Estado Sólido

Abel Doñate Muñoz

Contents

1 Tema 2 supongo

En esta sección veremos tres modelos diferentes de propagación de ondas por la red cristalina.

1. **Dulong-Petit** Los átomos vibran independientemente. Clásico. C_v independiente de la temperatura.
2. **Einstein** Los átomos vibran independientemente. Cuántico. C_v coincide para temperaturas altas pero falla para bajas.
3. **Debye** Los átomos vibran dependiendo del vecino próximo. Cuántico. Aproximación dispersión lineal. C_v refleja la dependencia cúbica experimental para temperaturas bajas.

1.1 Dulong-Petit model

1.2 Modelo de Einstein

Este modelo está basado en el oscilador harmónico cuántico. Si suponemos que en la red cristalina se comportan todos los átomos como osciladores harmónicos cuánticos, entonces podemos calcular su función grancanónica

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad \Rightarrow \quad Z_1 = \frac{1}{2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}, \quad \langle E_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

Pero debemos tener en cuanta que hay 3 dimensiones y N partículas, por lo que debemos multiplicar por 3 en la energía media. Ahora podemos calcular también la capacidad calorífica C_v.

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}N\hbar\omega\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{\partial\langle E \rangle}{\partial T} = 3Nk_B(\beta\hbar\omega)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$$

Definimos ahora $T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$. Vamos a ver que pasa en los limites de temperatura.

- Si $T \gg T_E \quad \Rightarrow \quad C_v = 3Nk_b$
- Si $T \ll T_E \quad \Rightarrow \quad C_v = 3Nk_b(\frac{T_E}{T})^2\frac{1}{\sinh^2(\frac{T_E}{2T})}$

Observamos que, como es de esperar, para temperaturas altas el modelo cumple la ley de Dulong-Petit, pero para bajas no cumple la expectativa experimental de $C_v \sim T^3$.

1.3 Modelo de Debye

Comenzamos analizando una cadena de átomos cuya única fuerza entre ellos es modelizable mediante la ley de Hook con una constante de muelle k_s. Si r_n es la posición de cada átomo y $x_n = r_n - na$ el desplazamiento con respecto al punto de equilibrio tenemos:

$$F_n = m\ddot{x}_n = k_s(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

Suponemos (oh, sorpresa) que la solución es una oscilación armónica de la forma $x_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$. Calculamos ahora como debe se la ω en función de la k.

$$-m\omega^2Ae^{i(kna-\omega t)} = k_sAe^{i(kna-\omega t)}(e^{ika} + e^{-ika} - 2) = -4k_s\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \Rightarrow \boxed{\omega = 2\sqrt{\frac{k_s}{m}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right|}$$

Lo que se conoce como ecuación de dispersión. Observamos que en la zona cercana a $k = 0$ podemos aproximar a una dispersión casi lineal $\omega = \nu k$. Si tomamos esta aproximación hasta una frecuencia de corte dada ω_D, podemos calcular esta frecuencia de corte como

$$3N = \int_0^{\omega_D} 3g(\omega)d\omega = \int_0^{\omega_D} 3\frac{V}{2\pi^2\nu^3}\omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2\nu^3}\omega_D^3 \Rightarrow \boxed{\omega_D = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2\nu^3N}{V}}}$$

donde hemos contado cada partícula y cada estado 3 veces y hemos usado

$$\omega = \nu k, \qquad g(k) = \frac{V}{2\pi^2}k^2, \qquad g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2\nu^3}\omega^2$$

Calculamos ahora la energía media para calcular la capacidad calorífica

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega 3g(\omega)\left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}+\frac{1}{2}\right)d\omega = E_0 + \frac{3V\hbar}{2\pi^2\nu^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}d\omega$$

$$(x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}), \quad T_D := \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad \Rightarrow \boxed{\langle E \rangle = \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2\nu^3\hbar^3}\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx}$$

Estudiamos ahora que pasa con capacidad calorífica $C_v = \frac{\partial\langle E \rangle}{\partial T}$ en los extremos:

- Si $T \gg T_D \quad \Rightarrow \quad \langle E \rangle \sim 3Nk_BT \quad \Rightarrow \quad C_v \sim 3Nk_B$
- Si $T \ll T_D \quad \Rightarrow \quad \langle E \rangle \sim \frac{3\pi^4 Nk_BT^4}{5T_D^3} \quad \Rightarrow \quad C_v \sim \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$

donde hemos usado $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx = \frac{\pi^4}{15}$.

Observamos como este modelo si que refleja la dependencia cúbica observada experimentalmente.