veces (47) y sustituyendo las expresiones correspondientes en (46), tras simplificar, se obtienen las siguientes relaciones,

$$\begin{aligned} -m\omega_1^2 u_{2n} &= \beta \left[ (1 + e^{-2ika}) u_{2n+1} - 2u_{2n} \right] \\ -M\omega_2^2 u_{2n+1} &= \beta \left[ (1 + e^{2ika}) u_{2n} - 2u_{2n+1} \right] \end{aligned} \quad (48)$$

La segunda ecuación proporciona,

$$u_{2n+1} = \frac{\beta(1 + e^{2ika})}{2\beta - M\omega_2^2} u_{2n} \quad (49)$$

Si se sustituye  $u_{2n}$  y  $u_{2n+1}$  por sus expresiones (47), se llega a que la igualdad (49) se verifica para todo  $t$ , sólo si  $\omega_1 = \omega_2$ , es decir, si la frecuencia de vibración de cada tipo de átomo es la misma.

Introduciendo  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  en (48), expresando las exponenciales por su forma trigonométrica y ordenando resulta

$$\begin{aligned} (2\beta - m\omega^2)A - 2\beta \cos(ka) B &= 0 \\ -2\beta \cos(ka)A + (2\beta - M\omega^2) B &= 0 \end{aligned} \quad (50)$$

La solución a este sistema de ecuaciones homogéneas se obtiene haciendo nulo el determinante asociado

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos ka \\ -2\beta \cos ka & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Resolviendo, y agrupando en potencias de  $\omega$ , se llega a

$$\omega^4 - \frac{2\beta(m+M)}{mM} \omega^2 + 4\beta^2 \frac{\sin^2 ka}{mM} = 0$$

y, puesto que los valores negativos de  $\omega^2$  carecen de sentido físico, la solución se expresa,

$$\omega^2 = \frac{\beta(m+M)}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM \sin^2 ka}{(m+M)^2}} \right] \quad (51)$$

Los valores positivos de  $\omega^2$  proporcionan, a diferencia con la red monoatómica, dos valores de  $\omega$  para un mismo  $k$ . En consecuencia, la representación de  $\omega$  en función de  $k$  genera dos *ramas*,  $\omega_+(k)$  y  $\omega_-(k)$ , para la relación de dispersión. Al igual que para la cadena monoatómica, cada rama de la relación de dispersión es periódica en  $k$ , con un periodo igual al vector de red recíproca, que en este caso<sup>9</sup>, es  $2\pi/2a = \pi/a$ . A la rama  $\omega_+$  se la denomina *rama óptica* y a la  $\omega_-$  *rama acústica*.

#### 4.10.2 Análisis de la relación de dispersión

Existen puntos de interés particular en ambas ramas de la relación de dispersión, como son los próximos al centro de la zona de Brillouin ( $k \approx 0$ ), y los cercanos a las fronteras de la misma ( $k \approx \pm\pi/2a$ ).

Para valores pequeños de  $k$  ( $ka \ll \pi/2$ ), se puede aproximar  $\sin ka \approx ka$  y, tras hacer un desarrollo binomial<sup>10</sup> de la expresión entre paréntesis cuadrados de la ecuación (51), las soluciones se escriben:

-- para la rama óptica, despreciando los términos en  $k^2a^2$  y superiores,

$$\omega_+(0) = \sqrt{\frac{2\beta(m+M)}{mM}} \quad (52)$$

-- para la rama acústica, manteniendo el término en  $k^2a^2$ , que es pequeño y tiende a cero con  $k$ ,

$$\omega_-(0) = ka \sqrt{\frac{\beta}{2(m+M)}} \quad (53)$$

Se puede ver que la relación obtenida para la rama acústica se asemeja a la de la red monoatómica.

Por otro lado, para la rama óptica, la velocidad de grupo es nula y la velocidad de fase infinita, cuando  $k \rightarrow 0$ .

En el borde de la zona de Brillouin, el valor máximo  $k_{\max} = \pi/2a$ , proporciona

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} \quad (\text{rama óptica}) \quad (54)$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} \quad (\text{rama acústica}) \quad (55)$$

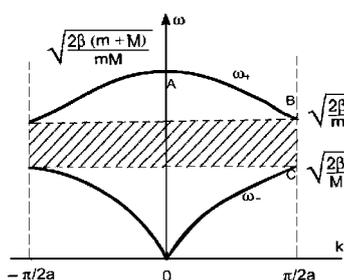
<sup>9</sup> El cristal bajo consideración tiene una celda unidad de tamaño  $2a$ .

<sup>10</sup> En tanto que,  $(1 \pm x)^n = 1 \pm nx - n(n-1)x^2/2! \pm \dots$

Las dos ramas se encuentran separadas por una región de *frecuencias prohibidas* en la que no existen modos reticulares

$$\sqrt{\frac{2\beta}{M}} < \omega < \sqrt{\frac{2\beta}{m}} \quad (56)$$

Si se intenta excitar vibraciones en este rango de frecuencia, se ven amortiguadas por la propia red. (Nótese, sin embargo, que si en la cadena aparecen defectos, por ejemplo, algunos átomos de masa  $M$  que ocuparan los sitios de los  $m$ , aparecerán soluciones en la región prohibida, son los denominados *modos locales*).



**Figura 8.** Relación de dispersión para una red unidimensional biatómica de átomos diferentes (noten que la longitud de la celda unidad es  $2a$ ). En A los dos tipos de átomos oscilan en antifase. En B el átomo de masa  $m$  es el que oscila y  $M$  esta en reposo. En C oscila el de masa  $M$ .

La representación de las ramas de la curva de dispersión, para  $m < M$ , se muestra en la figura 8. El tamaño del intervalo de frecuencias prohibidas depende de la relación  $m/M$ , que también determina la anchura de la rama óptica. Cuanto más se asemejen las masas de los átomos más estrecha será la banda de frecuencias prohibidas.

El significado físico de cada rama se entiende mejor determinando el coeficiente entre amplitudes. La ecuación (49) se puede escribir

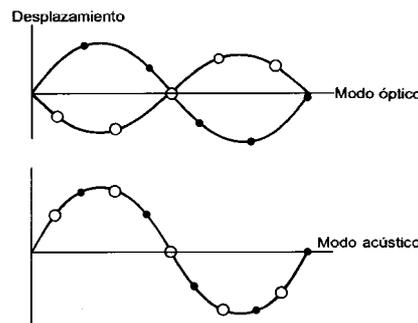
$$\frac{u_{2n+1}}{u_{2n}} = \beta \frac{1 + e^{2ika}}{2\beta - M\omega^2} \quad (57)$$

Tomando el límite para  $k \rightarrow 0$ , y considerando las expresiones correspondientes a los desplazamientos, se obtiene

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{u_{2n+1}}{u_{2n}} = \frac{B}{A} = \frac{2\beta}{2\beta - M\omega^2} \quad (58)$$

Para la rama acústica, la frecuencia tiende a cero,  $\omega \rightarrow 0$ , cuando  $k \rightarrow 0$ , con lo que  $B/A = 1$ . En consecuencia, en un modo acústico de vibración, los dos tipos de átomos se mueven en la misma dirección y con igual amplitud, lo que equivale a suponer que las celdas unidad se desplazan como un todo.

Para la rama óptica,  $\omega = \omega_+$ , sustituyendo en (57) el valor de  $\omega_+$  de (52) tomando el límite y operando resulta,  $B/A = -m/M$ , por lo que los desplazamientos de cada tipo de átomo tienen sentidos opuestos y amplitudes inversamente proporcionales a las masas; en consecuencia, el centro de masas de cada celda no se desplaza. En cuanto a la frecuencia del modo, su valor depende de la masa reducida  $m^* = mM/(M+m)$ . El distinto comportamiento de los modos ópticos y acústicos se ilustra en la figura 9.



**Figura 9.** Los desplazamientos atómicos asociados a las vibraciones de una red biatómica: (a) de la rama óptica, (b) de la rama acústica. De nuevo, por claridad, se han representado los desplazamientos transversales en lugar de los longitudinales.

En los cristales iónicos, donde los iones de la base cristalina tienen cargas opuestas, los modos ópticos se pueden excitar mediante un campo eléctrico, o mediante una onda luminosa --porque el campo electromagnético hace que los iones se muevan en sentidos opuestos-- de ahí, el nombre de rama óptica.

#### 4.10.3 Valores permitidos del número de onda

Al igual que para la cadena lineal monoatómica, cabe preguntarse sobre los valores permitidos de  $k$  y los posibles modos de vibración del sistema. De nuevo se supone una cadena finita, con  $N$  celdas elementales y condiciones periódicas de Born-Karman, que ahora se expresan

$$\begin{aligned} U_{2n+2N} &= U_{2n} \\ U_{2n+1+2N} &= U_{2n+1} \end{aligned} \quad (59)$$

Utilizando una solución tipo (47) y siguiendo un procedimiento análogo al empleado para la red monoatómica en el subapartado 4.8.1, se llega a la igualdad

$$A \cdot \exp[i(2n+2N)ka - \omega t] = A \cdot \exp[i(2nka) - \omega t]$$

De donde se deduce que,

$$\exp(i2Nka) = 1,$$

y, en consecuencia,

$$k = 2\pi n/2aN \quad \text{con } n \text{ entero.} \quad (60)$$

Si a  $k$  se le añade una magnitud múltiplo de  $2\pi/2a$  no se alteran las exponenciales, por lo que se puede limitar los valores de  $k$  al intervalo

$$-\pi/2a < k \leq +\pi/2a$$

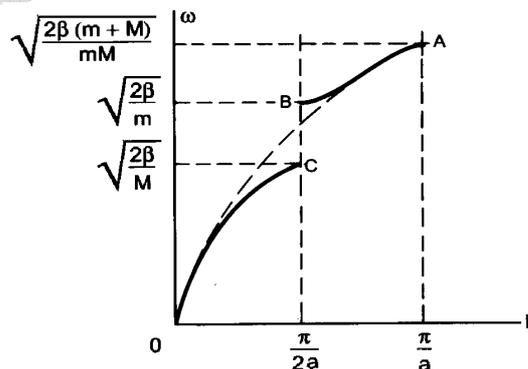
Como en el caso de la red monoatómica, este intervalo coincide con la primera zona de Brillouin, puesto que la celda primitiva de la red real bajo consideración tiene de tamaño  $2a$ .

El número de valores distintos permitidos de  $k$  en este intervalo se reduce a los derivados de la ecuación (60), con  $n = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$ , donde  $N$  es el número de celdas elementales (primitivas) que hay en la cadena. Por tanto, hay  $N$  valores posibles de  $k$ .

Como para cada  $k$  hay dos modos de vibración (hay dos átomos por celda primitiva) el número total de modos es  $2N$ , es decir, tantos como número de átomos hay en la cadena. También el número de ecuaciones de movimiento es  $2N$ .

#### 4.10.4 Consideraciones sobre la cadena lineal biatómica

Es natural preguntarse qué ocurre al modelo biatómico en consideración cuando el valor de  $M \rightarrow m$ . En el caso  $m = M$  el vano existente entre la rama acústica y la rama óptica desaparece y se recobra los resultados de la cadena monoatómica del apartado 4.7, con la zona de Brillouin definida entre  $]-\pi/a, +\pi/a]$ . Es fácil ver que la ecuación (51) se transforma en la relación correspondiente a la cadena monoatómica, y que la zona de Brillouin tiene de tamaño  $2\pi/a$ .



**Figura 10.** La relación de dispersión de la figura 9, representada de manera diferente (en el denominado esquema zonal extendido), con el fin de facilitar la comparación con la correspondiente relación de la red monoatómica de la figura 5.

Para el caso en que  $m \neq M$ , la celda primitiva tiene una dimensión  $2a$  (el doble que en la cadena monoatómica) pero la zona de Brillouin se define entre  $]-\pi/2, +\pi/2]$ , es decir, tiene dimensión mitad. Sin embargo, ahora existen dos ramas en la zona de Brillouin. Se puede representar (figura 10) la rama inferior entre  $0$  y  $\pi/2a$ , y la superior entre  $\pi/2a$  y  $\pi/a$ , de esta manera la comparación entre el caso monoatómico y biatómico se facilita; cuando  $M \rightarrow m$ , los puntos C y B se aproximan y se tendría el caso monodimensional

Esta forma de representar  $\omega$  versus  $k$ , en la que para cada  $k$  sólo hay una frecuencia  $\omega$  en el rango  $-\pi/a < k \leq \pi/a$ , y escogida porque facilita la comparación entre red monoatómica y biatómica, parece sugerir, sin embargo, una cierta arbitrariedad en la forma de asignar valores a  $k$  para el caso de una red biatómica. Para evitar ambigüedades se suele asignar a cada modo los valores de  $k$  más pequeños posibles, lo que permite establecer la regla de que *el rango de valores de  $k$  varía en el intervalo  $2\pi$ /(tamaño de la celda primitiva) con independencia del número de átomos que ésta lleve asociado*. De esta forma se tendrá para la red biatómica dos ramas de  $N$  modos cada una, definidas en el rango  $-\pi/2a < k \leq \pi/2a$ .

#### *Comentarios sobre los modelos unidimensionales armónicos*

En los apartados anteriores sólo se ha considerado ondas longitudinales en cristales unidimensionales; pero en los cristales reales también se pueden excitar vibraciones transversales, cuyos desplazamientos atómicos ocurren en dirección normal a la de propagación. Cuando se estudian estos *modos transversales* se encuentra que tienen características similares a los modos longitudinales. Obviamente las fuerzas que actúan en el desplazamiento transversal son diferentes (de hecho son más débiles) que las que existen en el longitudinal, y dan lugar a una nueva rama de modos dispersivos con frecuencias inferiores a las de la rama longitudinal. En general, cualquier desplazamiento arbitrario de los átomos excita varios de estos modos distintos. Es decir, que en un cristal se pueden excitar de manera simultánea vibraciones longitudinales y transversales. De hecho, se considera que se pueden excitar dos oscilaciones transversales independientes además de la longitudinal, aunque la mayoría de las veces lo que se excita son *modos mixtos* con componentes de ambos tipos.

Por otra parte, aunque la aproximación armónica pueda parecer algo cruda, tiene la ventaja de proporcionar un modelo matemático con soluciones exactas. Además de permitir la introducción de términos de mejora (por ejemplo, anarmónicos) sin que esto ocasione una gran distorsión en los conceptos básicos del marco armónico.

## B. VIBRACIONES EN UN CRISTAL TRIDIMENSIONAL POLIATÓMICO

El análisis de las vibraciones atómicas de un cristal con varios átomos por celda primitiva es un problema laborioso --porque las ecuaciones de movimiento son difíciles de resolver cuando hay más de dos átomos en la celda, y por la dificultad de tratar los modos de carácter mixto--y algo tedioso, en parte por la notación que se precisa, por lo que no se realizará en su totalidad<sup>11</sup>. En su lugar, partiendo de la expresión general del potencial de interacción para un cristal monoatómico (deducida en el apartado 4.4) y de los resultados obtenidos para el caso unidimensional, se indicarán aquí las ecuaciones de movimiento tridimensionales atómicas, sus soluciones y consecuencias. (Este procedimiento de inferencia se empleará también, más adelante, para pasar del tratamiento clásico al tratamiento cuántico).

El rasgo adicional más importante que hay que considerar, tanto en el caso tridimensional como en el bidimensional, frente a la situación unidimensional, es la polarización de las ondas reticulares, el hecho de que cada modo de vibración sea una mezcla de diversos movimientos, y de que modos diferentes correspondan a mezclas distintas de movimiento de los mismos átomos.

### 4.11 Potencial armónico

Se considera la situación general de un cristal con  $N$  celdas elementales, cuya red asociada tiene una base de  $r$  átomos; y la celda unidad  $l$ -ésima y el átomo  $s$  de dicha celda. Se denota por  $\mathbf{u}_{sl}$  al desplazamiento de este átomo de su posición de equilibrio. El vector  $\mathbf{l} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$  es un vector de red, que indica la posición de la celda  $l$ -ésima y que va desde el punto origen, arbitrariamente escogido en una celda cualquiera del cristal, hasta el punto origen de la celda  $l$ -ésima. El vector  $\mathbf{r}_{so}$  da la posición del átomo  $s$  de la celda unidad  $l$ -ésima, con respecto al punto origen de esta celda (figura 11). Es decir, que con respecto al origen del cristal, el desplazamiento del átomo  $s$  de la celda  $l$ , se expresa mediante el vector

$$\mathbf{r}_l = \mathbf{l} + \mathbf{r}_{so} + \mathbf{u}_{sl} .$$

<sup>11</sup> El lector interesado puede consultar los métodos formales de la dinámica reticular en, por ejemplo, los textos clásicos de R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Clarendon Press (1955), o de J. M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press (1972).

La energía total del sistema de iones del cristal será suma de las correspondientes energía cinética y potencial. Si los iones tienen masa  $m_s$ , y velocidad  $v_{sl}$ , la energía cinética se expresará

$$E_c = \sum_{s,l} \frac{1}{2} m_s v_{sl}^2 = \sum_{s,l} \frac{1}{2} m_s |\dot{\mathbf{u}}_{sl}|^2 \quad (61)$$

con  $s$  recorriendo los átomos de la celda unidad,  $l$  recorriendo las  $N$  celdas del cristal.

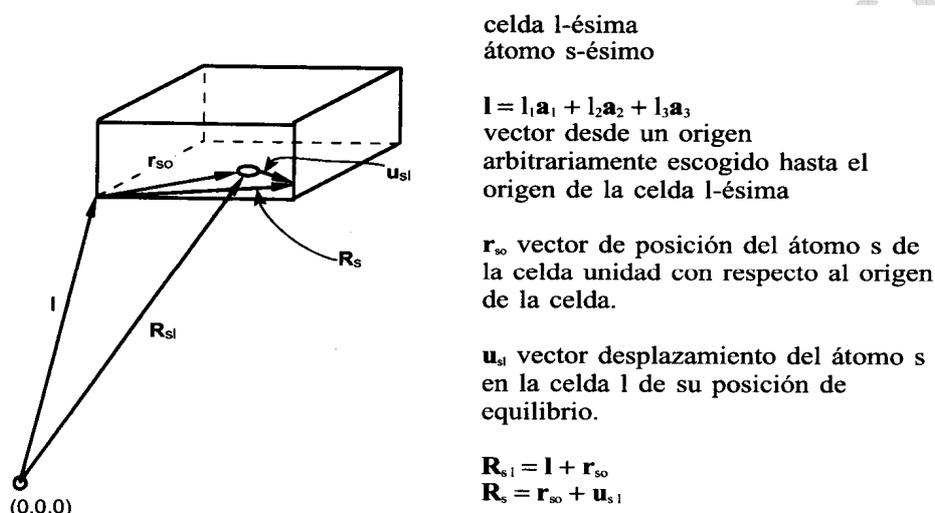


Figura 11. Ilustración de la notación utilizada.

En cuanto a la energía potencial se sabe que depende de las fuerzas interatómicas y, por tanto, de la posición de todos átomos  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \dots$ . Como se ha explicado anteriormente, las diversas contribuciones a la energía potencial se pueden englobar en un único término, una función  $V(\mathbf{u}_{sl})$  que representa la energía potencial del cristal en términos de los desplazamientos reales de los iones y que, al ser los desplazamientos pequeños, se puede desarrollar en serie de potencias alrededor del valor de equilibrio. [Noten que la posibilidad de utilizar el potencial  $V(\mathbf{u}_{sl})$  para cualquier cristal es una consecuencia muy importante de la aproximación adiabática].

Si a las componentes de  $\mathbf{u}_{sl}$  se las denota por  $u_{sl}^\alpha$ , con las letras griegas  $\alpha, \beta$ , representando las tres coordenadas cartesianas,  $x, y, z$ , se tiene la expresión para el potencial [análoga a la ecuación (19)],

$$V = V_0 + \sum_{s,l,\alpha} u_{sl}^\alpha \left( \frac{\partial V}{\partial u_{sl}^\alpha} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,l,\alpha \\ s',l',\beta}} u_{sl}^\alpha u_{s'l'}^\beta \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^\alpha \partial u_{s'l'}^\beta} \right]_0 + \dots \quad (62)$$

y, por los mismos razonamientos aportados en el apartado 4.4, se limita el estudio al término armónico. Asimismo, se mantiene la suposición de que la interacción es entre pares de átomos (sl) y (s'l').

#### 4.12 Ecuación de movimiento. Modos normales

La ecuación de movimiento, para los iones del cristal, [que es una generalización de la ecuación (28)], se puede expresar por

$$m_s \ddot{u}_{sl}^\alpha(t) = - \sum_{s'l'\beta} \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^\alpha \partial u_{s'l'}^\beta} \right]_0 u_{s'l'}^\beta(t) \quad (63)$$

Cada término de la sumatoria de la derecha representa la fuerza que actúa en la dirección  $\alpha$  sobre el átomo  $s$  de la celda  $l$  debido al desplazamiento  $u_{s'l'}$ , en la dirección  $\beta$ , del átomo  $s'$  de la celda  $l'$ .

Para las  $N$  celdas primitivas con  $r$  átomos cada una, se tiene un número enorme,  $3Nr$ , de ecuaciones diferenciales acopladas para describir el movimiento de los átomos. Y, además, se desconocen las fuerzas interatómicas.

Utilizando notación matricial, o tensores cartesianos de segundo orden de componentes

$$K_{sl's'l'}^{\alpha\beta} = \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^\alpha \partial u_{s'l'}^\beta} \right]_0 \quad \text{con } \alpha, \beta = x, y, z \quad (64)$$

teniendo en cuenta que, por la simetría de traslación de la red, las fuerzas interatómicas tienen que ser independientes de cual sea la posición absoluta de  $l$  y  $l'$ , es decir, que sólo son función de las posiciones relativas, se tiene como propiedad de las componentes del tensor  $\mathbf{K}$  de las constantes de fuerza

$$K_{sl's'l'}^{\alpha\beta} = K_{pl'p'l'}^{\alpha\beta} \quad \text{si} \quad \mathbf{r}_{0s} - \mathbf{r}_{0s'} = \mathbf{r}_{0p} - \mathbf{r}_{0p'}$$

Además, las constantes de fuerza son simétricas,

$$K_{sl's'l'}^{\alpha\beta} = K_{s'l'sl}^{\beta\alpha}$$

Y verifican la regla de la suma

$$\sum_{s'l'} K_{sl's'l'}^{\alpha\beta} = 0 \quad (65)$$

Como en el caso unidimensional, en la aproximación armónica es posible desacoplar las ecuaciones (63) mediante un cambio de coordenadas que diagonalicen el tensor  $\mathbf{K}$ . Beneficiándose del resultado de esta transformación, se buscan soluciones con la forma de

onda plana de vector de onda  $\mathbf{k}$ , referidas a las coordenadas de la celda, es decir, modos normales del tipo

$$\mathbf{u}_{sl}(\mathbf{k}, \nu) = \mathbf{v}_s(\mathbf{k}, \nu_{ks}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} - \omega_{ks} t)} \quad (66)$$

con  $\omega_{ks}$  denotando la frecuencia del modo normal  $s$ -ésimo de vector de onda  $\mathbf{k}$ ,  $\nu$  indicando el tipo de modo y la rama a que pertenece y  $\nu_{s\alpha}(\mathbf{k}, \nu)$  denotando las componentes del vector de polarización  $\mathbf{v}_s(\mathbf{k})$  que representa la amplitud y la dirección de vibración del átomo  $s$ -ésimo de la celda [vector que cuando es paralelo (perpendicular) a  $\mathbf{k}$  proporciona un modo longitudinal (transversal)].

Al igual que en el caso unidimensional, se está suponiendo que en cada celda, el átomo  $s$  se mueve con la misma amplitud y dirección, y que únicamente es la fase la que varía de celda en celda.

La sustitución de las soluciones (66) en (63), junto con la consideración de las relaciones (65), permite llegar a la ecuación auxiliar (ecuación de movimiento), con  $r$  valores para  $s$ , y  $\alpha$  representando ahora a las tres componentes espaciales,

$$m_s \omega_s^2 v_{s\alpha} = - \sum_{s', l', \beta} K_{s's'l'}^{\alpha\beta} v_{s'\beta} e^{-ik(l-l')} \quad (67)$$

Se tiene así un conjunto de  $3r$  ecuaciones lineales homogéneas para los  $3r$  desplazamientos de los  $r$  átomos de la celda primitiva. Estas nuevas ecuaciones son más manejables y lo más importante, su número está limitado a  $3r$  ecuaciones para cada valor de  $\mathbf{k}$ , frente a las  $3rN$  ecuaciones de la expresión (63).

Las soluciones no nulas de este sistema de  $3r$  ecuaciones lineales y homogéneas, que proporcionan las frecuencias de los modos, se obtienen encontrando las raíces de la ecuación de grado  $3r$  en  $\omega^2$  que resulta de anular el determinante asociado

$$\left\| D_{s\alpha s'\beta}(\mathbf{k}) - m_s \omega^2 \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} \right\| = 0 \quad (68)$$

donde

$$D_{s\alpha s'\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{s'l'l'} K_{s's'l'}^{\alpha\beta} e^{-ik(l-l')}$$

son los elementos de la *matriz dinámica del cristal*,  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ , de dimensiones  $3r \times 3r$ , del espacio recíproco. La matriz dinámica engloba las constantes de fuerza para la interacción a pares entre el conjunto de átomos de referencia y todos sus vecinos, así como el factor de fase para el movimiento atómico.

Se tiene, por tanto,  $3r$  valores diferentes de  $\omega$  positiva ( $3r$  modos normales) para cada valor de  $\mathbf{k}$ . Como consecuencia, al variar  $\mathbf{k}$  en la primera zona de Brillouin se obtendrán  $3r$

ramas para la curva de dispersión. En general, habrá  $r$  modos longitudinales y  $2r$  transversales. Pero dependiendo de la red cristalina y del valor de  $\mathbf{k}$ , estos modos pueden estar, o no, degenerados.

Los modos normales son linealmente independientes, en tanto que los movimientos asociados a una onda reticular no generan ningún movimiento en ninguna otra onda. Pero, aunque las frecuencias son reales, los movimientos atómicos son complejos, expresando así las fases relativas de los movimientos de cada átomo.

Conviene señalar que determinar los modos normales y las frecuencias  $\omega_{\mathbf{k}}$  para un sólido real es un trabajo muy complejo porque las componentes del tensor de fuerzas son difíciles de evaluar cuando se utilizan expresiones realistas para los potenciales. Existen diversos modelos teóricos, pero el problema no está totalmente resuelto. A modo de ejemplo, sólo en el caso de los gases nobles y de algunos metales sencillos, el potencial interatómico se puede expresar razonablemente bien en términos de interacciones entre pares de iones (aproximación de fuerzas centrales a dos cuerpos)].

### *Conclusiones*

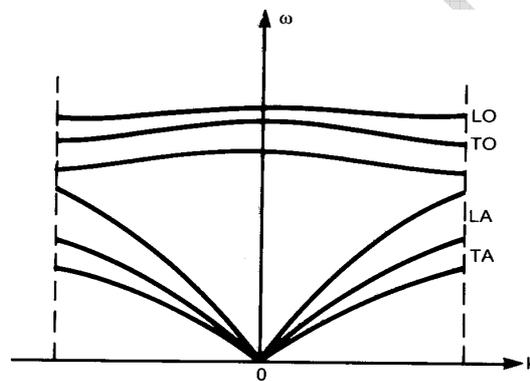
Los modos normales de vibración de un cristal tridimensional, con  $N$  celdas primitivas con una base de  $r$  átomos, se pueden expresar como ondas progresivas de la forma (66) con  $\mathbf{k}$  un vector perteneciente a la primera zona de Brillouin. Para cada  $\mathbf{k}$  existen  $3r$  modos diferentes, correspondientes a las diversas soluciones de (67), cada uno con una frecuencia propia,  $\omega_{kp}$ , con  $p = 1, 2, \dots, 3r$ . De esta manera las  $3r$  ecuaciones para cada valor de  $\mathbf{k}$  proporcionan las  $3rN$  soluciones independientes. (En la práctica, sólo se está interesado en un número finito de soluciones, y las demás se determinan por interpolación).

El número de ramas de la relación de dispersión de un cristal de  $N$  celdas primitivas y  $r$  átomos por celda, es  $3r$ , cada una con  $N$  valores de  $\mathbf{k}$  diferentes, es decir, cada rama tiene  $N$  modos normales. Tres de estas ramas son acústicas [ $\omega(\mathbf{k}) \rightarrow 0$  cuando  $k \rightarrow 0$ ] y las restantes  $3(r-1)$  son ópticas [ $\omega(\mathbf{k}) \rightarrow \text{cte}$  cuando  $k \rightarrow 0$ ]. Los modos correspondientes a cada una de las ramas, sean acústicas u ópticas, pueden ser transversales o longitudinales. Normalmente para cada "tripleto" de ramas se considera que una está constituida por modos longitudinales y las otras dos por transversales. Sin embargo, esto sólo es cierto para determinadas direcciones de simetría del cristal. Para una dirección arbitraria las ondas son de carácter mixto.

En cuanto a la solución para el desplazamiento real del átomo  $u_{sl}(t)$ , será una superposición lineal de todos los modos normales, tipo (66).

En el caso particular en que  $r = 1$  (cristal monoatómico) existen tres ramas para la relación de dispersión, siendo las tres acústicas; una rama corresponde a modos longitudinales y las otras dos a modos transversales. Noten que, aunque la relación de dispersión de un cristal monoatómico tiene tres ramas acústicas, las frecuencias no son necesariamente siempre distintas. Por ejemplo, en las estructuras cúbicas, que tienen simetría elevada, las dos ramas transversales están degeneradas a lo largo de las direcciones  $[001]$  y  $[111]$ .

Algo análogo sucede en los cristales con la estructura del diamante aunque, en estos cristales, como la celda primitiva lleva asociada dos átomos, además de las tres ramas acústicas existen tres ramas ópticas, con frecuencias superiores, que también están degeneradas en determinadas direcciones. Curvas de dispersión típicas, para el caso  $r = 2$ , se muestran en la figura 12.



**Figura 12.** Curvas de dispersión características de una red tridimensional con una base biatómica, a lo largo de una dirección genérica en el espacio- $k$ . Las tres ramas inferiores corresponden a modos acústicos y son lineales para valores pequeños de  $k$ .

Es una práctica bastante común definir un vector de onda *normalizado* por el primer vector de red recíproca en la dirección del vector de onda. Esto proporciona lo que se conoce como *vector de onda reducido*. En el caso monoatómico unidimensional, el valor del vector de onda reducido en la frontera de la zona de Brillouin es de  $1/2$  (resultado de dividir  $a^*/2$  por el vector de red recíproca  $a^*$ ). De acuerdo con esto, también se acostumbra a mostrar las curvas de dispersión en función de los vectores de onda reducidos. (El valor del vector de onda reducido en la frontera de la zona de Brillouin, depende de la estructura del cristal y de la dirección  $k$  considerada pudiendo alcanzar un valor unidad).

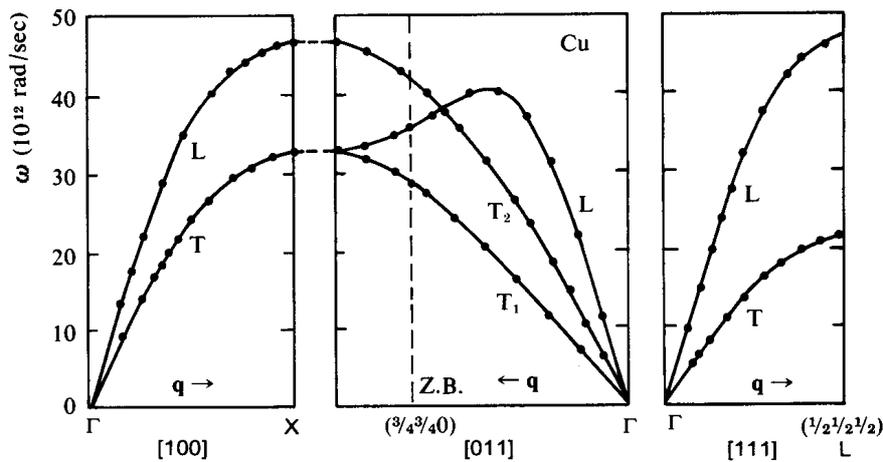


Figura 13. La relación de dispersión fonónica del cobre.

También es muy frecuente, cuando se trata con curvas de dispersión, utilizar la notación de letras para identificar puntos específicos y direcciones con simetría elevada de la correspondiente zona de Brillouin (ver capítulo uno). Un ejemplo de relaciones de dispersión fonónicas, en función del vector de onda reducido y en la que también se ha empleado la notación de letras, y que corresponden al cobre se muestra en la figura 13.

#### 4.13 La densidad de modos del cristal

Son muchas las situaciones en que se necesita calcular magnitudes físicas que se deben promediar con respecto a la frecuencia, o a la energía, de todos los estados permitidos en el cristal. A este fin, conocer la densidad de estados por intervalo de la frecuencia es de gran ayuda. En este apartado se procederá a determinar la expresión general para la densidad de estados de frecuencia.

##### 4.13.1 Contando estados en un cristal tridimensional

En el subapartado 4.8.1, al analizar el caso unidimensional, se encontró que sólo determinados valores de  $k$  se corresponden con las funciones de onda que son soluciones adecuadas al problema de las vibraciones reticulares. Sucede igual en el caso tridimensional, en donde se tiene una ecuación como la (42) para cada componente de  $\mathbf{k}$ .

Con un razonamiento análogo al caso unidimensional, y con condiciones de contorno periódicas, se puede asignar a cada punto del espacio recíproco (que representa un  $\mathbf{k}$  permitido) un volumen que, para un cristal (monoatómico) en forma de cubo de lado  $L$ , es

$V_k = (2\pi/L)^3$  y, en el caso más general

$$\Delta^3 k_m = (2\pi)^3 / V. \quad (69)$$

Estos estados están distribuidos de manera uniforme en el espacio recíproco, con una cierta densidad que se puede determinar, simplemente, considerando que el número de valores permitidos de  $\mathbf{k}$ , que se encuentran en una región del espacio- $\mathbf{k}$  tridimensional de volumen  $\Omega$  muy grande comparado con el volumen que ocupa un estado, viene dado por

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3} \cdot \frac{1}{V}$$

Esta densidad de puntos es para cada rama del espectro de vibración y es la misma para todas las redes de Bravais.

De acuerdo con esto, el número de valores de  $\mathbf{k}$  en una unidad de volumen del espacio- $\mathbf{k}$  viene dado por,

$$\frac{1}{\Delta^3 k} = \frac{N_1 N_2 N_3 abc}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3} \quad (70)$$

siendo  $V$  el volumen de la muestra.

Para una rama dada, el volumen elemental  $d\mathbf{k}$  contendrá  $\frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{k}$  estados.

*Ejercicio.*

*Determinación del volumen de espacio- $\mathbf{k}$  asociado a cada  $\mathbf{k}$  permitido en un cristal monoatómico*

Se supone un cristal, en forma de paralelepípedo, con un tamaño dado por  $N_1 \mathbf{a}$ ,  $N_2 \mathbf{b}$ ,  $N_3 \mathbf{c}$ , siendo  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , los vectores base de la celda primitiva del espacio real, celda que lleva un átomo asociado. Los valores de  $\mathbf{k}$  se distribuirán de manera uniforme a lo largo de la celda de Wigner-Seitz del espacio recíproco. La aplicación de las condiciones de contorno periódicas a las soluciones para los desplazamientos [ecuaciones (66)] proporcionan, para las componentes de  $\mathbf{k}$ , los valores

$$k_x = \frac{2\pi}{N_1 a} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{N_2 a} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{N_3 a} n_z,$$

De manera que cada  $\mathbf{k}$  está confinado a un volumen de espacio recíproco

$$V_k = \Delta^3 k_m = \frac{(2\pi)^3}{N_1 N_2 N_3 abc} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

con  $V$  el volumen real del cristal, en total acuerdo con (69).

Si el cristal tiene forma de cubo de lado  $L$ , entonces,  $V = L^3$ , y

$$V_k = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3.$$

#### 4.13.2 Expresión general de la densidad de modos de frecuencia

En el apartado 4.9 se introdujo la densidad de estados,  $g(\mathbf{k})$ , definida de manera que  $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}$  proporciona el número de estados que se encuentran en el intervalo  $(\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k})$ .

Puesto que un pequeño elemento de volumen del espacio- $\mathbf{k}$ ,  $d^3k$ , de área  $dS$ , centrado en el punto  $\mathbf{k}$ , contiene, para una rama dada,  $\frac{V}{8\pi^3}d\mathbf{k}$  estados, entonces  $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}$  coincidirá con este valor. Es decir,

$$g(\mathbf{k})d^3k = (V/8\pi^3)d^3k \quad (71)$$

Pero cada punto permitido del espacio de las  $\mathbf{k}$  se corresponde, a través de la relación de dispersión, con una frecuencia dada de vibración. Si se unen los puntos de igual frecuencia se obtiene en el espacio- $\mathbf{k}$  un contorno de frecuencia constante que, en el caso tridimensional, da lugar a una superficie. Las relaciones de dispersión fonónicas, deducidas en los apartados anteriores, tienen la característica de no mostrar dispersión para valores pequeños de  $k$  (y de  $\omega$ ), con lo que la velocidad de propagación para cualquier rama es isótropa y la superficie de frecuencia constante tiene forma esférica. Sin embargo, a frecuencias mayores, la anisotropía de dispersión da lugar a distorsiones cada vez más grandes de esta forma esférica y hace que la normal a estas superficies,  $\mathbf{n}$ , no coincida con la dirección del vector  $\mathbf{k}$ .

La figura 14 representa una pequeña porción --muy ampliada-- de dos superficies adyacentes de frecuencia constante  $\omega$  y  $\omega + d\omega$  respectivamente.

La densidad de estados por unidad de frecuencia,  $g(\omega)$ , se define de manera que  $g(\omega)d\omega$  proporcione el número de modos normales en el intervalo unitario de frecuencias,  $[\omega, \omega+d\omega]$ .

Así que, teniendo en cuenta (71), en el volumen existente entre las superficies  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , se tendrá un número de estados por rama dado por

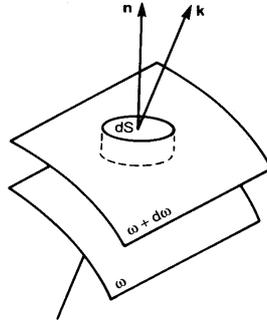
$$g(\omega)d\omega = \int \frac{V}{8\pi^3}d^3k \quad (72)$$

con la integral extendida al volumen de espacio- $\mathbf{k}$  limitado por las superficies de frecuencia  $\omega$  y  $\omega+d\omega$ .

Es evidente que, en general,  $g(\omega)$  debe diferir notoriamente de  $g(\mathbf{k})$ , en tanto que la relación  $\omega \sim k$  no suele ser sencilla.

Pero el elemento de volumen de la figura 14 se puede expresar como producto del elemento de superficie de frecuencia constante por el espesor, que en este caso es la longitud perpendicular a la superficie  $\omega(\mathbf{k}) = \text{constante}$ , es decir

$$d^3k = dS \mathbf{n} \cdot d\mathbf{k} \quad (73)$$



**Figura 14.** Superficies de frecuencia constante en el espacio- $\mathbf{k}$ .

Por otro lado, la variación de las frecuencias, en la dirección normal a la superficie  $\omega =$  constante, viene dada por el gradiente de  $\omega$  respecto a  $\mathbf{k}$

$$d\omega = \nabla_{\mathbf{k}} \omega \cdot d\mathbf{k}$$

Pero, al ser superficies de frecuencia constante, la componente tangencial de  $\nabla_{\mathbf{k}} \omega$  es nula y sólo la componente normal tiene un valor finito, de manera que

$$d\omega = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega| \mathbf{n} \cdot d\mathbf{k} \quad (74)$$

de donde

$$\mathbf{n} \cdot d\mathbf{k} = \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|} \quad (75)$$

Con estas consideraciones, (72) se puede expresar como

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{8\pi^3} \int dS \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|}$$

con lo que

$$g(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{S_\omega} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|} \quad (76)$$

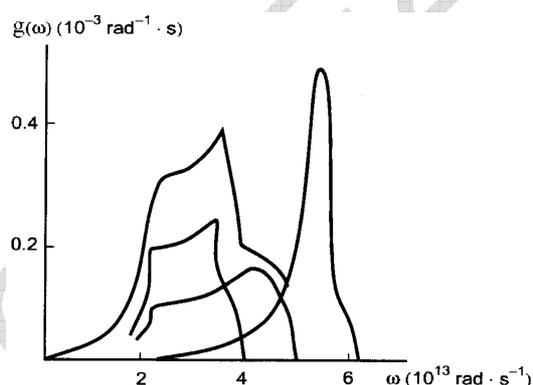
con la integral sobre la superficie del espacio recíproco de frecuencia  $\omega$  constante.

Esta es la expresión general para la función de distribución de frecuencias o densidad de modos de frecuencia,  $g(\omega)$ , y se recurrirá a ella en repetidas ocasiones. La expresión es para cada rama de la relación de dispersión, de manera que la densidad total de modos se encuentra sumando para todas las ramas.

El concepto de densidad de estados aparecerá nuevamente al tratar, en capítulos posteriores, el sistema de electrones en el cristal aunque, en este caso, se prefiera utilizar la densidad de estados por intervalo de energía.

En el problema de la dinámica reticular, determinar  $g(\omega)$  a partir de la expresión general (76) requiere el conocimiento detallado de los contornos de frecuencia constante que se derivan de las relaciones de dispersión. Estos han sido medidos (y en algunos casos calculados<sup>12</sup>, como en los modelos simplificados de este capítulo) para muchos elementos.

En la figura 15 se muestra el espectro de vibraciones reticulares del aluminio. Se puede observar que los modos transversales tienen frecuencias menores que los modos longitudinales, y éstos aparecen como una estrecha banda justo por debajo de la frecuencia de corte.



**Figura 15.** El espectro de las vibraciones reticulares del aluminio.

La densidad de modos es muy elevada en las zonas donde la curva de dispersión tiene tangente horizontal. En estos puntos, la velocidad de grupo tiende a cero y  $g(\omega) \rightarrow \infty$ , dando lugar a picos característicos en el espectro. Los valores de  $\omega$  para los que la densidad de modos experimenta un cambio abrupto de pendiente, se denominan *puntos críticos* del espacio de las  $\mathbf{k}$ , y las singularidades en la densidad de estados son conocidas como *singularidades de van t'Hove*. En un punto crítico,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_c$ , la curvatura de la curva de dispersión se anula,  $\partial^2\omega / \partial k^2 = 0$ , de manera que en las proximidades de  $\mathbf{k}_c$  se puede hacer la aproximación

<sup>12</sup> En general, la determinación de las relaciones de dispersión se limita a las direcciones de simetría elevada de la red. Los

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}_c) + \sum_{i=1}^3 a_i (k_i - k_{ci})^2$$

donde  $k_i$  representan las componentes de  $\mathbf{k}$ . El punto crítico será un máximo si todos los  $a_i$  son negativos, será un mínimo si todos los  $a_i$  son positivos y será un punto silla si uno o dos de los  $a_i$  son negativos. Estas singularidades aparecen tanto en la teoría de las vibraciones de red como en el tratamiento de los electrones del sólido, pero su análisis es complejo y no se continúa aquí.

## VIBRACIONES ATÓMICAS. TRATAMIENTO CUÁNTICO

Hasta ahora, el tratamiento de las vibraciones atómicas se ha realizado en el marco de la mecánica clásica y, aunque fructífero –ha permitido determinar la distribución de frecuencias de vibración en el cristal, los valores permitidos de  $\mathbf{k}$ , etc.– en ciertos aspectos resulta limitado. En esta sección se indicará el procedimiento para realizar el tratamiento con el formalismo mecanocuántico, y las consecuencias principales que se derivan del mismo.

El punto de partida es el hecho de que el hamiltoniano armónico clásico se puede descomponer en suma de hamiltonianos de osciladores armónicos independientes. De esta manera, resulta muy sencillo tratar a cada oscilador en el marco y con los conceptos de la mecánica cuántica. Basta con proceder a la sustitución de los desplazamientos y momentos clásicos, que aparecen en la expresión de la energía total del sistema de átomos en vibración, por los correspondientes operadores cuánticos.

Una vez más, en aras de la sencillez, se considera el caso unidimensional, para extender posteriormente los resultados encontrados a la situación tridimensional.

### 4.14 El hamiltoniano cuántico del cristal armónico unidimensional

Como se ha visto en el tratamiento clásico, el problema de las vibraciones atómicas de un cristal es equivalente al de un conjunto de osciladores acoplados (problema de  $N$  cuerpos). Pero el sistema puede hacerse equivalente a un conjunto de osciladores armónicos independientes (es decir, reducirse a  $N$  problemas de un cuerpo) mediante la elección de las coordenadas adecuadas. En esto se sustenta la utilización de las soluciones en términos de modos normales, que para el cristal monoatómico unidimensional son del tipo (35),

---

demás valores se calculan por interpolación.

$$u_n(k) = A_0 \cdot \exp[i(kx_{n0} - \omega t)] = A_0 \exp[i(kna - \omega t)]$$

#### 4.14.1 El hamiltoniano clásico en coordenadas normales

Desde el aspecto formal, desacoplar los osciladores<sup>13</sup> implica una transformación de los desplazamientos de los átomos individuales,  $u_n(t)$ , y momentos,  $p_n = m \dot{u}_n$ , a coordenadas normales,  $q_k$ , y los correspondientes momentos conjugados,  $P_k = m \dot{q}_k$  que caracterizan los movimientos colectivos de los átomos, correspondientes a determinados valores de  $k$ .

Las coordenadas normales  $q_k$  y los momentos conjugados  $P_k$  se definen mediante una combinación lineal de los desplazamientos  $u_n$  y momentos  $p_n$ , respectivamente,

$$q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-ikna} \quad (77.a)$$

$$P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n p_n e^{ikna} \quad (77.b)$$

con  $N$  el número de átomos de la cadena y  $1/\sqrt{N}$  un factor de normalización.

La transformada inversa de Fourier proporciona para los desplazamientos,

$$u_n = \sum_k \frac{1}{\sqrt{N}} q_k e^{ikna} \quad (78.a)$$

Y, para los momentos

$$p_n = \sum_k \frac{1}{\sqrt{N}} P_k e^{-ikna} \quad (78.b)$$

Esta transformación permite reformular el hamiltoniano clásico y expresarlo de forma sencilla como suma de los hamiltonianos de  $N$  osciladores armónicos independientes.

Así, el hamiltoniano del cristal armónico unidimensional que, de acuerdo con (22), se expresa en función de los desplazamientos de los átomos individuales  $u_n$  y sus derivadas  $\dot{u}_n$ ,

por

$$H = \frac{1}{2} m \sum_{n=0}^{N-1} \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n \sum_p K_{np} u_n u_p ,$$

en función de las coordenadas normales  $q_k$  y momentos conjugados  $P_k$ , se escribe

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{P_k P_{-k}}{m} + m \omega_k^2 q_k q_{-k} \right) = \sum_k H_k \quad (79)$$

<sup>13</sup> El procedimiento para desacoplar los osciladores es un problema clásico, cuyos detalles y justificación se encuentran en los textos de mecánica teórica. Un texto clásico es H. Goldstein, *Classical Mechanics*. Ed. Addison-Wesley (1950).

Expresión que representa la suma de los hamiltonianos de N osciladores armónicos independientes, sin interacción entre sí, caracterizados por el número de onda k (número que toma N valores discretos en el intervalo fundamental  $-\pi/a < k \leq \pi/a$ ), teniendo el oscilador  $q_k$  (el modo normal k) una frecuencia angular  $\omega_k$ . La expresión (79) del hamiltoniano está en claro contraste con la anterior, en donde los osciladores armónicos están acoplados en el espacio real.

#### 4.14.2 Expresión mecanocuántica

La extensión de la teoría clásica armónica a la teoría cuántica es bastante directa puesto que se puede transformar el hamiltoniano armónico clásico en el hamiltoniano cuántico sin más que sustituir las variables dinámicas (coordenadas normales y momentos conjugados) por los correspondientes operadores,  $\hat{q}_k$  y  $\hat{P}_k = -i\hbar\nabla$ .

Así, la ecuación (79) permite escribir el hamiltoniano cuántico del sistema de N átomos como

$$H = \sum_k H_k = \sum_k \left( \frac{1}{2} \frac{\hat{P}_k \hat{P}_k^+}{m} + \frac{m\omega_k^2}{2} \hat{q}_k \hat{q}_k^+ \right) = \sum_k E_k \quad (80)$$

con el signo “+” denotando el operador adjunto hermitico, y la sumatoria extendida a los N valores de k.

Cada término de esta suma representa un oscilador armónico cuántico de frecuencia  $\omega(k)$ , la misma de cada modo en el tratamiento clásico. En cuanto a la función propia del sistema, se expresa como producto de las funciones propias de los osciladores individuales.

En mecánica cuántica los autovalores de la energía del oscilador armónico de número (vector) de onda k, que vibra con frecuencia  $\omega_k$ , están cuantizados en la forma

$$E_k = \hbar\omega_k(n_k + 1/2) \quad \text{con } n_k = 0, 1, 2, \dots \quad (81)$$

Estos  $E_k$  se corresponden con los valores de energía del modo normal de frecuencia  $\omega_k$  del cristal unidimensional, siendo  $n_k$  el *número de excitación del modo normal*, también denominado *número de ocupación fonónica*.

De manera que los valores de energía de cada modo de vibración de frecuencia  $\omega_k$  se ven restringidos a los de la ecuación (81). Consecuencia inmediata de la utilización del formalismo cuántico es que la energía de cada modo normal de vibración de un cristal está cuantizada.

El término  $\frac{1}{2}$  de la ecuación (81) representa la energía del punto cero; su presencia es justificable si se tiene en cuenta que, incluso en el estado de energía menor, los átomos no pueden estar exactamente en su posición de equilibrio puesto que una localización exacta requeriría una gran incertidumbre en sus velocidades y, por tanto, una gran energía cinética.

La energía de las vibraciones del cristal armónico unidimensional con  $N$  átomos o iones, se obtiene considerando los  $N$  osciladores cuánticos independientes cuyas frecuencias se corresponden con la de los  $N$  modos normales de vibración, junto con el número de excitación de cada uno de los  $N$  modos normales.

Es fácil extender, por inferencia, este resultado al caso general de un cristal tridimensional con base. La ecuación (81) se expresará ahora

$$E_{kp} = \hbar\omega_{kp} \left( n_{kp} + \frac{1}{2} \right) \quad (82)$$

siendo  $n_{kp} = 1, 2, \dots$ , el número de excitación del modo  $k$ -ésimo de la rama  $p$ -ésima.

Y la energía correspondiente al sistema de osciladores armónicos del cristal resulta

$$E = \sum_{k,p} \left( n_{kp} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{kp} \quad (83)$$

donde la sumatoria se extiende a los  $3Nr$  osciladores cuánticos que representan los  $3Nr$  modos normales del cristal.

#### 4.15 El fonón como excitación en un cristal

En el apartado anterior se ha introducido el parámetro  $n_{kp}$ , como el número de excitación del modo normal  $k$  en la rama  $p$ . Esta terminología resulta un poco complicada cuando se describen procesos de intercambio de energía entre modos normales, o entre modos y electrones, o neutrones, etc. Esta es una de las razones por la que es casi una norma reemplazar este lenguaje de modos por una descripción equivalente de tipo partícula.

Si se recuerda la dualidad onda-corpúsculo de *de Broglie*, a una onda caracterizada por  $(\omega, \mathbf{k})$  se le asocia una partícula de energía  $\hbar\omega$  e impulso  $\hbar\mathbf{k}$ . De manera similar, las energías permitidas de un modo normal de radiación electromagnética en una cavidad, dadas por  $(n + 1/2)\hbar\omega$ , se nombran como  $n$  fotones de energía  $\hbar\omega$ .

Ahora, los modos normales de vibración, que son soluciones de las ecuaciones de movimiento de los átomos en forma de ondas planas, tienen sus energías cuantizadas de acuerdo con (82). Parece entonces obvio asociar el cuanto de energía  $\hbar\omega_{kp}$  a una *excitación elemental* denominada *fonón*. Así, un fonón es un cuanto de energía vibracional del cristal.

Cada frecuencia fonónica corresponde a uno de los valores permitidos de  $k$ , estando estos valores de  $k$  restringidos a la primera zona de Brillouin.

Sin embargo, como el concepto de fonón surge del movimiento relativo de los átomos, y no del movimiento del centro de masas, el fonón no tiene momento verdadero, de manera que  $\hbar\mathbf{k}$  es un cuasi-momento, y el fonón es una cuasi-partícula. Además, el momento del fonón no puede aumentar de modo indefinido. Cuando aumenta en  $\hbar\mathbf{G}$ , siendo  $\mathbf{G}$  un vector de la red recíproca asociada al cristal, el modo normal se comporta como si experimentase una reflexión de Bragg por los planos atómicos, y el momento  $\hbar\mathbf{G}$  se transfiere a la red.

Con la nueva descripción en términos de cuasipartículas, la existencia del modo normal de vibración de la rama  $p$  con vector de onda  $\mathbf{k}$  se considera como la presencia en el cristal de un modo ocupado por, o excitado a,  $n_{kp}$  cuantos de energía o *fonones* de tipo  $p$  y vector de onda  $\mathbf{k}$ , siendo  $\hbar\omega_{kp}$  la energía de cada cuanto o fonón, y  $n_{kp}$  el número de ocupación fonónica.

Considerando los resultados encontrados se puede concluir que, en la aproximación armónica y como resultado de la cuantización de la energía de los modos normales, las vibraciones del conjunto de átomos del cristal se pueden asemejar a un gas de fonones no interaccionantes, con energías  $\hbar\omega_{kp}$ .

El número total de fonones en el cristal no se conserva y, al aumentar la temperatura, los modos de menor longitud de onda son los que se excitan en mayor medida.

### *Estadística de fonones*

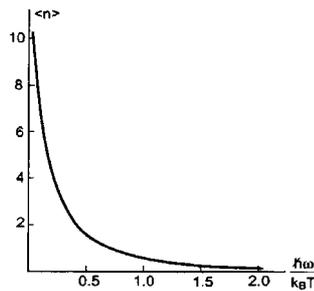
Cabe ahora preguntarse cuantos fonones hay en cada modo de vibración. Es fácil comprobar que los fonones son bosones y que el número medio de fonones en el modo  $k$ -ésimo, en equilibrio térmico a una temperatura  $T$ , viene dado por la función de distribución de

$$\text{Bose-Einstein, } \langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1} \quad (84)$$

De manera que, a bajas temperaturas,  $\hbar\omega_k \gg k_B T$ ,

$$\langle n \rangle \approx \exp(-\hbar\omega_k/k_B T) \quad (85)$$

lo que proporciona una pequeña probabilidad de que existan fonones en el cristal. En el cero absoluto no hay fonones presentes en el cristal.



**Figura 16.** Número medio de fonones por modo,  $\langle n \rangle$ , en función de  $x = \hbar\omega/k_B T$

A temperaturas elevadas,  $\hbar\omega_k \ll k_B T$ ,

$$\langle n \rangle \approx k_B T / \hbar\omega_k \quad (86)$$

y el número de fonones aumenta de forma lineal con la temperatura.

En la figura 16 se ha representado el número medio de fonones asociado a un modo normal en función de  $\hbar\omega_k/k_B T$ . Se observa que, a una temperatura dada  $T$ , sólo los modos para los que se cumple  $\hbar\omega_k < k_B T$ , tienen un número apreciable de fonones.

Es evidente que el número de fonones de cada modo puede ser cualquiera, y que el número total de fonones del cristal depende de la temperatura. Es decir, que el número total de fonones en el cristal no se conserva.

NOTA.

Los apartados y subapartados que se indican más abajo, y que en el texto aparecen enmarcados, **no** son materia de examen.

- apartado 4.11,
- apartado 4.12 *exceptuando las CONCLUSIONES, que son materia de examen*
- subapartado 4.14.1