

Física del sólido.
Vibraciones reticulares

Manuel Jiménez Melendo

Física del sólido. Vibraciones reticulares

 EDITORIAL
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Sevilla 2025



Manuales Universitarios
PUBLICACIONES DE LA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

NÚM. 108 AÑO 2025

Comité editorial de
la Editorial Universidad de Sevilla

Araceli López Serena
(Directora)

Elena Leal Abad
(Subdirectora)

Concepción Barrero Rodríguez

Rafael Fernández Chacón

María Gracia García Martín

María del Pópulo Pablo-Romero Gil-Delgado

Manuel Padilla Cruz

Marta Palenque

María Eugenia Petit-Breuilh Sepúlveda

Marina Ramos Serrano

José-Leonardo Ruiz Sánchez

Antonio Tejedor Cabrera

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información y sistemas de recuperación, sin permiso escrito de la Editorial Universidad de Sevilla.

Motivo de cubierta: Simulación de los desplazamientos atómicos en un sólido 2D de red cuadrada y base diatómica en un modo normal de vibración transversal acústico en la dirección [11].

© Editorial Universidad de Sevilla 2025

c/ Porvenir, 27-41013 Sevilla

Tfnos.: 954 487 447; 954 487 452

Correo electrónico: info-eus@us.es

Web: <https://editorial.us.es>

© Manuel Jiménez Melendo 2025

Impreso en papel ecológico

Impreso en España-Printed in Spain

ISBN: 978-84-472-2768-6

Depósito Legal: SE 108-2025

Diseño de cubierta y maquetación: Manuel Jiménez Melendo

Impresión: Masquelibros

Índice

Prefacio	v
Permisos	XI
1. Dinámica reticular	1
1.1. Introducción	1
1.2. Aproximación armónica	3
1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	8
1.4. Ecuaciones clásicas de movimiento. Modos normales	12
1.5. Soluciones de Bloch	15
1.6. Condiciones de contorno periódicas	16
1.7. Matriz dinámica	18
1.8. Curvas de dispersión fonónicas	21
2. Constantes de fuerza en un potencial central por pares	31
2.1. Constantes de fuerza en el argón sólido	33
2.2. Constantes de fuerza en sólidos iónicos	37
3. Relaciones de dispersión en argón. Matriz dinámica	39
4. Ondas de sonido en sólidos	45
4.1. Propiedades elásticas	47
4.2. Constantes elásticas en policristales	50
5. Función densidad de modos de vibración	55
5.1. Región de bajas frecuencias	57
5.2. Densidad de modos en 1D y 2D	59
6. Energía de vibración reticular	63
6.1. Coordenadas normales	63
6.2. Función de distribución de Planck	67
6.3. Energía media de vibración a una temperatura T	69
7. Capacidad calorífica reticular	75
7.1. Capacidad calorífica a volumen constante	76

7.2. Capacidad calorífica a presión constante	80
7.3. Aplicación al cobre	82
8. Medidas experimentales de las relaciones de dispersión	87
8.1. Dispersión inelástica de neutrones	88
8.2. Dispersión inelástica de fotones	92
9. Modelo de Einstein de vibraciones reticulares	101
9.1. Densidad de modos	101
9.2. Energía y capacidad calorífica reticular	102
10. Modelo de Debye de vibraciones reticulares	109
10.1. Densidad de modos	111
10.2. Energía y capacidad calorífica reticular	114
10.3. Determinación de las temperaturas de Debye y Einstein	119
10.4. Contribución electrónica a la capacidad calorífica	121
10.5. Consideraciones sobre los modelos de capacidad calorífica reticular	125
11. Modelos de Einstein y Debye en sólidos de D dimensiones	127
11.1. Modelo de Einstein	127
11.2. Modelo de Debye	130
11.2.1. Sólidos 1D	134
11.2.2. Sólidos 2D	138
11.2.3. Sólidos 3D	140
12. Vibraciones atómicas en un sólido 1D monoatómico	145
12.1. Relación de dispersión	147
12.2. Desplazamientos atómicos	153
12.3. Matriz dinámica	154
12.4. Densidad de modos	156
12.5. Energía y capacidad calorífica reticular	158
13. Vibraciones atómicas en un sólido 1D diatómico de átomos iguales	165
13.1. Relaciones de dispersión	165
13.2. Matriz dinámica	170
13.3. Densidad de modos	172
13.4. Modelo de Debye	173
13.5. Casos particulares	174
13.6. Energía y capacidad calorífica reticular	176

14. Vibraciones atómicas en un sólido 1D diatómico	
de átomos distintos	181
14.1. Matriz dinámica	181
14.2. Relaciones de dispersión	183
15. Vibraciones atómicas en un sólido 1D de base triatómica	189
15.1. Relaciones de dispersión	189
15.2. Desplazamientos atómicos	192
16. Vibraciones atómicas en un sólido 2D monoatómico	
de red cuadrada	195
16.1. Relaciones de dispersión	195
16.2. Superficies de dispersión	200
16.3. Densidad de modos	201
16.4. Energía y capacidad calorífica reticular	203
16.5. Modelo de Debye	204
16.6. Aproximación de primeros vecinos	206
16.7. Potencial de Lennard-Jones 6-12	207
17. Vibraciones atómicas en un sólido 2D diatómico	
de red cuadrada	211
17.1. Relaciones de dispersión	211
17.2. Densidad de modos	217
17.3. Energía y capacidad calorífica reticular	218
18. Vibraciones atómicas en un sólido 2D hexagonal monoatómico	221
18.1. Constantes de fuerza y matriz dinámica	222
18.2. Relaciones de dispersión	225
18.3. Energía y capacidad calorífica reticular	227
19. Vibraciones atómicas en grafeno	233
19.1. Constantes de fuerza y matriz dinámica	234
19.2. Energía y capacidad calorífica reticular	242
19.3. Grafeno 3D	243
19.4. Alótropos del carbono	248
20. Relaciones de dispersión en sólidos iónicos. Polarización	255
20.1. Modos ópticos en el centro de la zona de Brillouin	258
20.2. Ecuaciones de movimiento y polarización eléctrica	259
20.2.1. Polarización iónica	262
20.2.2. Polarización electrónica	263
20.3. Ecuación de Clausius-Mossotti	264

20.4. Acoplamiento fonón-fotón. Polaritones	268
20.5. Relación de Lyddane-Sachs-Teller	273
21.Desplazamientos atómicos	277
21.1. Modelo de Einstein	279
21.2. Modelo de Debye	280
21.3. Desarrollo armónico	282
21.4. Criterio de Lindemann	283
21.5. Orden de largo alcance en sólidos 1D y 2D	286
21.6. Intensidad de difracción. Factor de Debye-Waller	287
22.Entropía de vibración atómica	293
22.1. Modelo de Einstein	295
22.2. Modelo de Debye	296
22.3. Aproximación armónica	299
22.4. Aproximación cuasiarmónica	300
23.Aproximación cuasiarmónica	305
23.1. Ecuación de estado de un sólido	307
23.2. Parámetro de Grüneisen	310
23.3. Coeficiente de dilatación térmica	313
23.4. Módulo de volumen isoterma	317
24.Curva de energía potencial reticular. Dilatación térmica	323
25.Sólido 1D anarmónico	329
25.1. Término cuadrático	332
25.2. Término cúbico	333
25.3. Término cuártico	335
25.4. Ecuación de movimiento	337
25.5. Interacción de van der Waals	339
25.6. Curva de energía potencial	341
26.Conductividad térmica reticular	345
26.1. Términos anarmónicos	346
26.2. Ecuación de transporte de Boltzmann	350
26.3. Teoría cinética	353
26.4. Mecanismos de dispersión fonónica	354
26.4.1. Dispersión por defectos cristalinos	355
26.4.2. Dispersión por otros fonones	357
26.5. Conductividad térmica intrínseca	359
Índice alfabético	363

Prefacio

A finales del siglo XIX y principios del XX la Física ocupaba un papel preeminente dentro de las Ciencias Naturales en el mundo occidental por razones muy variadas: científicas, económicas, industriales, de prestigio institucional y personal, ... Dentro de la Física, el estudio de las propiedades de los sólidos cristalinos tuvo un desarrollo teórico espectacular en la primera mitad del siglo XX tras el descubrimiento de la difracción en sólidos por Max von Laue y su equipo en 1912. Nació así la Física del Estado Sólido, que se convirtió en una disciplina independiente en la década de 1940 con un cuerpo de doctrina propio y diferenciado de las otras ramas de la Física.

El objeto formal de estudio de esta disciplina es el sólido cristalino, que se caracteriza por su estructura atómica ordenada sobre distancias grandes —comparadas con la distancia típica entre átomos, que es del orden del ángstrom— en las tres direcciones del espacio. Los grandes avances teóricos en el estudio de las propiedades de los sólidos cristalinos tuvieron lugar en paralelo con el desarrollo de la Mecánica Cuántica, ya que el sólido es un sujeto de experimentación excepcional para aplicar las ideas cuánticas, así como las de Física Estadística, dado el número enorme (del orden del número de Avogadro) y naturaleza de las partículas que lo componen, núcleos y electrones¹.

Posteriormente, entre 1960 y 1970, la denominación de Física de la Materia Condensada comenzó a ganar peso con objeto de incluir también en esta disciplina el estudio de otros sistemas densos (líquidos, sólidos amorfos, cristales líquidos, superfluidos, etc.) que utilizan métodos de la teoría cuántica de campos para tratar problemas de muchos cuerpos en interacción mutua, en contraposición a los métodos de monopartícula utilizados con anterioridad. Desde hace ya muchos años, las divisiones de Física del Estado Sólido (o de Materia Condensada) son, con mucha diferencia, las de mayor peso en las distintas Sociedades de Física del mundo.

Dado que el objetivo de la Física del Estado Sólido es el estudio de las propiedades de la materia en estado sólido sobre la base de su estructura atómica periódica y de las interacciones entre sus partículas constituyentes, se comprende que un estudio

¹No es necesario considerar la estructura fina de los núcleos ya que las energías puestas en juego en las propiedades de los sólidos son como máximo de 10 eV, muy lejos del valor de 1 MeV característico de los problemas nucleares.

desde primeros principios es totalmente inaccesible. Por tanto, se requiere de una serie de aproximaciones que permitan reducir a proporciones manejables la extraordinaria complejidad de este problema mecánico-cuántico. Estas aproximaciones se basan en un conjunto reducido de conceptos fundamentales, que unifican y confieren a la Física de los sólidos su cuerpo de doctrina: las simetrías —en particular la simetría de traslación que caracteriza el orden de largo alcance—, los defectos cristalinos y las excitaciones elementales. La simetría de traslación conduce directamente al concepto fundamental de red recíproca y zonas de Brillouin en el espacio de Fourier, cuya importancia se ha equiparado a las ecuaciones de Maxwell del Electromagnetismo. Por su parte, los defectos cristalinos y las excitaciones acercan el sólido ideal al mundo real permitiendo explicar, al menos cualitativamente, la gran diversidad de propiedades que presentan.

La necesidad de utilizar aproximaciones para simplificar el estudio conduce a teorías y modelos específicos para las distintas áreas de la Física de los sólidos. Esta riqueza de tratamientos puede suponer también un peligro para el aprendizaje de esta disciplina ya que el estudiante puede percibir que el estudio de los sólidos se reduce a una colección de modelos desarrollados *ad hoc* y sin conexión entre los mismos. Por ello, es fundamental insistir en los principios que los unifican y mostrar sus características comunes, que son las que confieren robustez a esta disciplina.

Las vibraciones atómicas —históricamente la primera excitación colectiva que se estudió en los sólidos— es una de las grandes ramas de la Física del Estado Sólido. Se desarrolló principalmente entre 1920 y 1940, y tuvo un gran impulso a partir de 1950 con el desarrollo de los ordenadores y de los equipos de espectroscopía. Un texto fundacional en este campo es el libro “Dynamical Theory of Crystal Lattices” de Max Born y Kun Huang (1954), donde se desarrollan los fundamentos de la dinámica reticular.

El estudio de las vibraciones reticulares muestra de forma clara una de las características metodológicas de la Física del sólido, como es la sustitución de un problema inabordable de 10^{23} partículas en interacción mutua por un conjunto de entidades desacopladas, en este caso concreto por osciladores armónicos independientes. La dinámica reticular introduce también conceptos esenciales en el estudio de las excitaciones colectivas en sistemas periódicos: las soluciones con la forma de Bloch, que caracteriza su naturaleza itinerante y muestra que su espectro energético consiste, por lo general, de regiones de energías permitidas separadas por intervalos prohibidos donde la excitación no se puede propagar sin atenuación; el uso de las condiciones de contorno periódicas, que permiten considerar un sólido de tamaño finito preservando al mismo tiempo la simetría de traslación completa; la periodicidad de las soluciones en el espacio de Fourier con los vectores recíprocos, que permite limitar el estudio de las excitaciones a la primera zona de Brillouin; y también introduce el concepto de cuasipartícula (partícula no real), en este caso el fonón como cuanto del campo

de desplazamiento elástico reticular, que permite una representación corpuscular más comprensible en la descripción de los procesos de interacción entre los modos de vibración o con otros sistemas (neutrones, fotones, defectos cristalográficos, electrones de conducción, etc.).

Este texto está dirigido a estudiantes de grados universitarios que requieran una introducción al movimiento atómico y sus propiedades asociadas, combinando los desarrollos teóricos con resultados experimentales y de simulación. Para su seguimiento correcto se requieren conocimientos básicos de la simetría de traslación en cristales, en particular los conceptos de red de Bravais, celda unidad y base estructural en el espacio directo, y red recíproca y zonas de Brillouin en el espacio de Fourier, que se desarrollan en todos los textos elementales de Física del Estado Sólido. También se requieren nociones básicas de Física Cuántica y Física Estadística, dos pilares de la Física de los sólidos, así como de otras disciplinas fundamentales como son la Mecánica Clásica, la Termodinámica y el Electromagnetismo.

Aunque la dinámica reticular es, a mi juicio, una de las teorías más elegantes y atractivas de los sólidos, suele ser de las materias peor comprendidas por los estudiantes. Es posible que el origen de esta dificultad esté en el tratamiento matemático que se necesita para su desarrollo en 3D, que no es simple y no suele aparecer en la mayoría de los libros de texto, que se limitan al estudio en sólidos 1D monoatómicos y diatómicos. Aunque este procedimiento muestra algunos de los principales resultados de la dinámica reticular, el paso de 1D a 3D no es directo y el estudiante se suele encontrar con muchos interrogantes. Por ello, este texto comienza directamente con el desarrollo formal de las vibraciones reticulares en 3D, para simplificarlo posteriormente con ejemplos sencillos en 1D y 2D una vez conocido el tratamiento completo.

Así, se introducen en primer lugar los principales conceptos y desarrollos de la dinámica reticular para determinar las relaciones de dispersión en la aproximación armónica, que permiten obtener la energía media del sólido en función de la temperatura. De aquí es inmediato determinar la capacidad calorífica del material, una propiedad que fue esencial en la aplicación de las primeras ideas cuánticas. A continuación se aplican, a modo de ejercicios, los resultados obtenidos para calcular las relaciones de dispersión en casos simples de sólidos 1D y 2D con diferentes redes de Bravais y bases estructurales. Aparte del interés académico, estos estudios son necesarios debido al progreso en la fabricación de nanohilos y nanoláminas. En este sentido hay que destacar el espectacular desarrollo que están teniendo estos nanomateriales —principalmente en 2D— durante los últimos años, en particular tras el descubrimiento del grafeno. Las investigaciones se extienden hoy en día a una gran variedad de compuestos de carácter planar, como BN, MoS₂, siliceno y compuestos semiconductores IV-VI (GeSe, SnSe, ...), carbonitruros, fosforeno, etc. Estos estudios tienen como objetivo modificar de

forma controlada el espectro fonónico de frecuencias (energías) acústicas y ópticas de nanoestructuras artificiales —que se suelen denominar metamateriales—, para ajustarlo a aplicaciones específicas. Esta nueva área de Ciencia y Tecnología de los materiales se denomina Fonónica, y se espera que tenga un gran desarrollo a corto plazo en tecnologías emergentes, en particular en los sistemas de información y de energía, lo que va a requerir la convergencia e integración con la Fotónica y la Electrónica. Por su parte, el estudio de los sólidos con interacciones de van der Waals (sólidos de gases nobles en particular) será recurrente a lo largo de todo el texto por su simplicidad, ya que la energía de interacción entre los átomos se describe correctamente por el potencial simple de Lennard-Jones 6-12, y además la aproximación de primeros vecinos es muy adecuada por su corto alcance de interacción. En la parte final del texto se desarrollan diversas propiedades que quedan fuera del ámbito estricto de la aproximación armónica, como el coeficiente de dilatación térmica y la conductividad térmica reticular.

En cada capítulo se muestran numerosos ejemplos donde se comparan los resultados teóricos con los experimentales, comentando las fuentes de las posibles diferencias y mostrando en su caso la bondad de las aproximaciones realizadas para lograr obtener expresiones sencillas y útiles de las propiedades de un sistema cuántico realmente complejo como es el sólido. Para ello se incluyen numerosas gráficas, que el estudiante debe aprender a manejar correctamente ya que son una de las herramientas más eficaces para transmitir información de una forma clara y directa. Hay que notar también que la mayoría de los capítulos de este texto se presentan en la forma de ejercicios propuestos, que se desarrollan utilizando los conocimientos previamente adquiridos a la vez que se van introduciendo los nuevos conceptos e ideas necesarios para su resolución.

Conviene señalar que, en general, se requiere del cálculo numérico ya que solo se pueden obtener resultados analíticos en casos muy sencillos. Por ello, es muy conveniente que el estudiante utilice una herramienta de cálculo numérico para que pueda observar de forma rápida cómo se modifican los resultados finales con un cambio en las condiciones del problema. También es muy conveniente el uso de programas de visualización del movimiento atómico para que el estudiante, que está más familiarizado con el movimiento armónico de una sola partícula, comprenda mejor el significado del desplazamiento colectivo de los átomos en los distintos modos normales. Con este objetivo escribí en su día un programa² que determina las relaciones de dispersión (así como la densidad de modos, la energía y la capacidad calorífica mediante un muestreo de la primera zona de Brillouin) en sólidos iónicos y de gases nobles en 1D, 2D y 3D en la aproximación de vecinos que se desee, y permite visualizar el movimiento atómico (en 1D y 2D). Con este programa he obtenido la mayoría de los resultados de

²M. Jiménez-Melendo, FONÓN: un programa didáctico para el estudio de las vibraciones reticulares, *Revista Española de Física* 13, 57, 1999.

simulación que se presentan en el texto.

La bibliografía sobre la Física de los sólidos es muy abundante y de una calidad excepcional. Basta buscar en las bases de referencias de las bibliotecas para encontrar textos de todos los niveles. Destaco solo algunos títulos a modo de ejemplo. “A Modern Theory of Solids” de Frederick Seitz (1940) es posiblemente el primer libro donde se desarrollan los temas principales que hoy día se imparten en un curso básico de Física del Estado Sólido; su lectura es muy interesante con la perspectiva de los años transcurridos. “Solid State Physics” de Neil W. Ashcroft and N. David Mermin (1976) es un libro de referencia en el estudio de esta disciplina con un nivel intermedio, aunque incluye varios capítulos más avanzados. De nivel más básico, pero también un referente, son las numerosas ediciones de “Introduction to Solid State Physics” de Charles Kittel (primera edición de 1953), que incluye un gran número de datos experimentales en tablas y gráficas. Particularmente interesante para mí es “The Physics and Chemistry of Solids” de Stephen Elliot (1998), que integra de una forma muy inteligente aspectos de física, química y materiales a un nivel muy recomendable para los estudiantes de grado. Particularizando para el estudio de las vibraciones atómicas cabe destacar el libro ya mencionado “Dynamical Theory of Crystal Lattices” de Max Born and Kun Huang (1954), un texto fundacional de este campo. Tras los capítulos iniciales, muy fáciles de leer, el texto desarrolla de forma autoconsistente las características principales del movimiento atómico utilizando una notación en ocasiones muy complicada —pero inevitable— y con un nivel que dificulta su seguimiento para los lectores no especializados. Más modernos son los textos “Introduction to Lattice Dynamics” (1993) y “Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials” (2001) de Martin T. Dove, de gran valor didáctico por su redacción y estructura.

En los distintos capítulos he incluido un número limitado de referencias, principalmente de los trabajos originales más relevantes en el avance del conocimiento de las propiedades de los sólidos. El objetivo no es tanto que el estudiante utilice estas referencias (por su antigüedad suelen utilizar una notación ya desfasada, aunque contienen ideas muy brillantes que se han ido perdiendo en las sucesivas menciones al artículo original) sino que conozca cómo diferentes personas han contribuido a lo largo del tiempo en la construcción de esta disciplina científica. La incorporación de fotografías y grabados de personalidades sobresalientes en los distintos capítulos también responde al mismo motivo, el de acercar a los estudiantes y “poner cara” a nombres que aparecen de una forma impersonal en leyes, teorías y modelos.

Como he indicado, la estructura de este texto responde a mi experiencia docente en la enseñanza de esta disciplina en la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla. Pero no habría sido posible sin las enseñanzas que he recibido de mis profesores de la Licenciatura de Física de esta Universidad y de los diálogos tan fructíferos con colegas

del Departamento de Física de la Materia Condensada. En particular con el Profesor Simeón Pérez Garrido (e.p.d.), con el que he compartido la mayor parte de mi vida profesional y que me enseñó, entre otras muchas cosas, la importancia del trabajo experimental con los alumnos en los laboratorios de prácticas; con el Profesor Alberto Criado Vega, por compartir conmigo sus amplios conocimientos de dinámica reticular; y con el Profesor Alfonso Bravo León, con el que mantengo largos debates y conversaciones en todos los ámbitos, en particular sobre los retos que plantea la docencia y las alternativas para solucionarlos. Es necesario destacar también la interacción tan fructífera con los estudiantes, que con sus opiniones, preguntas y críticas obligan a un docente a superarse cotidianamente.

Manuel Jiménez Melendo

Universidad de Sevilla, abril de 2024

Las referencias a personas y colectivos figuran en género masculino en este texto como género gramatical no marcado.

Permisos

Fotografías/grabados

Max Born: Wikimedia Commons, dominio público; Kun Huang: Chinaculture.org; John Edward Lennard-Jones: Department of Computer Science and Technology, University of Cambridge, United Kingdom; Rosalind Elsie Franklin: The College Archives, King's College London, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives; Siméon Denis Poisson: Wikimedia Commons, dominio público; Thomas Young: Wikimedia Commons, dominio público; Maria Salomea Skłodowska-Curie: Wikimedia Commons, dominio público; Max Karl Ernst Ludwig Planck: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Born Collection; Julius Robert von Mayer: Wikimedia Commons, dominio público; Chandrasekhara Venkata Raman: A. Bortzells Tryckeri, courtesy of AIP Emilio Segrè Visual Archives, W. F. Meggers Gallery of Nobel Laureates Collection; Albert Einstein: Hebrew University of Jerusalem Albert Einstein Archives, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives; Petrus Josephus Wilhelmus Debye: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Segrè Collection; Pierre Louis Dulong: Wikimedia Commons, dominio público; Dorothy Mary Crowfoot Hodgkin: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Physics Today Collection; Félix Bloch: Stanford University, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives, W. F. Meggers Gallery of Nobel Laureates Collection, Weber Collection; Léon Nicolas Brillouin: A. Villasenor, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives, Leon Brillouin Collection; Yakov Il'ich Frenkel: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Frenkel Collection; Johannes Diderik van der Waals: Generalstabens Litografiska Anstalt, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives, W.F. Meggers Gallery of Nobel Laureates Collection; Igor Yevgenyevich Tamm: V. Ia. Frenkel, Leningrad Physico-Technical Institute, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives; Erwin Madelung: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Physics Today Collection; Mildred Dresselhaus: Wikimedia Commons, dominio público; Rudolf Julius Emmanuel Clausius: Wikimedia Commons, dominio público; Ottavio Fabrizio Mossotti: Wellcome Library, London, Creative Commons Attribution 2.0 Generic License; Frederick Alexander Lindemann: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Physics Today Collection; Kathleen Lonsdale: F.C. Livingstone, Smithsonian Institution Archives, Accession 90-105, Science Service Records, Image No. SIA2008-5424; Eduard Grüneisen: Mauss, Marburg, courtesy AIP Emilio Segrè Visual Archives; Gustav Ludwig Mie: Brian Stout, Nicolas Bonod, hal.archives-

ouvertes.fr/hal-03002351, Creative Commons Attribution 4.0 License; Theodore von Kármán: AIP Emilio Segrè Visual Archives; Lev Davidovich Landáu: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Physics Today Collection; Rudolf Ernst Peierls: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Physics Today Collection.

Figuras

Figuras 1.7(b) y 20.2(a): adapted with permission from R.K. Singh and K. Chandra, Extended Three-Body-Force Shell-Model Dynamics of Sodium-Halide-Crystals, *Physical Review B* 14, 2625, 1976, copyright 1976 by the American Physical Society; Figura 1.11: Materials Project, Creative Commons Attribution 4.0 License; Figura 4.2: A. Basavalingappa et al., Modeling the copper microstructure and elastic anisotropy and studying its impact on reliability in nanoscale interconnects, *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes* 3, 6, 2017, Creative Commons Attribution 4.0 International License; Figura 8.2: adapted with permission from J.W.L. Pang et al., Phonon Lifetime Investigation of Anharmonicity and Thermal Conductivity of UO_2 by Neutron Scattering and Theory, *Physical Review Letters* 110, 157401, 2013, copyright 2013 by the American Physical Society; Figura 8.4(a): adapted with permission from J. Maultzsch et al., Phonon Dispersion in Graphite, *Physical Review Letters* 92, 075501, 2004, copyright 2004 by the American Physical Society; Figura 8.4(b): adapted with permission from M. Mohr et al., Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering, *Physical Review B* 76, 035439, 2007, copyright 2007 by the American Physical Society; Figura 8.6: adapted from K.S. Olsson et al., Temperature dependence of Brillouin light scattering spectra of acoustic phonons in silicon, *Applied Physics Letters* 106, 051906, 2015, with the permission of AIP Publishing; Figura 8.9: adapted from D. Kajewski et al., Brillouin light scattering in niobium doped lead zirconate single crystal, *Scitation Reports* 12, 13066, 2022, Creative Commons Attribution 4.0 International License; Figura 19.15(a): Materials Project, Creative Commons Attribution 4.0 License; Figura 19.15(b): adapted with permission from R. Nicklow et al., Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite, *Physical Review B* 5, 4951, 1972, copyright 1972 by the American Physical Society; Figura 19.17: adaptado de L. Chen et al., Thermal Transport in Fullerene Derivatives Using Molecular Dynamics Simulations, *Scitation Reports* 5, 12763, 2015, Creative Commons Attribution 4.0 International License; Figura 20.2(b): adapted from M. Kazan et al., Thermal conductivity of silicon bulk and nanowires: Effects of isotopic composition, phonon confinement, and surface roughness, *Journal of Applied Physics* 107, 083503, 2010, with the permission of AIP Publishing; Figura 26.6(a): adapted with permission from P.D. Thacher, Effect of Boundaries and Isotopes on the Thermal Conductivity of LiF , *Physical Review* 156, 975, 1967, copyright 1967 by the American Physical Society; Figura 26.6(b): adapted with permission from R. Berman and J.C.F. Brock, The effect of isotopes on lattice heat conduction I. Lithium fluoride, *Proceedings of the Royal Society A* 289, 46, 1965.

1. Dinámica reticular

1.1 Introducción

El estudio de las propiedades físicas de los sólidos nació “oficialmente” en abril de 1912 con el descubrimiento por Walther Friedrich y Paul Knipping, a propuesta de Max von Laue, de la difracción de rayos X por cristales de sulfato de cobre y sulfuro de zinc [1], confirmando la existencia de un orden atómico a larga distancia en los sólidos. Los experimentos se realizaron en la Universidad de Múnich utilizando los rayos X descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen. En aquella época no se conocía la naturaleza ni la longitud de onda de esta nueva radiación, aunque se suponía que era inferior a 1 \AA . Laue, en conversaciones con Arnold Sommerfeld y Paul Peter Ewald, que trabajaban en esos años junto a Röntgen en la Universidad de Múnich, consideró que el posible ordenamiento regular de los átomos en los cristales actuaría como una rejilla periódica tridimensional para los rayos X dando lugar a su difracción, de forma análoga a la difracción de la luz por una rejilla de tamaño adecuado a la radiación visible. Este descubrimiento revolucionó e impulsó los estudios de los sólidos, principalmente desde el punto de vista teórico, desarrollando los principales conceptos que hoy en día son propios de esta disciplina.

El estudio de las propiedades de los sólidos parte del sólido ideal, con los átomos o iones —que en adelante se denominarán indistintamente partículas reticulares¹— fijos en las posiciones reticulares correspondientes: vértices de la celda unidad, centros de las caras, etc. Posteriormente se modifica este modelo de sólido perfecto introduciendo los defectos cristalográficos: vacantes, intersticiales, impurezas, dislocaciones, ... Corresponde ahora el estudio de otro tipo de imperfección que afecta al sólido globalmente: el movimiento de vibración de las partículas reticulares alrededor de sus posiciones de equilibrio. Aunque el modelo de red estática permite entender algunas propiedades de los sólidos, por ejemplo la densidad, la dureza, la estructura de bandas electrónica y los espectros de difracción, la mayoría de las propiedades no se pueden comprender en

¹Se denomina partícula reticular al núcleo más los electrones internos cuya configuración no difiere esencialmente del caso del átomo libre, es decir, aquellas capas electrónicas que no se modifican apreciablemente por la presencia de partículas vecinas situadas a una distancia del orden del ángstrom cuando se forma el sólido.

el marco de una red rígida y requieren obligatoriamente del estudio de las vibraciones de las partículas reticulares: la capacidad calorífica, la dilatación térmica, la propia fusión de los sólidos, la variación de la conductividad eléctrica de los metales con la temperatura, la conductividad térmica de los dieléctricos, la interacción de los sólidos con radiación electromagnética y material, la propagación de ondas sonoras y las transiciones de fase son algunos ejemplos. Estas oscilaciones reticulares ocurren a todas las temperaturas, incluso en el cero absoluto (denominado movimiento del punto cero).

Las propiedades físicas de un sólido son su respuesta macroscópica a perturbaciones externas; en los ejemplos anteriores serían el cambio de temperatura, la aplicación de campos electromagnéticos o de tensiones mecánicas, una radiación incidente, etc. Cabe esperar que si la perturbación es pequeña, el sólido evolucione a un estado débilmente excitado próximo al estado fundamental. En este caso, el estado del sistema se puede describir por un conjunto de excitaciones (o cuasipartículas) elementales no interaccionantes —o que interaccionan muy débilmente— entre sí, de forma que la energía total del sistema macroscópico es simplemente la suma de las energías de las excitaciones individuales. Este concepto de excitación elemental, introducido por Lev D. Landáu en 1941 en el estudio del helio superfluido [2], es uno de los más fructíferos desarrollados por la teoría cuántica de la materia condensada para estudiar el comportamiento de sistemas de muchas partículas en interacción mutua. En general, los efectos cuánticos juegan un papel preponderante a temperaturas suficientemente bajas, y la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos vienen determinadas precisamente por estos estados de excitación más baja, no por el estado fundamental. Ejemplos de estas excitaciones elementales son los fonones, los electrones de Bloch, los huecos electrónicos, los magnones, etc. Algunos autores distinguen dos clases de excitaciones elementales: cuasipartículas si tienen carácter fermiónico y excitaciones colectivas si se comportan como bosones, pero esta distinción no está generalizada.

El movimiento de un átomo en el cristal, aunque muy complejo no es caótico, sino que está acoplado al movimiento de los demás átomos por las fuerzas de interacción (iónicas, covalentes, van der Waals, ...) entre ellos; por tanto, el movimiento es colectivo y no individual. El estudio de este movimiento colectivo de los átomos en el sólido parte de la aproximación armónica, una aproximación fundamental en el desarrollo de la dinámica reticular ya que permite resolver el hamiltoniano del sistema de partículas reticulares en una suma de hamiltonianos de osciladores armónicos independientes. Esta es la base de la cuantización de las vibraciones reticulares y de su descripción como un gas ideal de cuasipartículas (partículas no reales) denominadas fonones —por analogía con los fotones—, no interaccionantes entre sí. El objetivo principal de la dinámica reticular es la determinación de las frecuencias de vibración permitidas en el sólido, las denominadas relaciones de dispersión, que permiten posteriormente obtener muchas de las propiedades de los sólidos. Estas relaciones de dispersión se

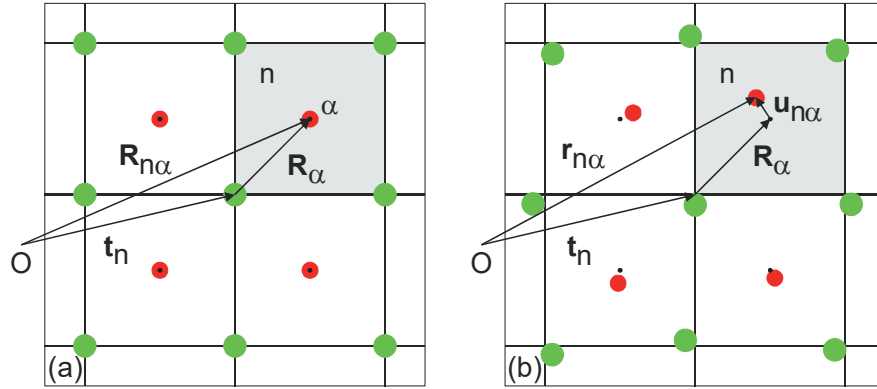


Figura 1.1. Posición del átomo α de la celda unidad n en un sólido con: (a) red estática; (b) red vibrando. El desplazamiento instantáneo respecto de su posición de equilibrio es $\mathbf{u}_{n\alpha}(t)$.

van a determinar aquí mediante un tratamiento clásico, más sencillo e intuitivo que la formulación mecánico-cuántica, ya que ambos tratamientos conducen a los mismos resultados. Sin embargo, el paso de frecuencia a energía de vibración requiere necesariamente del estudio cuántico, con diferencias esenciales respecto del caso clásico particularmente a bajas temperaturas. De hecho, la falta de explicación clásica de la variación de la capacidad calorífica de los sólidos con la temperatura fue uno de los elementos clave para el desarrollo de las teorías cuánticas.

En el tratamiento que se presenta a continuación aparece un número elevado de sub-índices que puede dificultar su seguimiento, por lo que hay que proceder de forma muy ordenada. Pero tiene la ventaja de que los resultados obtenidos se trasladan directamente a sólidos de cualquier dimensión y número de partículas de la base, y en la aproximación de vecinos que interese.

1.2 Aproximación armónica

Consideremos un sólido con N celdas unidad primitivas y una base estructural formada por p partículas. Etiquetamos cada celda unidad por un solo índice n . La posición de equilibrio de la partícula α de la base estructural situada en la celda n viene dada por (Figura 1.1(a))

$$\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{t}_n + \mathbf{R}_\alpha, \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad \alpha = 1, 2, \dots, p \quad (1.1)$$

donde \mathbf{t}_n es el vector de traslación que define el origen de la celda n y \mathbf{R}_α la posición de equilibrio de la partícula medida a partir de este origen.

A todas las temperaturas, incluido el estado fundamental $T = 0$ K, las partículas están

vibrando, de forma que la posición instantánea de la partícula $n\alpha$ es (Figura 1.1(b))

$$\mathbf{r}_{n\alpha}(t) = \mathbf{R}_{n\alpha} + \mathbf{u}_{n\alpha}(t) \quad (1.2)$$

donde $\mathbf{u}_{n\alpha}(t)$ es el desplazamiento instantáneo respecto de su posición de equilibrio. El objetivo es caracterizar completamente este desplazamiento $\mathbf{u}_{n\alpha}(t)$ de cada una de las partículas del sólido.

El hamiltoniano H del sistema reticular contiene los términos de energía cinética T de las partículas reticulares y de energía potencial U de interacción entre ellas

$$H = T(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\}) + U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\}) \quad (1.3)$$

donde $\{\mathbf{r}_{n\alpha}\}$ indica que tanto T como U dependen de las posiciones instantáneas $\mathbf{r}_{n\alpha}(t)$ de las pN partículas del sistema reticular.

El término de energía cinética es muy simple ya que se descompone en la suma de las energías cinéticas individuales de cada partícula

$$T(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\}) = \sum_{n\alpha i} \frac{1}{2} M_\alpha \left(\frac{dr_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 = \sum_{n\alpha i} \frac{1}{2} M_\alpha \left(\frac{du_{n\alpha i}}{dt} \right)^2, \quad i = x, y, z \quad (1.4)$$

donde M_α es la masa de la partícula α de la base estructural y el índice i distingue las tres coordenadas cartesianas.

El término de energía potencial es, sin embargo, realmente complicado ya que, incluso admitiendo que se conoce su forma (de tipo iónico, covalente, ...), depende de las interacciones mutuas instantáneas de todas las partículas reticulares del sólido. Como ejemplo, la Figura 1.2 muestra la energía potencial de interacción entre partículas en el kriptón, que cristaliza por debajo de su temperatura de fusión $T_f = 116$ K en una red fcc de base monoatómica y parámetro reticular $a = 5.64$ Å (a temperaturas muy bajas). La curva presenta un mínimo $U_o = U(R_o)$, la energía de cohesión del sólido, a la distancia de separación interatómica de equilibrio R_o . Este ejemplo corresponde a un sólido con interacciones de van der Waals, pero es representativo de las energías interatómicas de cualquier sólido. La determinación de $U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})$ en (1.3) es, en principio, inabordable ya que involucra a $\sim 10^{23}$ partículas en movimiento interactuando entre sí.

Afortunadamente, el desarrollo en serie de Taylor de una función sobre un punto conocido —una herramienta matemática de una utilidad extraordinaria en muchos campos, y en particular en el estudio de las vibraciones atómicas— permite simplificar el problema. Dada una función $y = f(x)$ cuyo valor en un punto dado x_o es conocido $y_o = f(x_o)$, el valor de la función en cualquier otro punto x_1 se desarrolla alrededor

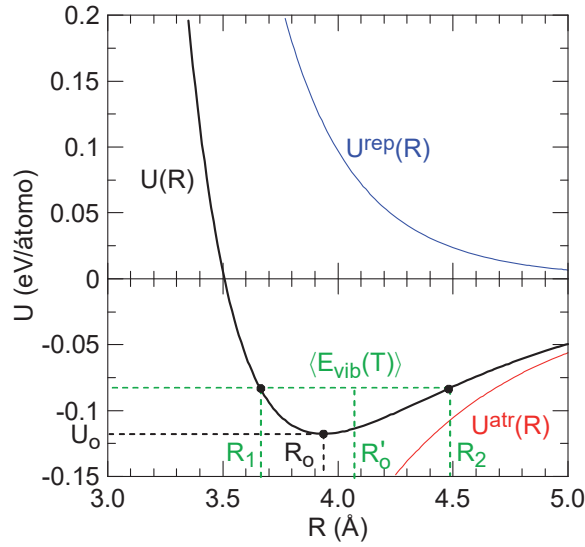


Figura 1.2. Energía potencial total de interacción entre átomos en el kriptón sólido (en negro). Se muestran las contribuciones atractiva (en rojo) y repulsiva (en azul). La energía total presenta un mínimo $U_o = U(R_o)$ a la distancia de equilibrio entre átomos R_o . Los átomos vibran entre R_1 y R_2 con una energía media $\langle E_{vib}(T) \rangle$ (respecto del mínimo U_o) a una temperatura T , aumentando la distancia de equilibrio a $R'_o > R_o$.

de x_o en la forma

$$f(x_1) = f(x_o) + \frac{1}{1!} \left[\frac{df(x)}{dx} \right]_{x=x_o} (x_1 - x_o) + \frac{1}{2!} \left[\frac{d^2f(x)}{dx^2} \right]_{x=x_o} (x_1 - x_o)^2 + \frac{1}{3!} \left[\frac{d^3f(x)}{dx^3} \right]_{x=x_o} (x_1 - x_o)^3 + \dots \quad (1.5)$$

donde las distintas derivadas están evaluadas en el punto x_o , es decir, tienen un valor conocido. El desarrollo en serie de Taylor contiene en principio infinitos términos, pero si la diferencia $x_1 - x_o$ es pequeña, se puede reducir el número de términos en el desarrollo permitiendo determinar $f(x_1)$ con muy buena aproximación.

En el caso presente, la energía potencial depende de las posiciones instantáneas $\mathbf{r}_{n\alpha}(t)$ de las partículas, que están vibrando alrededor de las posiciones de equilibrio $\mathbf{R}_{n\alpha}$ que sí son conocidas ya que se conoce la estructura cristalina del sólido. El problema es más complejo matemáticamente, aunque no conceptualmente, que en el caso de una variable ya que la energía potencial es una función de $3pN$ variables, correspondientes a las tres coordenadas cartesianas de cada partícula de la base estructural de cada celda unidad. Desarrollando la energía potencial $U(\{\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{R}_{n\alpha} + \mathbf{u}_{n\alpha}\})$ en serie de Taylor sobre las posiciones de equilibrio $\mathbf{R}_{n\alpha}$ se tiene

$$U(\{\mathbf{r}_{n\alpha} = \mathbf{R}_{n\alpha} + \mathbf{u}_{n\alpha}\}) = U(\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}) + \sum_{nai} \left[\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial r_{nai}} \right]_{\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}} u_{nai} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \left[\frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{n'\alpha' i'}} \right]_{\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}} u_{n\alpha i} u_{n'\alpha' i'} + \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i' \\ n''\alpha'' i''}} \left[\frac{\partial^3 U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{n'\alpha' i'} \partial r_{n''\alpha'' i''}} \right]_{\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}} u_{n\alpha i} u_{n'\alpha' i'} u_{n''\alpha'' i''} + \dots \quad (1.6)
\end{aligned}$$

donde las derivadas están evaluadas en las posiciones de equilibrio de las partículas y tienen, por tanto, valores conocidos.

El primer término del desarrollo (1.6) es la energía potencial de interacción de las pN partículas cuando se encuentran en sus posiciones de equilibrio —denominada energía reticular estática— por lo que es una constante (el valor de U_o del ejemplo anterior, Figura 1.2). Este término no es relevante para la dinámica de las vibraciones reticulares, aunque es esencial para el estudio de la energía de cohesión del sólido. El siguiente término es lineal en los desplazamientos y es rigurosamente cero ya que aparece la primera derivada de la energía medida en las posiciones de equilibrio de las partículas, donde U presenta un mínimo (Figura 1.2). El siguiente término es cuadrático en los desplazamientos atómicos, por lo que se denomina término armónico². Los siguientes términos en el desarrollo de la energía potencial se denominan cúbicos, cuárticos, etc., atendiendo a su dependencia con los desplazamientos atómicos.

Hasta ahora no se ha realizado ninguna aproximación, por lo que el desarrollo (1.6) contiene infinitos términos y no permite resolver el problema. La aproximación fundamental en el estudio de las vibraciones reticulares admite que los desplazamientos relativos de las partículas alrededor de sus posiciones de equilibrio $\mathbf{u}_{n\alpha}$ son pequeños (en rigor, que la diferencia en los desplazamientos entre dos partículas $|\mathbf{u}_{n\alpha} - \mathbf{u}_{n'\alpha'}|$ es pequeña), de forma que en el desarrollo de $U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})$ se retiene solo el primer término relevante, que es el término cuadrático. Por este motivo se denomina aproximación armónica. Se tiene entonces que la energía potencial armónica viene dada por

$$U^{arm}(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\}) = U(\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \left[\frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{n'\alpha' i'}} \right]_{\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}} u_{n\alpha i} u_{n'\alpha' i'} \quad (1.7)$$

Este problema de pequeñas oscilaciones es bien conocido en Mecánica Clásica [3], y se resuelve de forma exacta mediante la introducción de los modos normales —también llamados modos propios o independientes— de vibración, de forma que el estudio de las pN partículas del sólido (con $N \sim 10^{23}$) en interacción mutua se reduce al estudio de un conjunto de $3pN$ osciladores armónicos simples desacoplados, cada uno con una frecuencia ω característica. Es fundamental notar que un modo normal no corresponde a un átomo vibrando armónicamente, sino al conjunto de los pN átomos del

²Una partícula que describe un movimiento armónico simple tiene una energía potencial $U = \frac{1}{2}Kx^2$, con K la constante de fuerza y x la separación respecto de la posición de equilibrio.

sólido vibrando colectivamente con una frecuencia ω definida, independientemente de los demás modos, y donde cada partícula se mueve con un desfase determinado respecto de sus vecinos. Dado que hay pN partículas en un sólido 3D, existen $3pN$ modos normales independientes entre sí, cada uno con una frecuencia ω (aunque es posible, y de hecho ocurre frecuentemente, que existan modos degenerados con la misma frecuencia). Cada uno de estos modos participa en el movimiento total de vibración del sólido dependiendo de su factor de excitación, denominado función de Planck (sección 6.2), que depende de la temperatura. Con esta aproximación se sustituye la curva real de energía potencial de interacción entre partículas, que es asimétrica, por una curva simétrica (armónica) como se muestra en la Figura 1.3.

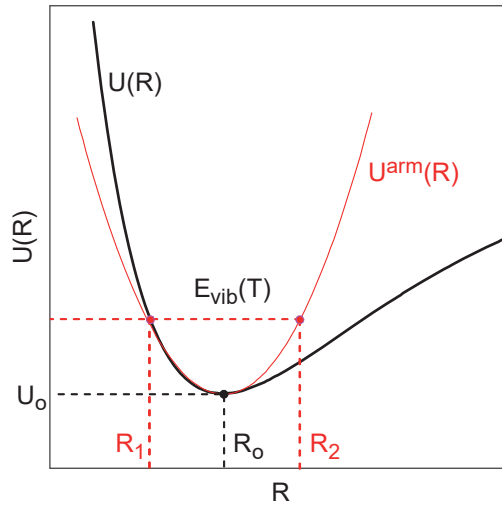


Figura 1.3. Energía potencial de interacción real entre átomos (en negro) y en la aproximación armónica (en rojo).

Esta aproximación puede parecer inicialmente muy cruda y sin validez. Sin embargo, los desplazamientos atómicos respecto de la posición de equilibrio son realmente muy pequeños (en otro caso, no tendría sentido hablar de una estructura cristalina). Una antigua ley de 1910, la ley de Lindemann [4], indica que un sólido funde cuando la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio de los átomos alcanza aproximadamente el 10% de la distancia interatómica. Esta ley se verifica muy bien en la mayoría de los sólidos [5], y se discute con detalle en el capítulo 21. Por tanto, siempre que no se esté próximo a la temperatura de fusión donde el desplazamiento relativo de los átomos es ya importante, la aproximación de pequeñas oscilaciones se puede considerar muy válida. Con esta aproximación, el hamiltoniano del sistema reticular (1.3) se resuelve en una suma de hamiltonianos de osciladores armónicos independientes (sección 6.1). Esta es la base de la cuantización de las vibraciones reticulares y de su descripción como un gas de cuasipartículas —los fonones— no interaccionantes entre sí. Hay que señalar, sin embargo, que diversas propiedades como la conductividad térmica de los aislantes o la dilatación térmica requieren obligatoriamente de la presencia de tér-

minos cúbicos y superiores —denominados términos anarmónicos— en el desarrollo de la energía potencial $U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})$ para su explicación. Pero incluso en estos casos el punto de partida es la aproximación armónica, introduciendo *ad hoc* la dependencia con el volumen del sólido (es decir, con la separación media entre átomos) como en la teoría cuasiarmónica (capítulo 23), o bien considerando los términos anarmónicos como perturbaciones del término cuadrático (capítulo 25).

1.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

Es importante señalar que, en general, la energía de interacción reticular no se puede reducir a una simple suma de interacciones entre pares de partículas. Sí es una buena aproximación en casos muy sencillos como en los sólidos de gases nobles, que están formados por átomos neutros con una distribución electrónica prácticamente idéntica a la situación de átomo libre³ (Figura 1.4(a)). La aproximación de suma de pares de partículas también es válida en los cristales iónicos, que están formados por iones con una configuración electrónica muy similar a la que tienen dichos iones en estado libre (Figura 1.4(b)).

Pero la situación es fundamentalmente distinta en los sólidos covalentes y metálicos, que están formados por partículas —átomos e iones, respectivamente— con una configuración de los electrones exteriores muy diferente a la situación de partícula libre, con los electrones localizados en los enlaces entre átomos en los sólidos covalentes (Figura 1.4(c)) o formando un gas de electrones deslocalizados en el caso de los metales (Figura 1.4(d)). En ambos tipos de sólidos el movimiento de los electrones más exteriores está intrínsecamente acoplado al movimiento de las partículas reticulares, de forma que la energía potencial de interacción entre partículas reticulares depende también del subsistema electrónico.

Por simplicidad designamos por $\mathbf{r}_e \equiv \{\mathbf{r}_e\}$ y $\mathbf{r}_p \equiv \{\mathbf{r}_p\}$ a las posiciones instantáneas de los electrones deslocalizados y de las partículas reticulares, respectivamente. El hamiltoniano del sólido (sin correcciones relativistas) se escribe como

$$H_{sol}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = T_p(\mathbf{r}_p) + T_e(\mathbf{r}_e) + V_{pp}(\mathbf{r}_p) + V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{ep}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) \quad (1.8)$$

donde T_p y T_e son la energía cinética de las partículas reticulares situadas en \mathbf{r}_p y de los electrones situados en \mathbf{r}_e , y V_{pp} , V_{ee} y V_{ep} son la energía potencial de interacción coulombiana entre partículas reticulares, entre electrones, y entre electrones y partículas reticulares, respectivamente. Los autovalores (energías) E_{sol} y autofunciones $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p)$ del hamiltoniano del sólido se encuentran resolviendo la ecuación de

³La validez de esta aproximación es más cuestionable a medida que disminuye la masa atómica por la contribución de la energía del punto cero. Por ello no es aplicable al helio sólido.

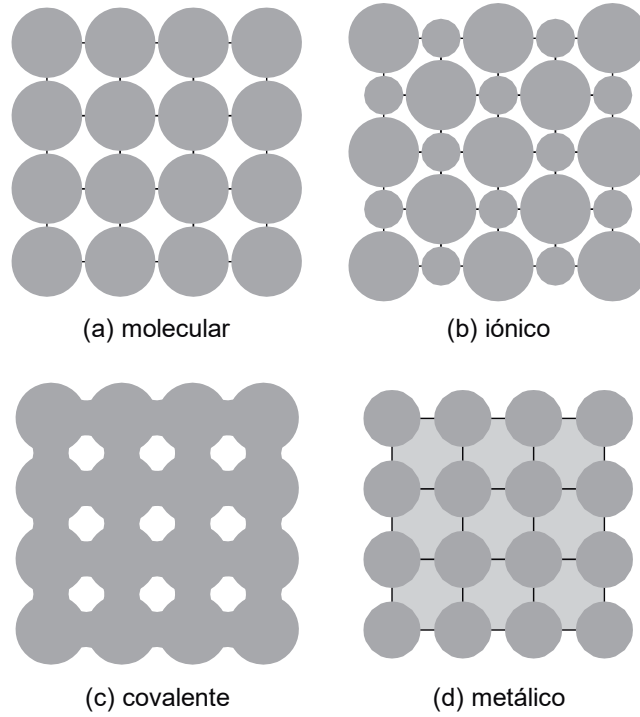


Figura 1.4. Distribución electrónica en el estado fundamental en distintos tipos de sólidos. Región gris oscuro: electrones ligados, que junto al núcleo forman la partícula reticular. Región gris claro: electrones deslocalizados (itinerantes).

Schrödinger independiente del tiempo

$$H_{sol}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = E_{sol} \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) \quad (1.9)$$

Aunque todos los términos del hamiltoniano son conocidos ya que se trata de fuerzas coulombianas entre partículas cargadas —las fuerzas magnéticas y gravitatorias son despreciables—, esta ecuación es básicamente intratable debido al elevado número de partículas de cada clase en el sólido.

La primera dificultad, aunque no la única, se presenta en el término de acoplamiento entre electrones y partículas reticulares V_{ep} ya que depende de las posiciones instantáneas \mathbf{r}_e y \mathbf{r}_p de ambos tipos de partículas. La aproximación de Born-Oppenheimer [6] —una aproximación fundamental en el desarrollo de la dinámica molecular y de los sólidos por extensión— permite separar de forma aproximada el movimiento de ambos subsistemas debido a la gran diferencia entre sus masas, superior a tres órdenes de magnitud. Los electrones se mueven, por tanto, mucho más rápidamente que las partículas reticulares, con velocidades típicas del orden de 10^6 y $\leq 10^3$ m/s, respectivamente⁴, de forma que las escalas de tiempo son completamente distintas para las dinámicas de ambos subsistemas. Se puede separar así el estudio global del sólido en

⁴Estos valores se deducen fácilmente de las frecuencias características $\omega_e \sim 10^{16}$ rad/s del movimiento electrónico y $\omega_p \sim 10^{13}$ rad/s del movimiento reticular.

dos partes. Por un lado, los electrones en su movimiento elemental interaccionan con las partículas reticulares “congeladas” en una configuración determinada; a medida que las partículas reticulares se desplazan lentamente, los electrones responden de forma instantánea (adiabáticamente) al movimiento reticular. Por su parte, las partículas reticulares interaccionan en su movimiento elemental con el campo (“nube”) promedio de los electrones, no de forma individual con cada uno de ellos.

Con esta aproximación se puede separar la función de onda del sólido en un producto de la forma

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) \quad (1.10)$$

donde $\phi_p(\mathbf{r}_p)$ es la función de onda reticular y $\phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p)$ es la función de onda electrónica que contiene las posiciones reticulares como parámetros y no como variables (se denota por el signo “;” en (1.10)). La ecuación de Schrödinger del subsistema electrónico se escribe entonces como

$$\begin{aligned} H_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) &= [T_e(\mathbf{r}_e) + V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{ep}(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p)] \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) = \\ &= E_e(\mathbf{r}_p) \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \end{aligned} \quad (1.11)$$

donde $E_e(\mathbf{r}_p)$ es la energía del sistema electrónico para la configuración reticular considerada. Notar que en esta aproximación los electrones experimentan el potencial coulombiano de las partículas reticulares fijas en una configuración determinada \mathbf{r}_p , ignorando la parte correspondiente al movimiento reticular; esta contribución se puede añadir posteriormente como una perturbación.

Se resuelve la ecuación (1.11) (con las aproximaciones correspondientes) encontrando la energía $E_e(\mathbf{r}_p)$ y la función de onda $\phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p)$ electrónica que dependen de la configuración reticular escogida. A continuación se repite el proceso modificando ligeramente las posiciones de las partículas reticulares y resolviendo de nuevo la ecuación de Schrödinger electrónica. Se encuentran así las energías electrónicas en función de las posiciones reticulares, que determinan una superficie de energía potencial $E_e(\mathbf{r}_p)$. Este procedimiento recuerda al teorema adiabático⁵, un antiguo teorema de la Mecánica Cuántica debido a Max Born y Vladimir Fock [7], que establece que un sistema sometido a una perturbación suficientemente lenta —sin importar que la perturbación sea grande o pequeña— permanece en su estado propio instantáneo si su autovalor es discreto (es decir, si está separado del resto del espectro energético del sistema). Por tanto, aplicado al sólido cristalino, cabe esperar que el subsistema electrónico sujeto a un cambio gradual de las condiciones externas —el desplazamiento reticular en este

⁵Un proceso adiabático en Mecánica Cuántica se refiere a un cambio gradual en el tiempo de las condiciones externas de un sistema. No se debe confundir con los procesos adiabáticos en Termodinámica, donde un sistema no intercambia calor con su entorno.

caso— se adapte instantáneamente a dicho cambio y permanezca en su estado propio durante todo el proceso adiabático, sin realizar transiciones entre estados.

El segundo paso para la solución de (1.9) consiste en resolver la ecuación de Schrödinger del subsistema reticular. Para ello consideramos de nuevo el hamiltoniano del sólido (1.8) con la función de onda (1.10)

$$\begin{aligned} & [T_p(\mathbf{r}_p) + T_e(\mathbf{r}_e) + V_{pp}(\mathbf{r}_p) + V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{ep}(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p)] \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) = \\ & = E_{sol} \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) \end{aligned} \quad (1.12)$$

El término de energía cinética de los electrones no depende de las posiciones reticulares, de forma que

$$T_e(\mathbf{r}_e) \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) = \phi_p(\mathbf{r}_p) T_e(\mathbf{r}_e) \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \quad (1.13)$$

Pero no es el caso para el término de energía cinética reticular, que opera sobre las funciones de onda de ambos subsistemas. Desarrollando el correspondiente laplaciano se tiene que

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}_p}^2 \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) &= \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \nabla_{\mathbf{r}_p}^2 \phi_p(\mathbf{r}_p) + 2 \nabla_{\mathbf{r}_p} \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_p} \phi_p(\mathbf{r}_p) + \\ &+ \phi_p(\mathbf{r}_p) \nabla_{\mathbf{r}_p}^2 \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Sustituyendo estas expresiones y la ecuación del subsistema electrónico (1.11) en la ecuación de Schrödinger del sólido (1.12) resulta

$$\begin{aligned} & \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) T_p(\mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) + \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) [E_e(\mathbf{r}_p) + V_{pp}(\mathbf{r}_p)] - \\ & - \sum \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_p} \left[2 \nabla_{\mathbf{r}_p} \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_p} \phi_p(\mathbf{r}_p) + \phi_p(\mathbf{r}_p) \nabla_{\mathbf{r}_p}^2 \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \right] \right\} = \\ & = E_{sol} \phi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) \end{aligned} \quad (1.15)$$

donde el sumatorio se extiende a todas las partículas reticulares de masa M_p . Un análisis detallado [8,9] muestra que los términos del sumatorio son del orden de $(m_e/M_p) E_e(\mathbf{r}_p) \approx 10^{-4} - 10^{-5} E_e(\mathbf{r}_p)$, con m_e la masa del electrón, por lo que se pueden despreciar frente a $E_e(\mathbf{r}_p)$ en (1.15), resultando

$$[T_p(\mathbf{r}_p) + E_e(\mathbf{r}_p) + V_{pp}(\mathbf{r}_p)] \phi_p(\mathbf{r}_p) \equiv H_p(\mathbf{r}_p) \phi_p(\mathbf{r}_p) = E_{sol} \phi_p(\mathbf{r}_p) \quad (1.16)$$

Esta es la ecuación de Schrödinger reticular obtenida en la aproximación de Born-Oppenheimer, donde la energía electrónica $E_e(\mathbf{r}_p)$ determinada anteriormente aparece como un potencial efectivo adicional para el movimiento de las partículas reticulares. Si se prescinde del término de interacción entre el sistema electrónico y las partículas reticulares en movimiento, es decir, de la interacción electrón-fonón, se llega a una independencia rigurosa de la dinámica de electrones y de partículas reticulares. La

experiencia muestra que esta aproximación es muy buena para estudiar la mayoría de los fenómenos, y que la interacción electrón-fonón se puede tratar posteriormente como una perturbación. Hay situaciones, sin embargo, donde esta interacción es fundamental, como en la resistividad eléctrica de los metales a temperaturas intermedias y altas o en la superconductividad, por ejemplo, lo que supone de hecho una ruptura de la aproximación adiabática.

Por tanto, para el cálculo de las segundas derivadas de U con respecto a los desplazamientos reticulares en (1.7) medidas en las posiciones de equilibrio —que se denominan constantes de fuerza— se requiere conocer la energía potencial entre partículas V_{pp} y la contribución adiabática de los electrones E_e . El problema sigue siendo muy complejo incluso en la aproximación de Born-Oppenheimer, y es habitual utilizar una energía potencial empírica para el cálculo de las constantes de fuerza y las relaciones de dispersión, que se modifica a posteriori por comparación con los resultados experimentales.

1.4 Ecuaciones clásicas de movimiento. Modos normales

Dentro de la aproximación armónica, la ecuación clásica de movimiento de la partícula $n\alpha$ es, utilizando (1.7)

$$\begin{aligned} M_\alpha \frac{d^2 u_{n\alpha i}}{dt^2} &= F_{n\alpha i} = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial u_{n\alpha i}} \simeq -\frac{\partial U^{arm}(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial u_{n\alpha i}} = \\ &= -\sum_{n'\alpha'i'} \left[\frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{n'\alpha'i'}} \right]_{\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}} u_{n'\alpha'i'} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Esta ecuación reproduce básicamente la ley de Hooke ($F = -Kx$) pero en una forma más compleja dado el número de partículas que intervienen. Por tanto, el movimiento atómico se simplifica a un conjunto de partículas unidas a sus primeros, segundos, terceros, ... vecinos por “muelles” elásticos virtuales (Figura 1.5), donde cada muelle tiene una constante elástica dada por la segunda derivada de la energía potencial total —no por la energía de interacción entre las dos partículas— evaluada en sus posiciones de equilibrio. Solo en casos muy concretos ambas derivadas son iguales (capítulo 2). La ecuación (1.17) representa un conjunto de $3pN$ ecuaciones acopladas ya que para determinar el desplazamiento $u_{n\alpha i}$ del átomo α de la celda n en la dirección i se necesitan los desplazamientos en las tres direcciones de todos los demás átomos del sólido.

Por comodidad se escribe

$$\left[\frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{n\alpha}\})}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{n'\alpha'i'}} \right]_{\{\mathbf{R}_{n\alpha}\}} \equiv \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} \quad (1.18)$$

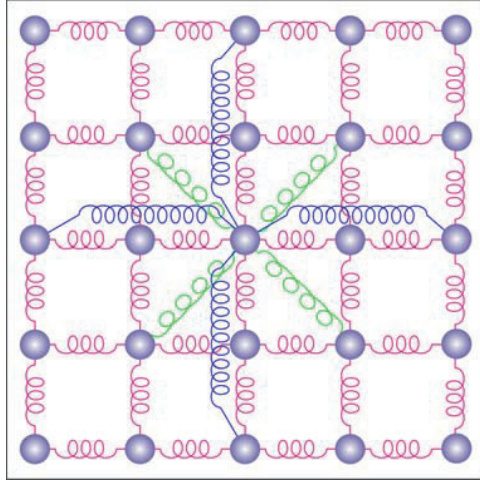


Figura 1.5. Equivalencia mecánica de las fuerzas de interacción armónicas de un átomo con sus vecinos. Las interacciones con segundos y terceros vecinos solo se muestran para el átomo central por claridad.

donde $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ es la fuerza en la dirección i sobre el átomo α de la celda unidad n cuando el átomo α' de la celda n' se desplaza una distancia unidad en la dirección i' . Φ es una matriz de $3pN$ filas y columnas denominada matriz de constantes de fuerza —el equivalente a la constante K en el caso simple de una partícula—. La ecuación de movimiento de la partícula $n\alpha$ (1.17) se escribe entonces como

$$M_\alpha \frac{d^2 u_{n\alpha i}}{dt^2} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n'\alpha' i'} \quad (1.19)$$

La matriz Φ verifica una serie de relaciones que simplifican considerablemente el problema.

(i) Por su propia definición (1.18), la matriz Φ es real y simétrica

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \Phi_{n'\alpha' i'}^{n\alpha i} \quad (1.20)$$

(ii) La simetría de traslación del sólido requiere que las constantes de fuerza no dependan de los índices de celda n y n' de forma independiente, sino solo de su diferencia, de forma que se verifica que

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \Phi_{m\alpha i}^{m'\alpha' i'} \quad , \quad \text{para } \mathbf{t}_{n'} - \mathbf{t}_n = \mathbf{t}_{m'} - \mathbf{t}_m \quad (1.21)$$

Por tanto, etiquetando la celda n como 0 por comodidad, se tiene que

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} \quad , \quad \text{con } h = n' - n \quad (1.22)$$

donde ahora el índice h se refiere al número de celda vecina respecto de la celda 0.

(iii) Las componentes de Φ verifican la denominada regla de las sumas

$$\sum_{n'\alpha'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = 0 \quad (1.23)$$

Esta condición es una consecuencia directa de (1.19) ya que la fuerza total en una dirección dada sobre la partícula $n\alpha$ es nula no solamente cuando todos los desplazamientos atómicos son cero, sino también cuando todos los desplazamientos son iguales, es decir, cuando hay una traslación global del sólido. Utilizando (1.22), la regla de las sumas se escribe

$$\sum_h \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} = 0 \quad (1.24)$$

Como las constantes de fuerza son conocidas en el sólido (en el capítulo 2 se determina la matriz de constantes de fuerza para el caso simple de un sólido de gas noble) ya que se conoce la energía potencial de interacción entre partículas, analítica o numéricamente, es posible resolver ya la ecuación de movimiento (1.19). Para ello, se plantean soluciones bien conocidas en forma de onda armónica, a las que posteriormente se aplica la condición de invariancia de traslación —condición de Bloch— característica de un sólido cristalino. Se escribe así

$$\mathbf{u}_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \mathbf{v}_{n\alpha} \exp(-i\omega t) \quad (1.25)$$

donde ω es la frecuencia de vibración, el factor $M_\alpha^{-1/2}$ se introduce por conveniencia y $\mathbf{v}_{n\alpha}$ es la solución independiente del tiempo. Usando esta solución en (1.19) se tiene

$$\begin{aligned} \omega^2 \sqrt{M_\alpha} v_{n\alpha i} \exp(-i\omega t) &= \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha'}}} v_{n'\alpha' i'} \exp(-i\omega t) \\ \omega^2 v_{n\alpha i} &= \sum_{n'\alpha' i'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} v_{n'\alpha' i'} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Esta es una ecuación de autovalores con $3pN$ autovalores reales ω_l^2 ($l = 1, 2, \dots, 3pN$) ya que la matriz Φ es real y simétrica (1.20). Por tanto, las frecuencias ω_l solo pueden ser reales o imaginarias puras. Esta última posibilidad se puede eliminar ya que conduce a desplazamientos $\mathbf{u}_{n\alpha}(t)$ (1.25) que crecen o decrecen monótonamente con el tiempo, y no a un movimiento oscilatorio como corresponde al desarrollo de la energía potencial sobre un mínimo (1.6). Para cada frecuencia permitida ω_l hay un autovector que contiene las $3pN$ componentes $v_{n\alpha i}^l$ de los desplazamientos de las pN partículas del sólido. Existen, por tanto, $3pN$ modos normales de vibración —también denominados modos fundamentales, independientes o elementales—, cada uno de ellos correspondiente a la oscilación colectiva de las pN partículas del sólido con la misma frecuencia y con amplitudes constantes (1.25). Aunque las frecuencias son reales, las soluciones $\mathbf{v}_{n\alpha}^l$ vienen dadas, en general, por números complejos; la parte real y el argumento determinan,

respectivamente, las amplitudes y los desfases relativos de las partículas.

A continuación se van a determinar estas $3pN$ frecuencias para caracterizar completamente el movimiento y la energía de vibración de las partículas reticulares, lo que a su vez permitirá obtener las distintas magnitudes termodinámicas del sistema reticular. En la sección 6.1 se reformulan las ecuaciones de movimiento en términos de las coordenadas normales, que muestran directamente que las vibraciones acopladas de las pN partículas del sólido se reemplazan formalmente por $3pN$ oscilaciones colectivas desacopladas (los modos normales).

1.5 Soluciones de Bloch

La simetría de traslación inherente a los sólidos cristalinos permite reducir el sistema inabordable de $3pN$ (con $N \sim 10^{23}$) ecuaciones (1.26) a proporciones manejables ya que estas ecuaciones son invariantes frente al grupo de traslación del cristal. Las soluciones independientes del tiempo $\mathbf{v}_{n\alpha}$ deben satisfacer obligatoriamente el teorema de Bloch [10], que establece que, en un sólido periódico, los desplazamientos de átomos situados en celdas unidad primitivas separadas por un vector \mathbf{t}_h solo difieren en un factor de fase $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h)$, donde \mathbf{q} es el vector de onda⁶. Este vector de onda \mathbf{q} caracteriza la dirección y sentido de propagación de la onda así como su longitud de onda $\lambda = 2\pi/q$. El teorema de Bloch es esencial en el estudio de las excitaciones en sistemas periódicos ya que caracteriza la forma itinerante de las excitaciones y asegura que su espectro energético consiste de regiones de energías permitidas, donde la excitación se propaga sin atenuación, y regiones de energías prohibidas, donde las excitaciones se atenúan fuertemente. El teorema de Bloch es relativamente fácil de demostrar en el caso de los estados electrónicos en un sólido [11], pero bastante más complicado en el caso de las vibraciones reticulares.

Aplicando el teorema de Bloch a la solución independiente del tiempo en (1.25) se tiene que

$$\mathbf{v}_{n'\alpha} = \mathbf{v}_{n\alpha} \exp([i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{t}_{n'} - \mathbf{t}_n)]) \quad (1.27)$$

Esta condición se escribe más cómodamente como

$$\mathbf{v}_{n\alpha} = \mathbf{v}_{0\alpha} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n) \equiv \mathbf{A}_\alpha \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n) \quad (1.28)$$

donde \mathbf{A}_α es una amplitud compleja independiente del índice de celda n debido a la invariancia de traslación del sistema.

⁶En los estudios de vibraciones reticulares es costumbre denotar el vector de onda con \mathbf{q} , no con \mathbf{k} como es más habitual.

Con la condición de Bloch (1.28), la solución ondulatoria (1.25) se escribe

$$\mathbf{u}_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \mathbf{A}_\alpha \exp [i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n - \omega t)] \quad (1.29)$$

Esta expresión es muy conocida ya que corresponde, por ejemplo, a una onda armónica plana que se propaga por una cuerda a lo largo del eje x , que tiene la forma

$$y(x, t) = A \operatorname{sen}(kx - \omega t) \quad (1.30)$$

La diferencia aquí es que la solución tiene forma vectorial ya que se trata de un caso tridimensional, no unidimensional, que el sistema es discreto (la variable continua x se sustituye por la posición de equilibrio de la partícula reticular) y que se utiliza la notación exponencial, mucho más sencilla de manejar que la trigonométrica.

1.6 Condiciones de contorno periódicas

Aunque el número de partículas de un sólido es finito, su valor es tan grande que el tamaño y forma del sólido no deben imponer restricciones a las soluciones del problema. Las condiciones de contorno adecuadas en el estudio de la vibraciones reticulares —y en la mayoría de los problemas en Física del Estado Sólido— son las condiciones periódicas de Born-von Kármán, también denominadas condiciones cíclicas, que permiten considerar un sólido de tamaño finito preservando al mismo tiempo la simetría de traslación completa. Esto requiere que los desplazamientos atómicos $\mathbf{u}_{n\alpha}$ se repitan sobre distancias macroscópicas dentro del sólido. Para un cristal con N_x , N_y y N_z celdas unidad primitivas (que por simplicidad consideramos ortogonales) a lo largo de las tres direcciones del espacio, estas condiciones de contorno requieren que

$$u_{n\alpha i}(t) = u_{(n+N_i)\alpha i}(t) , \quad i = x, y, z \quad (1.31)$$

La idea física de estas condiciones es simple. Supongamos dos sólidos idénticos con $N \sim 10^{23}$ partículas cada uno, y que el desplazamiento en un instante dado del átomo n de cada sólido es $\mathbf{u}_n(t)$. Si se unen ambos sólidos para tener un tercero de volumen doble, no cabe esperar ninguna diferencia importante en los desplazamientos atómicos respecto de los sólidos individuales ya que el número de átomos es enorme en todos los casos. Esta idea se refleja en la condición (1.31). Este tipo de condición de contorno se ha utilizado ampliamente en los antiguos juegos Arcade de consola, como Asteroids y Pac-Man, donde los personajes salen y entran de la pantalla por extremos opuestos, ampliando indefinidamente el tablero de juego.

Las condiciones de contorno aplicadas a las soluciones de Bloch (1.29) conducen a la

cuantización de los vectores de onda \mathbf{q} ya que se verifica que

$$\begin{aligned} \exp[i(q_x t_{nx} + q_y t_{ny} + q_z t_{nz})] &= \exp[i(q_x t_{(n+N_x)x} + q_y t_{ny} + q_z t_{nz})] = \\ &= \exp[i(q_x t_{nx} + q_y t_{(n+N_y)y} + q_z t_{nz})] = \\ &= \exp[i(q_x t_{nx} + q_y t_{ny} + q_z t_{(n+N_z)z})] \end{aligned} \quad (1.32)$$

Por tanto, se tiene que

$$\begin{aligned} \exp(iq_x t_{N_x x}) &= \exp(iq_x N_x a_x) = 1 \\ \exp(iq_y t_{N_y y}) &= \exp(iq_y N_y a_y) = 1 \\ \exp(iq_z t_{N_z z}) &= \exp(iq_z N_z a_z) = 1 \end{aligned} \quad (1.33)$$

donde se han introducido los parámetros reticulares a_i ($i = x, y, z$) del sólido. Estas condiciones se verifican si

$$\begin{aligned} q_x N_x a_x &= 2\pi m_x, & m_x &\in \mathbb{Z} \\ q_y N_y a_y &= 2\pi m_y, & m_y &\in \mathbb{Z} \\ q_z N_z a_z &= 2\pi m_z, & m_z &\in \mathbb{Z} \end{aligned} \quad (1.34)$$

de forma que los valores permitidos de las componentes del vector de onda son

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{N_x a_x} m_x = \frac{2\pi}{L_x} m_x \\ q_y &= \frac{2\pi}{N_y a_y} m_y = \frac{2\pi}{L_y} m_y \\ q_z &= \frac{2\pi}{N_z a_z} m_z = \frac{2\pi}{L_z} m_z \end{aligned} \quad (1.35)$$

siendo $L_x = N_x a_x$, $L_y = N_y a_y$ y $L_z = N_z a_z$ las dimensiones macroscópicas del sólido, de volumen $V_{sol} = L_x L_y L_z$. Los vectores de onda permitidos por las condiciones de contorno cíclicas son, pues, de la forma

$$\mathbf{q} = q_x \mathbf{i} + q_y \mathbf{j} + q_z \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L_x} m_x \mathbf{i} + \frac{2\pi}{L_y} m_y \mathbf{j} + \frac{2\pi}{L_z} m_z \mathbf{k} \quad (1.36)$$

Es muy importante notar que los vectores de onda permitidos se distribuyen de forma uniforme en el espacio de Fourier, ocupando los vértices de paralelepípedos de aristas $2\pi/L_x$, $2\pi/L_y$ y $2\pi/L_z$ (Figura 1.6). El volumen $V_{\mathbf{q}}$ correspondiente a cada vector de onda permitido \mathbf{q} es

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{2\pi}{L_x} \frac{2\pi}{L_y} \frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V_{sol}} \quad (1.37)$$

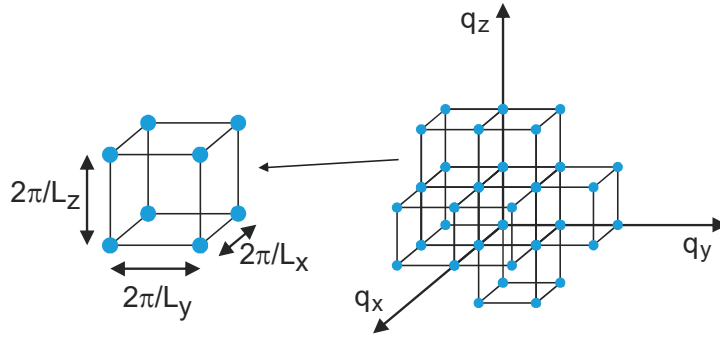


Figura 1.6. Distribución en el espacio de Fourier de los vectores de onda permitidos por las condiciones de contorno periódicas. Existe un estado \mathbf{q} permitido en cada paralelepípedo de volumen $(2\pi)^3/V_{sol}$.

Y la densidad de vectores de onda $D(\mathbf{q})$ viene dada por

$$D(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_{\mathbf{q}}} = \frac{V_{sol}}{(2\pi)^3} \quad (1.38)$$

que es una constante como se acaba de indicar. Esta expresión se utilizará posteriormente para determinar la densidad de modos permitidos en función de la frecuencia de vibración.

1.7 Matriz dinámica

Ya es posible resolver de forma simple la ecuación de autovalores (1.26), que se escribe utilizando las soluciones de Bloch (1.28) como

$$\omega^2 A_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \left\{ \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} \Phi_{n\alpha i}^{n' \alpha' i'} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{t}_{n'} - \mathbf{t}_n)] \right\} A_{\alpha' i'} \quad (1.39)$$

Teniendo en cuenta la relación (1.22), se sustituye el sumatorio sobre n' por otro sobre $n' - n = h$, de forma que

$$\omega^2 A_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \left\{ \sum_h \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h) \right\} A_{\alpha' i'} = \sum_{\alpha' i'} D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) A_{\alpha' i'} \quad (1.40)$$

donde $\mathbf{t}_h = \mathbf{t}_{n'} - \mathbf{t}_n$, y $D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q})$ está definido por

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) = \sum_h \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h) \quad (1.41)$$

Los elementos $D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q})$ forman la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, una matriz hermítica de $3p$ filas y columnas. En el capítulo 3 se calcula la matriz dinámica en un sólido 3D de gas

noble y en los capítulos 12 a 19 en sólidos 1D y 2D.

Se observa que la periodicidad de la red ha permitido reducir el sistema inabordable de $3pN$ ecuaciones (1.26) a un sistema simple de $3p$ ecuaciones (1.40). Ya que el número de partículas p de la base estructural en la mayoría de los sólidos es pequeño, el problema se reduce drásticamente a resolver un sistema de tres, seis, ... ecuaciones para cada valor permitido de \mathbf{q} . Este nuevo sistema tiene soluciones no triviales si

$$\det [\mathbf{D}(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{I}] = 0 \quad (1.42)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad. Para cada vector de onda \mathbf{q} hay $3p$ autovalores $\omega_j(\mathbf{q})$, donde $j = 1, 2, \dots, 3p$ se denomina índice de rama. Esta dependencia de las frecuencias de vibración atómicas permitidas con los vectores de onda permitidos $\omega = \omega_j(\mathbf{q})$ se denomina relación de dispersión, y es el punto de partida para el estudio del movimiento atómico en un sólido y de sus propiedades asociadas. Y para cada autovalor $\omega_j(\mathbf{q})$ existen $3p$ soluciones $A_{\alpha i}^j(\mathbf{q})$. En realidad, la ecuación secular (1.40) permite obtener las soluciones salvo un factor multiplicativo $B_j(\mathbf{q})$ ya que usualmente están normalizadas a la unidad

$$A_{\alpha i}^j(\mathbf{q}) = B_j(\mathbf{q}) e_{\alpha i}^j(\mathbf{q}) \quad (1.43)$$

Las componente normalizadas $e_{\alpha i}^j(\mathbf{q})$ se combinan en vectores $\mathbf{e}_{\alpha}^j(\mathbf{q})$ ortogonales entre sí que indican la dirección del desplazamiento atómico, por lo que se denominan vectores de polarización.

Por tanto, el desplazamiento $\mathbf{u}_{n\alpha}(t)$ asociado a una frecuencia dada $\omega_j(\mathbf{q})$ —es decir, asociado a un modo normal (\mathbf{q}, j) determinado— viene dado, utilizando (1.29) y (1.43), por

$$\mathbf{u}_{n\alpha}^j(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} B_j(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha}^j(\mathbf{q}) \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n - \omega_j(\mathbf{q})t)] \quad (1.44)$$

a partir del cual se construyen las soluciones generales del movimiento atómico

$$\mathbf{u}_{n\alpha}(t) = \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} B_j(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha}^j(\mathbf{q}) \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n - \omega_j(\mathbf{q})t)] \quad (1.45)$$

como combinación lineal de las contribuciones de todos los modos normales (\mathbf{q}, j) . A una temperatura dada, la contribución de cada modo particular al movimiento global de un átomo viene descrito por su función de Planck (sección 6.2).

Para terminar el problema solo falta determinar qué valores del vector de onda \mathbf{q} , de los infinitos valores permitidos (1.36), se deben estudiar. Por una parte, dado que la matriz dinámica (1.41) es hermítica, se verifica que

$$\left(D_{\alpha i}^{\alpha' i'} \right)^* (\mathbf{q}) = \sum_h \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h) = D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(-\mathbf{q}) \quad (1.46)$$

lo que implica que

$$\begin{aligned}\omega_j(-\mathbf{q}) &= \omega_j(\mathbf{q}) \\ A_{\alpha i}^j(-\mathbf{q}) &= A_{\alpha i}^{*j}(\mathbf{q})\end{aligned}\quad (1.47)$$

Estas propiedades de las soluciones son consecuencia de la reversibilidad temporal del problema estudiado.

Además se verifica que la matriz dinámica es periódica en el espacio de Fourier con los vectores recíprocos \mathbf{G}_{hkl}

$$\begin{aligned}D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}_{hkl}) &= \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{0\alpha i}^{n\alpha' i'} \exp [i(\mathbf{q} + \mathbf{G}_{hkl}) \cdot \mathbf{t}_n] = \\ &= D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) \exp i(\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}_n) = D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q})\end{aligned}\quad (1.48)$$

ya que

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}_n &= 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (n_a\mathbf{a} + n_b\mathbf{b} + n_c\mathbf{c}) = \\ &= 2\pi m, \quad h, k, l, n_a, n_b, n_c, m \in \mathbb{Z}\end{aligned}\quad (1.49)$$

con \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* los vectores básicos recíprocos, por lo que se verifica que

$$\omega_j(\mathbf{q} + \mathbf{G}_{hkl}) = \omega_j(\mathbf{q}) \quad (1.50a)$$

$$A_{\alpha i}^j(\mathbf{q} + \mathbf{G}_{hkl}) = A_{\alpha i}^j(\mathbf{q}) \rightarrow \mathbf{u}_{n\alpha}^j(\mathbf{q}, t) = \mathbf{u}_{n\alpha}^j(\mathbf{q} + \mathbf{G}_{hkl}, t) \quad (1.50b)$$

Estas expresiones muestran que tanto las frecuencias como los desplazamientos atómicos son periódicos en el espacio de Fourier con los vectores recíprocos del sólido. Por tanto, no es necesario estudiar todo el espacio de Fourier, sino solo la parte no periódica. Lo más natural —y conveniente— es escoger la primera zona de Brillouin (la celda de Wigner-Seitz del espacio recíproco), caracterizada por el grupo puntual del sólido. Es fácil demostrar que la primera zona de Brillouin contiene N vectores de onda \mathbf{q} diferentes, tantos como celdas unidad primitivas tiene el sólido, simplemente dividiendo el volumen de la primera zona de Brillouin V_{1zB} entre el volumen asociado a cada vector de onda $V_{\mathbf{q}}$

$$N^{\circ} \mathbf{q} = \frac{V_{1zB}}{V_{\mathbf{q}}} \quad (1.51)$$

Dado que la primera zona es primitiva por definición, su volumen es

$$V_{1zB} = \frac{(2\pi)^3}{V_{cup}} \quad (1.52)$$

donde V_{cup} es el volumen de la celda unidad primitiva del espacio real. Se tiene final-

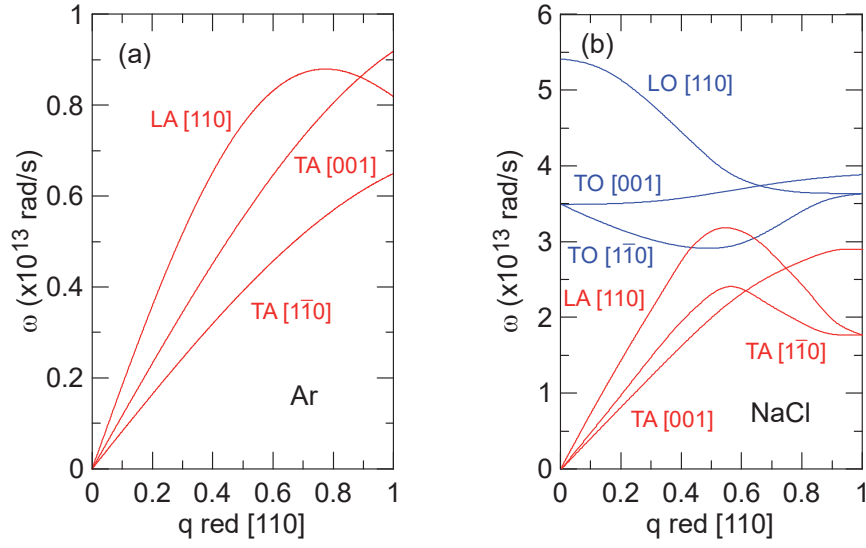


Figura 1.7. Relaciones de dispersión $\omega = \omega(\mathbf{q})$ para (a) Ar y (b) NaCl (adaptado de [12], con permiso) en la dirección de propagación [110] en función del vector de onda reducido. Para cada rama se indica la dirección de polarización. L: longitudinal, T: transversal, A: acústica, O: óptica.

mente, con (1.37), que

$$N^o \mathbf{q} = \frac{(2\pi)^3 / V_{cup}}{(2\pi)^3 / V_{sol}} = \frac{V_{sol}}{V_{cup}} = N \quad (1.53)$$

siendo N es el número de celdas unidad primitivas del sólido. Ya que por cada vector de onda existen $3p$ autovalores distintos, en total aparecen los $3pN$ valores permitidos de $\omega_j(\mathbf{q})$, tantos como grados de libertad tiene el sólido.

1.8 Curvas de dispersión fonónicas

Como ejemplo, la Figura 1.7 muestra las relaciones de dispersión $\omega = \omega(\mathbf{q})$ para el argón y el cloruro sódico [12] obtenidas a partir de los potenciales de interacción entre partículas. Ambos sólidos cristalizan en la red de Bravais fcc con parámetros reticulares $a = 5.40 \text{ \AA}$ y 5.64 \AA , respectivamente. Hay que señalar varios puntos importantes en este tipo de curvas.

(i) Las frecuencias permitidas dependen de la dirección de propagación de la onda. Por tanto, es necesario indicar la dirección a lo largo de la cual se calculan las frecuencias. En concreto, las relaciones de dispersión mostradas en la Figura 1.7 corresponden a la dirección [110], con las direcciones de polarización que se indican en la Figura 1.8: L corresponde al desplazamiento longitudinal a lo largo de [110], y T1 y T2 a los desplazamientos transversales en las direcciones [001] y $[1\bar{1}0]$, respectivamente.

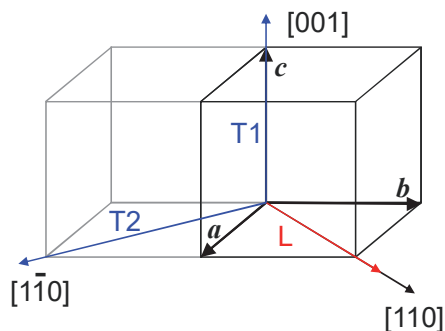


Figura 1.8. Polarizaciones longitudinal L y transversales T1 y T2 para la dirección de propagación $[110]$ de un cristal cúbico.

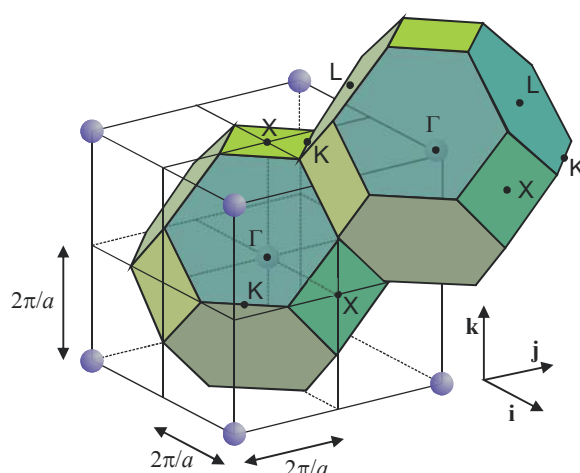


Figura 1.9. Primera zona de Brillouin de una red de Bravais fcc de parámetro reticular a . Los nudos recíprocos se distribuyen formando una red bcc. Se denotan algunos puntos principales. Γ : origen de la zona; X : corte de la zona en las direcciones $\langle 100 \rangle$; K : corte de la zona en las direcciones $\langle 110 \rangle$; y L : corte de la zona en las direcciones $\langle 111 \rangle$.

(ii) Como se ha indicado, para cada vector de onda permitido existen $3p$ frecuencias ($3p$ modos normales de vibración). Se observa que efectivamente aparecen tres modos en el argón, de base monoatómica $p = 1$, y seis modos en el NaCl, que tiene una base diatómica $p = 2$ (aunque los modos transversales están frecuentemente degenerados).

(iii) Por la periodicidad de las frecuencias y de los desplazamientos atómicos con los vectores de la red recíproca (1.50), solo es necesario estudiar los vectores de onda permitidos dentro de la primera zona de Brillouin, que tiene límites diferentes para las distintas direcciones y para las distintas redes de Bravais. En la Figura 1.9 se muestra la primera zona de Brillouin de una red de Bravais fcc, que tiene los nudos recíprocos distribuidos como una red bcc. Los puntos de corte de la zona de Brillouin con direcciones dadas se denotan por convenio con determinados símbolos: Γ para el centro de la zona, X para el corte con las direcciones $\langle 100 \rangle$, K para el corte con las

direcciones $\langle 110 \rangle$, L para el corte con las direcciones $\langle 111 \rangle$, etc. En concreto, para las curvas de dispersión representadas en la Figura 1.7 correspondientes a $\mathbf{q} \parallel [110]$, el punto de corte con la primera zona de Brillouin es el punto K , cuyas coordenadas se encuentran fácilmente de consideraciones geométricas

$$q_x = q_y = 3\pi/2a, q_z = 0 \quad (1.54)$$

El módulo del vector de onda en este límite de la primera zona de Brillouin es

$$q_{[110]}^{1zB} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} = q_x \sqrt{2} = \frac{3\sqrt{2}\pi}{2a} \quad (1.55)$$

Por tanto, en la representación de las curvas $\omega = \omega(\mathbf{q})$ a lo largo de la dirección $[110]$, el módulo del vector de onda varía entre 0 y $q_{[110]}^{1zB}$, que en el caso presente vale $q_{[110]}^{1zB} = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$ para el argón y 1.18 \AA^{-1} para el NaCl. Con objeto de normalizar las representaciones independientemente de los valores concretos de los parámetros reticulares, es más conveniente utilizar el módulo del vector de onda reducido q_{red} , definido por el cociente entre el módulo de \mathbf{q} y el límite de la primera zona de Brillouin en la dirección correspondiente

$$q_{red}^{[hkl]} = \frac{q^{[hkl]}}{q_{1zB}^{[hkl]}} \quad (1.56)$$

que varía entre 0 y 1, como se muestra en la Figura 1.7.

(iv) Dada la invariancia bajo inversión temporal de las frecuencias (1.47), solo se representa la parte positiva de \mathbf{q} .

(v) En rigor, las curvas de dispersión son discretas ya que los valores posibles de \mathbf{q} están cuantizados. Sin embargo, su número es tan grande ($\sim 10^{23}$) que no supone ningún problema representarlas de forma continua.

(vi) Las frecuencias permitidas se distribuyen en ramas, en el sentido de que una pequeña variación en el vector de onda resulta también en una modificación pequeña de las frecuencias permitidas, sin saltos abruptos. Las ramas cuyas frecuencias ω tienden a 0 para $q \rightarrow 0$ se denominan ramas acústicas y se representan por la letra A, y aquellas para las que ω tiende a un valor no nulo para $q \rightarrow 0$ se denominan ramas ópticas O. Tanto las ramas acústicas como las ópticas aparecen en conjuntos de tres para cada dirección de propagación, una para la polarización longitudinal L y dos para las polarizaciones transversales T1 y T2. La Figura 1.8 muestra las direcciones L, T1 y T2 para la dirección de propagación $[110]$ en un cristal cúbico. Hay que señalar que aunque se suele hablar de modos longitudinales y transversales para una dirección de propagación cualquiera, solo se encuentran modos longitudinales puros y modos transversales puros en direcciones de muy alta simetría —como la $[100]$, $[110]$ y $[111]$ en sólidos cúbicos—, teniendo un carácter mixto en otras direcciones.

(vii) Para un sólido 3D con base de p partículas siempre existen tres ramas acústicas y $3(p - 1)$ ramas ópticas, resultando en total las $3p$ ramas de dispersión. En la Figura 1.7 se observa que las tres ramas son acústicas para el argón, de base $p = 1$, mientras que hay tres acústicas y tres ópticas para el NaCl, de base $p = 2$. Este resultado se puede obtener fácilmente estudiando el comportamiento de las frecuencias permitidas en el límite de longitudes de onda λ muy grandes —comparadas con la distancia interatómica—, que corresponde a valores del vector de onda muy próximos al centro de la zona de Brillouin. En este límite $\mathbf{q} = 0$ los elementos de la matriz dinámica (1.41) son reales

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(0) \simeq \sum_h \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} \quad (1.57)$$

y la ecuación secular (1.40) resulta

$$\omega^2(0) A_{\alpha i}(0) = \sum_{h \alpha' i'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} A_{\alpha' i'}(0) \quad (1.58)$$

Sumando para todas las partículas de la base y reordenando términos resulta

$$\sum_\alpha \omega^2(0) A_{\alpha i}(0) \sqrt{M_\alpha} = \sum_{\alpha' i'} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha'}}} A_{\alpha' i'}(0) \sum_{h \alpha} \Phi_{0\alpha i}^{h\alpha' i'} = 0 \quad (1.59)$$

donde se ha utilizado la regla de las sumas (1.24). Se tiene entonces

$$\omega^2(0) \sum_\alpha A_{\alpha i}(0) \sqrt{M_\alpha} = 0 \quad (1.60)$$

que se verifica si

$$\omega_i(0) = 0 \quad (1.61a)$$

$$\sum_\alpha A_{\alpha i}(0) \sqrt{M_\alpha} = 0, \quad i = L, T1, T2 \quad (1.61b)$$

Por tanto, se cumple la condición (1.61a) si la base es monoatómica, apareciendo tres ramas, una longitudinal y dos transversales, con $\omega = 0$ para $\mathbf{q} = 0$.

Las frecuencias de las tres ramas acústicas varían linealmente con el vector de onda para $\mathbf{q} \rightarrow 0$, en la forma

$$\omega_i = v_{si} q, \quad i = L, T1, T2 \quad (1.62)$$

Este comportamiento da nombre a las ramas acústicas, ya que el estudio armónico para $\mathbf{q} \rightarrow 0$, es decir, para $\lambda \rightarrow \infty$, reproduce la relación no dispersiva (1.62) de las ondas de sonido en un sólido continuo elástico, siendo la pendiente v_{si} la velocidad longitudinal y transversal de estas ondas sonoras. En estas condiciones las partículas de todas las celdas unidad se desplazan prácticamente en fase (1.44), como corresponde a las ondas de compresión y rarefacción del sonido. Este límite de la región lineal de las

ramas acústicas se desarrolla formalmente en [9]. Pero se puede obtener de una forma simple considerando la matriz dinámica de un sólido de base monoatómica. Utilizando (1.41) y desarrollando la exponencial para \mathbf{q} pequeño se tiene que

$$\begin{aligned} D_i^{i'}(\mathbf{q} \rightarrow 0) &\simeq \sum_h \frac{1}{M_\alpha} \Phi_{0i}^{hi'} \left[1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h - \frac{1}{2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h)^2 + \dots \right] = \\ &= \frac{1}{M_\alpha} \sum_h \Phi_{0i}^{hi'} + i \frac{1}{M_\alpha} \sum_h \Phi_{0i}^{hi'} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h) - \frac{1}{2} \frac{1}{M_\alpha} \sum_h \Phi_{0i}^{hi'} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_h)^2 \quad (1.63) \end{aligned}$$

El primer término es nulo por la regla de las sumas (1.24). El segundo término también es cero debido a que el sumatorio se extiende sobre vecinos opuestos a la partícula de referencia y la matriz de constantes de fuerza es simétrica respecto del intercambio de partículas (1.20). Resulta entonces que la matriz dinámica depende de q^2 , y por tanto los autovalores ω (1.40) varían linealmente con q . La constante de proporcionalidad es la velocidad del sonido (1.62), que depende de los detalles de la interacción elástica —la matriz de constantes de fuerza— entre partículas.

En el caso de bases poliatómicas, las restantes $3p - 3$ ramas se caracterizan por tener $\omega \neq 0$ para $\mathbf{q} = 0$. En este caso se verifica la condición (1.61b), que se escribe utilizando (1.29) como

$$\sum_\alpha M_\alpha u_{n\alpha i}(0) \exp(i\omega t) = 0 \rightarrow \sum_\alpha M_\alpha u_{n\alpha i}(0) = 0 \quad (1.64)$$

Es decir, en estos modos el centro de masas de cada celda unidad permanece en reposo, con los átomos de la base moviéndose en sentido opuesto. De aquí proviene el nombre de modos ópticos, ya que en el caso particular de los sólidos iónicos (como el NaCl, Figura 1.7), estos modos de vibración generan dipolos eléctricos oscilatorios que interaccionan con la luz (capítulo 20). Sin embargo, se ha generalizado el nombre de rama óptica a toda aquella que verifica que $\omega \neq 0$ para $\mathbf{q} = 0$, independientemente del tipo de material.

Hay que señalar que estos movimientos de fase y contrafase de los átomos de la base se dan exclusivamente para \mathbf{q} muy cercanos al origen de la primera zona de Brillouin. Fuera de esta región, los movimientos atómicos son realmente complejos.

(viii) Es habitual que se incluyan en una misma gráfica las relaciones de dispersión de un sólido en varias direcciones, normalmente de alta simetría, uniéndolas entre sí. La Figura 1.10 muestra estas curvas a lo largo de las direcciones [100], [110] y [111] para el argón en función del vector de onda reducido, obtenidas del análisis armónico en la aproximación de primeros vecinos (capítulo 3). Los símbolos en el eje de abscisas permiten seguir la trayectoria estudiada del espacio de Fourier, de acuerdo con la Figura 1.9.

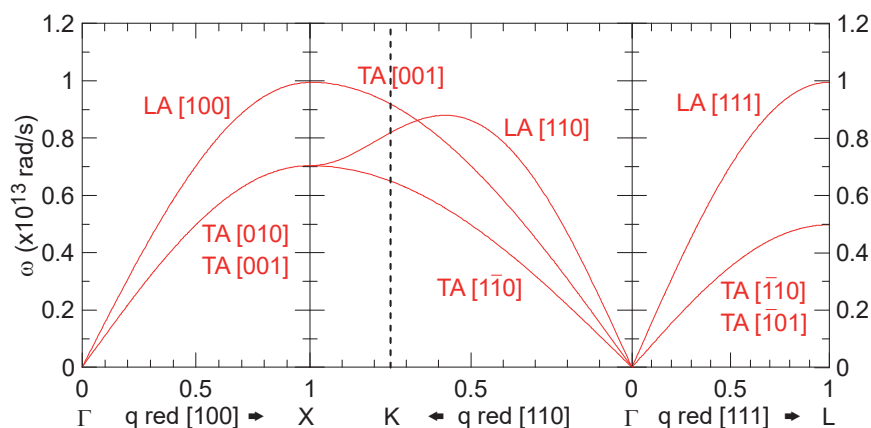


Figura 1.10. Relaciones de dispersión en argón en las direcciones [100], [110] y [111], indicadas por los símbolos correspondientes, obtenidas del estudio armónico en la aproximación de primeros vecinos (capítulo 3). Para cada dirección de propagación se indican las direcciones de polarización.

(ix) Las frecuencias permitidas de oscilación varían desde 0 hasta un valor máximo ω_{max} que es del orden de 10^{13} rad/s (Figura 1.7). Esta frecuencia corresponde al espectro del infrarrojo, con una energía $E = \hbar\omega_{max} \sim 10^{-21}$ J ~ 10 meV, que es inferior a la energía térmica a temperatura ambiente $k_B T \simeq 25$ meV. Por tanto, todos los modos de vibración suelen estar muy excitados a temperatura ambiente y superior, de forma que participan activamente en la mayoría de las propiedades del sólido.

Un ejemplo más complejo de curvas fonónicas se muestra en la Figura 1.11 para el óxido de aluminio Al_2O_3 ($M_{mol} = 101.96$ u), en concreto para la fase α (zafiro) que tiene una densidad $\rho = 3870$ kg/m³. Esta estructura cristalina se describe habitualmente como una estructura hexagonal compacta de iones de oxígeno con los iones de aluminio ocupando 2/3 de los intersticios octaédricos (Figura 1.12). Los parámetros reticulares son $a = 4.758$ Å y $c = 12.991$ Å, y el volumen de la celda hexagonal es $V = \sqrt{3}a^2c/2 = 254.70$ Å³. Sin embargo, esta estructura no refleja la simetría real del material, que presenta una red trigonal de parámetro reticular a_{trig} , ángulo α_{trig} y volumen V_{trig} dados por

$$a_{trig} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{9}} = 5.128 \text{ Å}, \quad \alpha_{trig} = \arccos \left[\frac{2c^2 - 3a^2}{2(c^2 + 3a^2)} \right] = 55.28^\circ$$

$$V_{trig} = a_{trig}^3 (1 - 3 \cos^2 \alpha_{trig} + 2 \cos^3 \alpha_{trig})^{1/2} = 85.03 \text{ Å}^3 \quad (1.65)$$

Este volumen es 1/3 del volumen de la celda unidad hexagonal. La celda unidad trigonal contiene dos moléculas de Al_2O_3 , como se deduce fácilmente de la relación entre la densidad másica y el volumen de la celda

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{N_{mol} \times M_{mol}}{V_{trig}} \rightarrow N_{mol} = \frac{\rho V_{trig}}{M_{mol}} = 1.95 \equiv 2 \text{ moléculas} \quad (1.66)$$

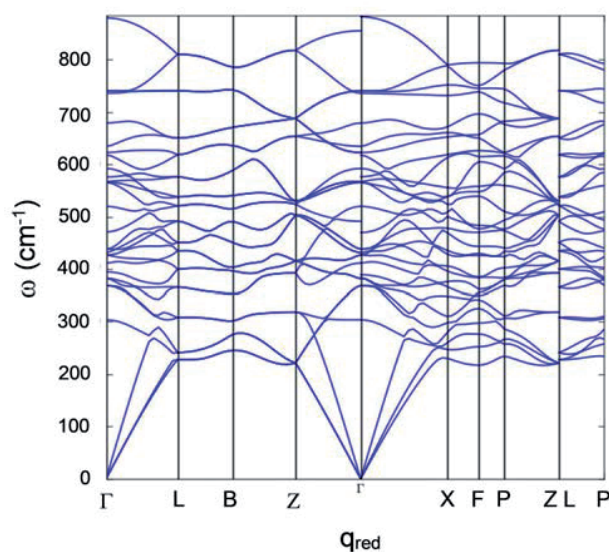


Figura 1.11. Relaciones de dispersión en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en diversas direcciones (adaptado de Materials Project). Es habitual mostrar las frecuencias en cm^{-1} , que realmente corresponde a la inversa de la longitud de onda λ . La frecuencia máxima de vibración es $\simeq 900 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a $\omega = 2\pi c/\lambda = 2 \times 10^{14} \text{ rad/s}$.

Por tanto, la celda trigonal contiene diez iones, de forma que aparecen treinta ramas de dispersión en el espectro fonónico de este compuesto —tres acústicas y el resto ópticas—, muchas de ellas degeneradas dependiendo de la dirección de propagación. La frecuencia máxima de vibración es aproximadamente $\lambda^{-1} \simeq 900 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 1.11), que corresponde a $\omega = 2\pi c/\lambda \simeq 2 \times 10^{14} \text{ rad/s}$, donde c es la velocidad de la luz.

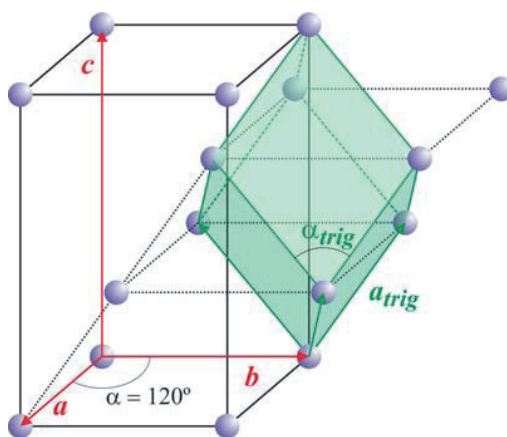


Figura 1.12. Celda unidad de la fase α de la alúmina. Se muestran los nudos de Bravais y las celdas hexagonal y trigonal.

Como se indicó al inicio, este estudio de las vibraciones reticulares se ha realizado de forma clásica ya que el tratamiento mecánico-cuántico conduce a las mismas relaciones de dispersión $\omega = \omega(\mathbf{q})$. Sin embargo, las amplitudes —es decir, las energías— de los

modos de vibración son arbitrarias en el caso clásico, pero solo pueden tener valores discretos en el caso cuántico [13]. La diferencia no es importante a temperaturas relativamente altas (más adelante se estudiará el significado de “alta temperatura”), pero es esencial a bajas temperaturas, por ejemplo, en la descripción de la capacidad calorífica de los sólidos.



Max Born, 1882 (antigua Reino de Prusia) – 1970 (antigua República Federal de Alemania)



Kun Huang, 1919 (antigua República de China) – 2005 (República Popular de China)

Referencias

1. W. Friedrich, P. Knipping und M. von Laue (1912): «Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen», *Sitzungsberichte der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-physikalischen Klasse*, 303.
2. L.D. Landau (1941): «Two-fluid model of liquid helium II», *Journal of Physics, Academy of Sciences of the USSR*, 5, 71; L.D. Landau (1941): «Theory of the Superfluidity of Helium II», *Physical Review*, 60, 356.
3. H. Goldstein (1987): *Mecánica Clásica*. Barcelona: Reverté.
4. F.A. Lindemann (1910): «Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen», *Physikalische Zeitschrift*, 11, 609.
5. A.C. Lawson (2009): «Physics of the Lindemann melting rule», *Philosophical Magazine*, 89, 1757.

6. M. Born und R. Oppenheimer (1927): «Zur Quantentheorie der Molekeln», *Annalen der Physik*, 389, 457.
7. M. Born und V.A. Fock (1928): «Beweis des Adiabatenatzes», *Zeitschrift für Physik A*, 51, 165.
8. J.M. Ziman (1969): *Principios de la teoría de sólidos*. Madrid: Selecciones Científicas.
9. G. Eckold (2013): «Phonons», *International Tables for Crystallography vol. D: Physical properties of crystals*, 286. DOI: 10.1107/97809553602060000113.
10. F. Bloch (1929): «Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern», *Zeitschrift für physik*, 52, 555.
11. M.L. Cohen and S.G. Louie (2016): *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.
12. R.K. Singh and K. Chandra (1976): «Extended Three-Body-Force Shell-Model Dynamics of Sodium-Halide-Crystals», *Physical Review B*, 14, 2625.
13. R.M. Eisberg and R. Resnick (1978): *Física cuántica*. México: Limusa.