

Problemas Estado Sólido

Abel Doñate Muñoz

Contents

1	Estructura cristalina	2
2	Dinámica de los cristales	2

1 Estructura cristalina

2 Dinámica de los cristales

1 Consideramos un cristal iónico unidimensional infinito, construido por una sucesión de átomos con masa m y carga $+q$ y $-q$ alternativamente. El potencial interatómico es $V_i(r_i) = \frac{A}{|r_i - r_{i-1}|^n} + \frac{A}{|r_{i+1} - r_i|^n} + \sum_{i \neq j} \varepsilon \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}$. El parámetro de red a corresponde a la posición de equilibrio en $T = 0$.

- a) Calculad el valor de la constante A en función del parámetro de red y demostrad que la energía de enlace es $E_0 = \frac{\varepsilon q^2 \ln 2}{a} (1 - \frac{1}{n})$
- b) Calculad la compresibilidad del cristal y la velocidad del sonido.

a) (dibujito) Sea r la distancia entre átomos cuando $T = 0$. Entonces

$$U_T = \frac{1}{2} (2N \frac{2A}{r^n} + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{l \neq 0} (-1)^l \varepsilon \frac{q^2}{|l|r}) = \frac{2NA}{r^n} - \frac{2Nq^2 \varepsilon \ln 2}{r}$$

Si diferenciamos con respecto a r e igualamos a cero encontramos la posición de equilibrio

$$0 = \frac{dU_T}{dr} = -\frac{2NAn}{a^{n+1}} + \frac{2nq^2 \ln 2 \varepsilon}{a^2} \Rightarrow \boxed{A = \frac{a^{n-1} \varepsilon \ln 2 q^2}{n}}$$

Y la energía por enlace es simplemente sustituyendo $E_0 = -\frac{U_T}{2N} = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{\varepsilon q^2 \ln 2}{a}$

b) Si el módulo de Young es γ tenemos

$$F = \gamma \frac{x}{Na} = \gamma \frac{N \frac{F}{C}}{Na} \Rightarrow \gamma = Ca$$

Si calculamos la velocidad del sonido $\nu_s = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho}}$

2 Calculad la relación de dispersión para una cadena unidimensional de átomos de masa m conectadas por un muelle de constante k_1 para los primeros vecinos y k_2 para los segundos

(dibujito)

Sea x_n la posición respecto a la posición de equilibrio $r_n = an$. Entonces las ecuaciones del movimiento son

$$F = m\ddot{x}_n = k_1(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) + k_2(x_{n+2} + x_{n-2} - 2x_n)$$

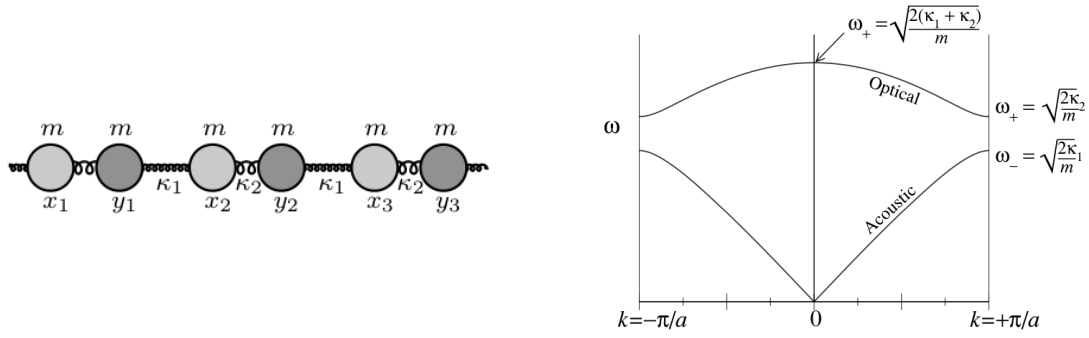
Suponiendo que se comporta como un oscilador armónico hacemos el siguiente ansatz: $x_n = Ae^{i(kna - \omega t)}$. Vemos ahora que deben cumplir la ω y la k .

$$-m\omega^2 Ae^{i(kna - \omega t)} = k_1 Ae^{i(nka - \omega t)} (e^{ika} + e^{-ika} - 2) + k_2 (e^{2ika} + e^{-2ika} - 2)$$

$$m\omega^2 = 4k_1 \left(\frac{\cos(ka) - 1}{2} \right) + 4k_2 \left(\frac{\cos(2ka) - 1}{2} \right) = 4k_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + 4k_2 \sin^2(ka)$$

Por tanto llegamos a la ecuación de dispersión $\omega(k) = \sqrt{\frac{4}{m} \left(k_1 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + k_2 \sin^2(ka) \right)}$

3 Calculad la relación de dispersión para una cadena unidimensional de átomos de masa m conectados con los primeros vecinos por muelles de constantes k_1 y k_2 alternativamente.



Procedemos de manera parecida al ejercicio anterior, pero apreciamos algunos cambios. En primer lugar las amplitudes serán diferentes según el tipo de partícula (par o impar). Las posiciones de equilibrio ya no son equiespaciadas, sino que hay 2 distancias (la del muelle k_1 y la del k_2). Llamaremos x_n e y_n a las variaciones con respecto al equilibrio respectivamente. Si planteamos el diagrama de fuerzas tenemos

$$m\ddot{x}_n = k_1(y_{n-1} - x_n) + k_2(y_n - x_n), \quad m\ddot{y}_n = k_1(x_{n+1} - y_n) + k_2(x_n - y_n)$$

Con todo esto podemos hacer nuestro ansatz como:

$$x_n = Ae^{i(kna - \omega t)} \quad y_n = Be^{i(kna - \omega t)}$$

y obtenemos las ecuaciones

$$-m\omega^2 A = -A(k_1 + k_2) + B(k_1 e^{ika} + k_2), \quad -m\omega^2 B = -A(k_1 e^{ika} + k_2) + B(-k_1 - k_2)$$

Que puede ser escrito en forma matricial como

$$m\omega^2 \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (k_1 + k_2) & -k_2 - k_1 e^{ika} \\ -k_2 - k_1 e^{ika} & (k_1 + k_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

Con lo que $m\omega$ ha de ser valor propio de la matriz K . Imponiendo esta condición tenemos que

$$0 = \det(K - m\omega^2 I) = |(k_1 + k_2) - m\omega^2|^2 - |k_2 + k_1 e^{ika}|^2$$

cuyas raíces son $m\omega^2 = (k_1 + k_2) \pm |k_2 + k_1 e^{ika}|$. Simplificando el segundo término llegamos a la ecuación de dispersión

$$\omega_{\pm}(k) = \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(k_1 + k_2)^2 - 4k_1 k_2 \sin^2(ka/2)}}$$

Cada rama del dibujo corresponde a un signo de la solución de la ecuación de dispersión. El negativo corresponde a la acústica y el positivo a la óptica.

4 Consideramos una cadena monoatómica de $1m$ de longitud, velocidad del sonido $\nu = 1.08 \times 10^4 m/s$. Los átomos tienen una masa $m = 6.81 \times 10^{-26} kg$ y un parámetro de red de $a = 4.85 \text{\AA}$. Calculad la constante recuperadora de la fuerza atómica y la máxima frecuencia angular de los fonones.

Para valores pequeños de k podemos realizar la siguiente aproximación

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \sim \sqrt{\frac{4K}{m}} \frac{ka}{2} \Rightarrow \nu = \frac{d\omega}{dk} \sim \sqrt{\frac{Ka^2}{m}}$$

Ahora podemos calcular la K y la ω_{max}

$$K = \frac{M}{a^2} \nu^2 = 33.8 N/m, \quad \omega_{max} = \sqrt{\frac{4K}{m}} = 44.5 \times 10^{12} rad/s$$

5 Un sistema consta de $N = 10^{23}$ osciladores armónicos unidimensionales de frecuencia propia $\omega = 2\pi \times 10^{13}$. Calculad la energía térmica media del sistema a $T = 2, 20, 200, 2000 K$. ¿En qué rango de temperatura se puede tratar el sistema clásicamente?

Calculamos la energía media del sistema

$$\langle E \rangle = N\hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) \Rightarrow \left\{ \langle E \rangle(T=2) = 331J, \langle E \rangle(T=2) = 331J, \langle E \rangle(T=2) = 397J, \langle E \rangle(T=2) = 397J \right\}$$

Calculamos ahora la capacidad calorífica

$$C_v = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{(e^{\frac{T_E}{T}} - 1)^2} \quad \text{con} \quad T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B} = 480K$$

A partir de $T = 1000K$ se debería comportar clásicamente.

6 La velocidad del sonido del Cu es $\nu_s = 400m/s$. Calculad la frecuencia de Debye y la longitud de onda de las vibraciones atómicas con esta frecuencia, comparadla con el espaciado interatómico entre los átomos de Cu. Recordad que el cobre es una FCC con 4 átomos por celda unidad, $M = 63.546g/mol$, $\rho = 8.92g/cm^3$

Calculamos a a través del siguiente factor de conversión

$$\rho = \frac{4 \text{ at. Cu}}{a^3} \frac{1 \text{ mol}}{N_A \text{ at. Cu}} \frac{63.546g}{1 \text{ mol}} = 8.92g/cm^3 \Rightarrow a = 3.615\text{\AA} \Rightarrow \frac{V}{N} = 11.81\text{\AA}^3/\text{celda}$$

Calculamos la frecuencia de Debye y después la longitud de onda con las fórmulas

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 \nu_s^3 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \boxed{6.846 \times 10^{13} rad/s}, \quad k_D = \frac{\omega_D}{\nu_s} = 1.7116\text{\AA}^{-1} = \frac{2\pi}{\lambda_D} \Rightarrow \boxed{\lambda_D = 3.67\text{\AA}}$$

El espaciado interatómico es $a_p = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2.56\text{\AA}$

7 Las temperaturas de Debye del NaCl y el KCl, que tienen la misma estructura cristalina son $T_D(NaCl) = 310K$ y $T_D(KCl) = 230K$. El calor específico del KCl a $5K$ es de $0.038Jmol^{-1}K^{-1}$. Calculad el calor específico del NaCl a $2K$

Con el modelo de Debye a temperaturas bajas tenemos $C_v = A \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$

$$0.038 = A \left(\frac{5}{310} \right)^3 \Rightarrow A = 3698.768JK^{-1}mol^{-1} \Rightarrow C_v(NaCl) = A \left(\frac{2}{310} \right)^3 = \boxed{0.00099Jmol^{-1}K^{-1}}$$

8 El diamante tiene un módulo de Young de $\gamma = 83 \times 10^6 Ncm^{-2}$ y una densidad de $\rho = 3.52gcm^{-3}$. Estimad su temperatura de Debye y discutid las consecuencias de este valor.

Podemos aproximar la velocidad del sonido como $\nu = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho}}$. Teniendo en cuenta que $\frac{N}{V} = N_A \frac{\rho}{12}$ Con esto ya podemos calcular la frecuencia de Debye y su temperatura

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \nu = (6\pi^2 \frac{N_A \rho}{12})^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho}} = 3.358 \times 10^{14}, \quad T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \boxed{2566K}$$

9 Si la contribución de la red cristalina al calor específico del Cu varía como $C_v = 0.046T^3$ a temperatura baja, estimad la temperatura de Debye del Cu

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 = 234Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 = 0.046T^3 \Rightarrow T_D = \left(\frac{234Nk_B}{0.046} \right)^{\frac{1}{3}} = \boxed{348K}$$

10 Disponemos de dos series de medidas del calor específico del KCl a baja temperatura. Discutid cuál es la mejor serie para calcular la temperatura de Debye y calculadla. Representad el calor específico en función de la temperatura y discutid si satisface la ley de Dulong-Petit.

cosas

Algún día ajustare la gráfica, not today

11 Deducid las expresiones de la capacidad calorífica debida a las vibraciones longitudinales en una cadena unidimensional de átomos idénticos en

- la aproximación de Debye
- utilizando la expresión exacta de la densidad de estados

1) sabemos que $g(k) = \frac{Na}{\pi}$, por lo que $g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{Na}{\pi\nu}$. Ahora el número total de partículas debe ser

$$N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{Na}{\pi\nu} \omega_D \Rightarrow \omega_D = \frac{\pi\nu}{a}$$

Ahora ya podemos calcular la energía media

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) d\omega = E_0 + \frac{Nk_B T^2}{T_D} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx$$

2) De la ecuación de dispersión sacamos (con $\omega_0 = 2\sqrt{\frac{C}{M}}$, $\nu = a\sqrt{\frac{C}{M}}$)

$$k = \frac{2}{a} \arcsin \left(\frac{\omega}{2} \sqrt{\frac{M}{C}} \right) = \frac{2}{a} \arcsin \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \Rightarrow \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{\nu \sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}} \Rightarrow g(\omega) = \frac{Na}{\pi\nu} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}}$$

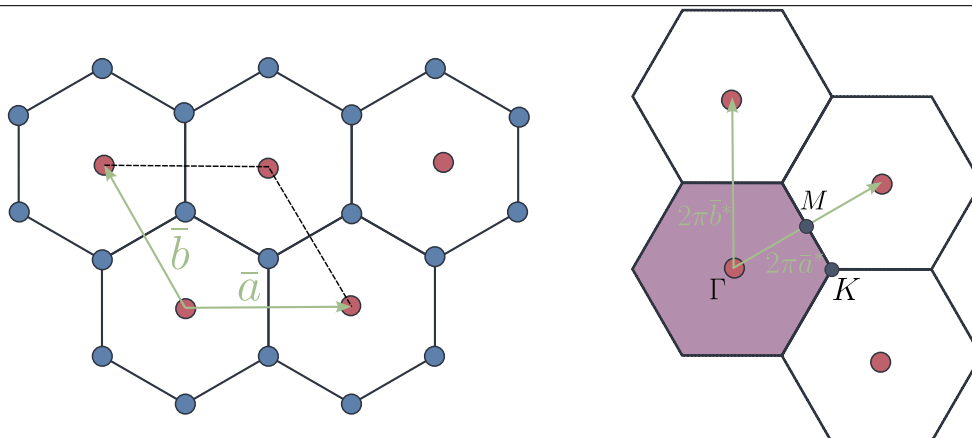
Calculamos ahora la energía media

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{Na}{\pi\nu} \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar\omega d\omega}{\sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)} = E_0 + \frac{Nk_B T^2}{T_D} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x}{\sqrt{1 - x^2} (e^x - 1)} dx$$

Observamos como la única diferencia es la raíz de la integral en el segundo apartado. Si derivamos con respecto a T obtendremos las C_v .

12 Me da palo, la vd, viene bastante bien explicado en el pdf

14



a) Vemos que la celda unidad tiene dos átomos de carbono situados en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ y $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$

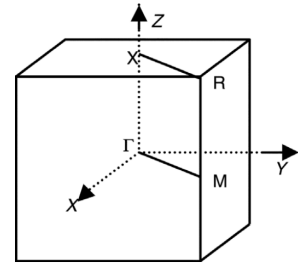
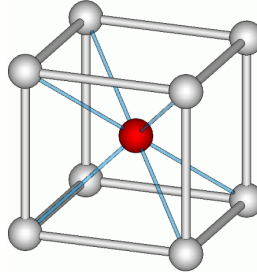
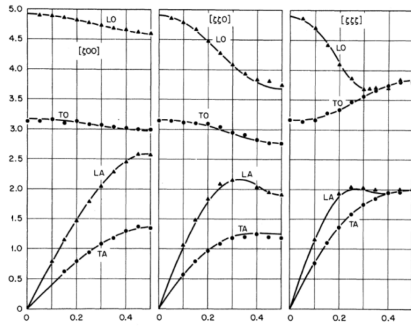
b, c) Como hemos calculado en la sección de la célula hexagonal de los apuntes, ahora si la distancia entre los carbonos es $d = 1.42A$, entonces los vectores \bar{a}, \bar{b} tienen longitud $\sqrt{3}a$, y los vectores de la base dual miden $\frac{4\pi\sqrt{3}}{3\sqrt{3}a}$. La distancia $|\Gamma - M| = |\bar{k}|_M$ será entonces la mitad de la longitud del vector de la base, y $|\Gamma - K|$ lo podemos multiplicar por trigonometría

$$|\bar{k}_M| = 1.47A^{-1}, \quad |\bar{k}_K| = 1.47 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.70A^{-1}$$

d) Calculamos en la zona próxima a la

15 La estructura del ClCs tiene un símbolo de Pearson $cP2$ y un grupo $Pm\bar{3}m$. A $78K$ el parámetro de red es $a = 4.088A$. Las curvas de dispersión fonónicas a esta temperatura en las direcciones $\Gamma - X, \Gamma - M, \Gamma - R$ se representan en la figura con un eje de frecuencias en unidades de $10^{12}Hz$.

1. Calculad el vector de onda correspondiente a la frontera de la zona de Brillouin en las direcciones $[100]$ (punto X), $[110]$ (punto M) y $[111]$ (punto R).
2. Razonad por qué solo aparecen 4 ramas fonónicas en la figura.
3. Estimad la velocidad del sonido longitudinal y transversal en la dirección $[100]$



a) Siendo la base $\bar{a} = a\hat{i}, \bar{b} = a\hat{j}, \bar{c} = a\hat{k}$, entonces su base dual es la misma pero multiplicada por 2π . La zona de Brillouin será la célula de Wigner-Seitz de la dual, así que

$$\begin{cases} \bar{k}_a = (\frac{\pi}{a}, 0, 0) \\ \bar{k}_b = (0, \frac{\pi}{a}, 0) \\ \bar{k}_c = (0, 0, \frac{\pi}{a}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \bar{k}_X = (\frac{\pi}{a}, 0, 0) \\ \bar{k}_M = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0) \\ \bar{k}_R = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_X = \frac{\pi}{a} = 0.7685A^{-1} \\ k_M = \sqrt{2}\frac{\pi}{a} = 1.087A^{-1} \\ k_R = \sqrt{3}\frac{\pi}{a} = 1.331A^{-1} \end{cases}$$

b) Hay 2 ramas ópticas y dos acústicas. Esto pasa porque por simetría las dos transversales son idénticas y no se distinguen en el gráfico.

c) Debemos ver la pendiente cerca de Γ en el primer gráfico

$$\nu_L = \frac{2\pi \times 1.5 \times 10^{12}s^{-1}}{0.4 \times 0.7685A^{-1}} = \boxed{3000m/s}, \quad \nu_T = \frac{2\pi \times 0.75 \times 10^{12}s^{-1}}{0.4 \times 0.7685A^{-1}} = \boxed{1500m/s}$$