

C1-73)



**Calculo del calor especifico a
partir de curvas de dispersión
de fonones**

Tesis Profesional

Dora G. Argaiz Chapa

Facultad de Ciencias

Fisica

U.N.A.M.

1987

545 39166



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Medico esta
Tesis para Anita
despidiendole que todo
lo que anhela se le
cumpla

Alvaro
000

*Quien aprisiona un goce, destruye su alado
espíritu, pero quien besa el goce a su paso,
vive en la aurora de la eternidad.*

William Blake

*Quiero expresar mi agradecimiento a mis sinodales
en especial a mi asesor Dr. L. Fernando Magaña Solís
y al Dr. Gerardo J. Vazquez Fonseca.*

*Agradezco al Instituto de Física y al CONACyT
por el apoyo brindado*

Agradezco su cariño y apoyos

a mis padres:

Jesus Argalíz Mactel y Dora G.Chapa de A.

a mis hermanos:

Jorge L. y Ana Marfa M.

a mis amigos en especial a Isabel, Wendy, Lupita,

Pilar, Raúl y Alejandro

Índice

	<i>Página</i>
Resumen	1
I. Introducción	2
II. Fonones	
II.1 Red cristalina	4
II.2 La aproximación armónica	10
II.3 La matriz dinámica	12
II.4 Curvas de dispersión de los fonones	16
III. Espectro fonónico	
III.1 Definición	17
III.2 Método de Gilat y Raubenheimer	24
IV. El calor específico	
IV.1 La energía interna y el calor específico	32
IV.2 Resultados para H, Al y Li	46
Conclusiones	48
Apéndice A	
Teoría de Born - von Kármán	49
Apéndice B	
Teoría de perturbaciones	53
Apéndice C	
Secciones rectas y ZB para fcc y bcc	63
Referencias	71
Figuras	74
Tablas	92

Resumen

Se estudia la dinámica de la red cristalina. Las soluciones de las ecuaciones de movimiento de los átomos se obtuvieron en forma de matriz (matriz dinámica), a su vez calculamos la ecuación secular en términos de tres vectores de polarización (dos modos transversales y un modo longitudinal). Se trabajó en la primera zona de Brillouin del cristal, ya que a partir de esta zona se puede reproducir el comportamiento de todo el cristal.

A continuación se determinaron las curvas de dispersión, mediante lo anterior se calculó la función de distribución de los modos vibracionales $g(\nu)$ entre las frecuencias 0 y ν_{max} en intervalos de ancho $d\nu$ (i. e. ν y $\nu + d\nu$) en el cristal en cuestión.

El método que se utilizó para calcular $g(\nu)$ es el de Gilat y Rauberheimer [11].

Partiendo de las constantes de fuerza podemos obtener la matriz dinámica en cada punto del espacio recíproco en la primera zona de Brillouin (en la zona irreducible) para resolverla construimos una red con centros q_c y la diagonalizamos (la matriz) respecto a ellos, escogiendo los puntos para diagonalización lo suficientemente cercanos; podemos extender este método a otros puntos permitidos por medio de una extrapolación lineal (serie de Taylor).

Después se calculó el calor específico de la red cristalina a presión constante para H (red fcc), Al (red fcc) y Li (red bcc), éste se realizó obteniendo la energía total del sistema (ya que $C_v = (\partial E / \partial T)$) en función de la distribución de frecuencias, se usó la distribución Bose-Einstein.

1. Introducción

Las principales contribuciones al calor específico de un metal son debidas a la red y al gas de electrones. El calor específico reticular supone que los átomos se comportan como osciladores armónicos vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio; la contribución electrónica es debida a que en un metal se tienen electrones libres los cuales pueden adquirir energía cinética adicional, si se tiene una fuente térmica externa; por lo cual se obtiene un aumento en el calor específico, en la realidad el aumento es muy pequeño, por lo que la contribución más importante es la aportada por la red, la cual es el objeto de nuestro estudio.

El capítulo II se refiere al concepto de red cristalina, su descripción analítica y clasificación, además las simetrías para las distintas redes. De ahí se derivan las redes que se tratarán: cúbica centrada en la cara fcc (H, Al) y cúbica centrada en el cuerpo bcc (Li). Se menciona brevemente la red recíproca, la cual es una red en el espacio de Fourier, en el cual nos es más fácil trabajar.

Luego se describe la ecuación de movimiento de los iones en la red y su solución, mediante las coordenadas normales y la matriz dinámica, obteniéndose la ecuación secular, de ella construimos las curvas de dispersión. Se trabajó en la primera zona de Brillouin (PZB).

En el capítulo III se define la función de distribución de frecuencias, la cual enumera los modos de vibración del sistema cristalino. Además se describe el cálculo de la función de distribución, el método es el de Gilat y Rauberheimer. Luego se calcularon los espectros para H, Al y Li.

En el capítulo IV se obtiene el calor específico a volumen constante (C_v) de la red a partir de su energía interna, la cual está relacionada con la función de distribución de frecuencias, también se puede calcular el calor específico a presión constante (C_p) mediante una relación entre ellos. En este capítulo también se dan las diferentes aproximaciones para calcular el calor específico a volumen constante que se han utilizado históricamente: la teoría clásica, la teoría de Einstein y la teoría de Debye. En este trabajo se calculó C_v de una forma más general, por consideraciones cuánticas y mediante la distribución Bose-Einstein, con una frecuencia de corte en el medio continuo, se dieron resultados para H, Al y Li.

II Fonones

II.1 Red cristalina

Se conoce como red cristalina a un arreglo regular de sitios o puntos en un espacio tridimensional. En cada sitio puede haber un ión o una molécula del material.

A los sólidos que tienen arreglo regular periódico se les llama cristales y al arreglo se le llama red cristalina.

Consideramos que los átomos en la red están en sus posiciones de equilibrio, cuando se encuentran en su estado base. Esto es una idealización ya que en un cristal real los átomos oscilan alrededor de dichas posiciones. Además en un cristal real se tienen imperfecciones en la estructura de la red (sitios vacantes, dislocaciones, fronteras de grano, etc.) aún cuando se prepare cuidadosamente un cristal en el laboratorio. La descripción analítica de una red es a través de un conjunto de vectores linealmente independientes \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} (vectores base o generadores de la red) y tres enteros (h, k, l) relacionados por la ecuación:

$$\underline{r} = h \underline{a} + k \underline{b} + l \underline{c} \quad (1)$$

Así se puede reproducir el cristal si se traslada sobre las direcciones \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} mediante todas las combinaciones posibles de múltiplos de los vectores base. Los valores de los enteros (h, k, l) están limitados por el tamaño y forma del cristal. En lenguaje matemático, la red representa el grupo de traslación de la estructura. La celda unitaria es una región

del cristal definida por los tres vectores generadores , que al trasladar se por medio de un múltiplo entero de los vectores reproduce una región similar del cristal.

La celda unitaria primitiva es la celda mas pequeña en volumen que se puede definir para una red dada y el conjunto de vectores linealmente independientes que definen dicha celda son los vectores base primitivos.

La forma de definir una celda es de manera imprecisa, puesto que podemos tener diferentes celdas dependiendo de la forma de escoger los vectores base, por lo que es deseable elegir la celda más simple posible que contenga un número mínimo de átomos. Si tenemos un solo átomo dentro de una celda unitaria, tenemos lo que se llama red de Bravais. Existen catorce redes de Bravais o formas de acomodar los puntos en las redes cristalinas de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante, para esto se da un sistema de referencia en los "tres ejes del cristal" con longitudes a , b y c y tres ángulos con respecto a esos ejes α , β y γ (ver figura 1).

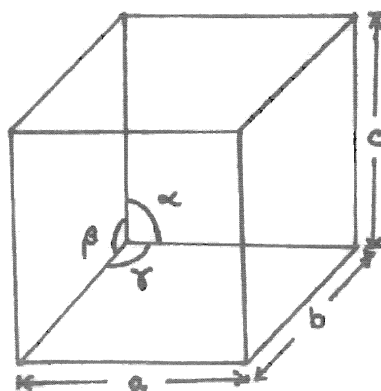


figura 1. Ejes y ángulos de la celda unitaria. Las longitudes de los ejes son llamadas constantes de la red.

Las catorce redes se pueden agrupar en siete sistemas cristalinos:

Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$

Existen tres redes cúbicas (cubren tres redes cúbicas de Bravais) posibles: la cúbica simple, la cúbica centrada en la cara (fcc) y la cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

En la red cúbica simple los vectores base coinciden con las direcciones de los ejes y la celda elemental (primitiva) es la misma que la celda unitaria; se tiene un átomo en cada esquina.

En la red fcc además de los átomos en las esquinas se tiene un átomo en la intersección de las diagonales de cada una de las caras.

En la red bcc se tienen los átomos de la red cúbica simple y un átomo adicional que está situado en las intersecciones de las diagonales en el centro del cubo [1].

Estas redes cúbicas simples son las empleadas en los cálculos para H (fcc), Al (fcc), Li (bcc).

A cada estructura cristalina se le pueden asociar dos redes: la red cristalina y la red recíproca.

La red recíproca es una estructura reticular de puntos en el espacio

de Fourier. En dicho espacio se entiende más fácilmente el comportamiento de las redes cristalinas periódicas.

Si \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} son los vectores primitivos de traslación de una red cristalina real, los vectores primitivos de traslación de la red recíproca son \underline{a}^* , \underline{b}^* y \underline{c}^* , definidos mediante las relaciones:

$$\underline{a}^* \cdot \underline{a} = \underline{b}^* \cdot \underline{b} = \underline{c}^* \cdot \underline{c} = 1 \quad (2)$$

$$\text{y} \quad \underline{a}^* \cdot \underline{b} = \underline{a}^* \cdot \underline{c} = \underline{b}^* \cdot \underline{c} = \underline{b}^* \cdot \underline{a} = \underline{c}^* \cdot \underline{a} = \underline{c}^* \cdot \underline{b} = 0 \quad (3)$$

ya que $\underline{a}^* \cdot \underline{b} = \underline{a}^* \cdot \underline{c} = 0$ el vector \underline{a}^* es perpendicular al plano determinado por \underline{b} y \underline{c} , entonces es paralelo al vector $\underline{b} \times \underline{c}$

$$\therefore \underline{a}^* = A (\underline{b} \times \underline{c}) \quad (4)$$

donde A es una constante escalar.

$$\begin{aligned} \underline{a}^* \cdot \underline{a} = A (\underline{b} \times \underline{c}) \cdot \underline{a} = 1 &\Rightarrow A = \frac{\underline{a}^* \cdot \underline{a}}{\underline{a} \cdot (\underline{b} \times \underline{c})} \\ &= \frac{1}{\underline{a} \cdot (\underline{b} \times \underline{c})} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\therefore \underline{a}^* = \frac{\underline{b} \times \underline{c}}{\underline{a} \cdot (\underline{b} \times \underline{c})} \quad (6)$$

similarmente para:

$$\underline{b}^* = \frac{\underline{c} \times \underline{a}}{\underline{a} \cdot (\underline{b} \times \underline{c})} \quad ; \quad \underline{c}^* = \frac{\underline{a} \times \underline{b}}{\underline{a} \cdot (\underline{b} \times \underline{c})}$$

Se pueden clasificar las redes cristalinas mediante sus propiedades eléctricas, mecánicas o por sus características químicas, sin embargo se clasificarán mediante el tipo de interacción, que hace que los átomos del cristal se mantengan unidos.

De acuerdo con este esquema de clasificación los sólidos se subdividen en cuatro categorías generales: iónicos, covalentes, metálicos y

moleculares.

Los cristales iónicos son aquellos en los que los electrones de valencia se transfieren de un átomo a otro dando como resultado que el cristal esté compuesto de iones positivos y negativos.

Los cristales iónicos tienen energías de enlace relativamente altas y como resultado de esto se caracterizan por puntos de fusión y ebullición más o menos elevados. Se caracterizan a su vez por ser malos conductores eléctricos a temperaturas normales y casi siempre son transparentes a la luz visible.

Los cristales covalentes son aquellos en los que varios átomos comparten equitativamente los electrones de valencia, por lo que no se tiene una carga neta asociada con ningún átomo del cristal.

Los cristales covalentes son materiales duros, de energía de enlace bastante elevada, con puntos de ebullición y fusión elevados. Son semiconductores típicos cuya conductividad eléctrica es muy sensible a la presencia de pequeñas impurezas y aumenta al incrementarse la temperatura. Son transparentes a radiación de longitud de onda larga y opacos a longitud de onda corta. Existe un intervalo continuo entre las propiedades iónicas y covalentes ya que un cristal dado puede tener cualidades tanto iónicas como covalentes. Los elementos metálicos, en estado libre forman cristales metálicos en los que están presentes electrones libres. El hecho de que haya electrones libres explica la elevada conductividad eléctrica y térmica de los metales. Las energías de enlace reales de los cristales metálicos pueden ser muy bajas (como en el caso de los metales alcalinos) o muy elevadas como el Tungsteno.

Los cristales moleculares son aquellos en los que el enlace se origina exclusivamente en fuerzas dipolares existentes entre los átomos o las moléculas del cristal . A pesar de que un átomo o molécula no tiene un momento dipolar promedio , por lo general tendrá un momento dipolar electrostático que a su vez puede inducir un momento dipolar en otro átomo o molécula.La interacción que existe entre el momento dipolar original y el inducido es de atracción y puede servir para unir un cristal.Las fuerzas de enlace que se originan en interacciones dipolares de esta naturaleza se conocen como fuerzas de van der Waals. Los cristales moleculares se caracterizan por energías de enlace reducidas, por lo general son conductores eléctricos deficientes [3].

Potenciales interiónicos metálicos

Para describir el movimiento de los iones en la red debemos caracterizar las energías de interacción entre dichos iones , supondremos que los potenciales dependen solo de las posiciones y se considerará la interacción por pares.

Cualitativamente la interacción efectiva del potencial ión - ión es la suma de la interacción directa que es la interacción Coulombiana entre los iones y la interacción indirecta a través de los electrones de conducción los cuales apantallan a cada ión.

De la literatura tenemos que los potenciales pueden ser calculados a partir de primeros principios o ajustados por el experimento.En la figura 2 se muestra el comportamiento del potencial interiónico [4].

Las oscilaciones a largo alcance que se observan en los potenciales interiónicos reciben el nombre de oscilaciones de Friedel.

11.2 La aproximación armónica

Consideramos a los iones como osciladores en un arreglo cristalino. En el caso de la celda cúbica simple tenemos un átomo por celda unitaria. Tomando a \underline{R}_1 , \underline{R}_2 y \underline{R}_3 como los vectores base, podemos escribir las posiciones de equilibrio como:

$$\underline{l} = l_1 \underline{R}_1 + l_2 \underline{R}_2 + l_3 \underline{R}_3 \quad (8)$$

donde l_1 , l_2 y l_3 son números enteros.

Al desplazamiento del l -ésimo átomo desde la posición de equilibrio lo denotamos como \underline{u}_l , así que el vector de posición del l -ésimo átomo será:

$$\underline{R}_l = \underline{l} + \underline{u}_l \quad (9)$$

La energía cinética total (clásica) de la red está dada por:

$$T_{\text{iones}} = \frac{1}{2} \sum_l \sum_i M \dot{u}_l^i \dot{u}_l^i \quad (10)$$

donde M es la masa iónica y u_l^i es la componente cartesiana i de \underline{u}_l , i puede ser x , y o z .

Consideramos que el potencial ~~solo~~ depende de los desplazamientos atómicos.

Podemos expandir en serie de potencias al potencial (Φ):

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_l \sum_i \Phi_i(l) u_l^i + \sum_{[l, l']} \sum_{[i, j]} \Phi_{ij}(l, l') u_l^i u_{l'}^j + \dots (11)$$

donde el valor Φ_0 es el valor en equilibrio.

$$\Phi_i (I) = \left[\frac{\partial \phi}{\partial u_i} \right]_0 \quad (12)$$

$$\Phi_{ij} (I, P) = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial u_i \partial u_j} \right]_0 \quad (13)$$

El subíndice cero indica que las derivadas son evaluadas en la configuración de equilibrio. En la posición de equilibrio el segundo término del lado derecho de la ecuación (11) se anula.

En la aproximación armónica se desprecian los términos que no están explícitamente dados en la ecuación (11). Los efectos anarmónicos se incrementan generalmente con la energía y por lo tanto con la temperatura. Las condiciones de invariancia translacional aplicadas a $\Phi_{ij} (I, P)$ nos dan:

$$\Phi_{ji} (P, I) = \Phi_{ij} (I, P) = \Phi_{ij} (I - P) \quad (14)$$

y

$$\sum_i \Phi_{ij} (I, P) = 0 \quad (15)$$

Esta última ecuación solo expresa el hecho ^{de} que las fuerzas sobre cualquier átomo son cero, si cada átomo es desplazado desde el equilibrio en la misma cantidad.

Porque el sistema es conservativo podemos utilizar la función Lagrangiana y sus ecuaciones de movimiento: $I = T - V$ (16)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_l^i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_l^i} \quad (17)$$

Las ecuaciones de movimiento resultan:

$$M \ddot{u}_l^i = - \sum_{l'} \sum_j \Phi_{ij} (\underline{l} - \underline{l}') u_{l'}^j \quad (18)$$

11.3 La matriz dinámica

Ahora procederemos a obtener la solución de la ecuación (18), utilizaremos las condiciones de frontera periódicas: el cristal con sus N vectores de red \underline{l} ($L = Na$, a constante de la red).

Definimos las coordenadas normales Q_k como :

$$u_l^i = \frac{1}{(NM)^{1/2}} \sum_q \epsilon_q^i Q_q e^{i \underline{q} \cdot \underline{l}} \quad (19)$$

notar que $\ddot{u}_l^i = -\omega^2 u_l^i$

Cada coordenada normal corresponde a la vibración del sistema con una sola frecuencia y esas oscilaciones componentes son llamadas modos normales de vibración. Todas las partículas en cada modo vibran con la misma frecuencia y con la misma fase.

Se pueden considerar los modos normales como movimientos independientes de frecuencia característica $\omega = \frac{2\pi n}{N}$ (n es entero).

En la ecuación (10) los vectores \underline{q} pertenecen a la red recíproca y

están definidos dentro de la primera zona de Brillouin (ZB).

A la primera zona de Brillouin también se le denomina celda de Wigner - Seltz ; es la zona central en el espacio q (asociado a la red recíproca) en la cual se puede reducir por cuestiones de simetría , dependiendo del cristal utilizado , al trasladar esta zona obtenemos el comportamiento de todo el cristal , el caracter físico de las soluciones en esa zona es el mismo que para todas las demás zonas; se puede trabajar únicamente en $(1/q_0)$ de la ZB (zona Irreducible) esto se puede demostrar por teoría de grupos. Los vectores $\underline{\epsilon}_q$ son de polarización. Para estos vectores se cumplen las relaciones de ortogonalidad y cerradura:

$$\sum_I e^{iq \cdot I} = N \delta(q, Q) \quad (20)$$

$$\sum_q e^{iq(I - I')} = N \delta(I - I') \quad (21)$$

donde Q es cualquier vector de la red recíproca.

Utilizando las relaciones anteriores y sustituyendo la transformación (10) en la ecuación (9) obtenemos:

$$-\ddot{Q}_q \underline{\epsilon}_q^I = Q_q \sum_J D_{IJ}(q) \underline{\epsilon}_q^J \quad (22)$$

donde $D(q)$ es la matriz dinámica con los elementos :

$$D_{IJ}(q) = M^{-1} \sum \phi_{IJ}(I) e^{-iq \cdot I} \quad (23)$$

esta matriz es hermitiana ya que $\phi_{IJ}(I)$ lo es.

Las frecuencias de las ondas descritas por Q_q se obtienen de la ecuación de valores propios para los vectores de polarización $\underline{\epsilon}_q$.

$$\sum_j D_{ij}(q) \epsilon_q^j = \omega^2 \epsilon_q^i \quad (24)$$

Ecuación secular

Los tres vectores propios de $D(q)$ y las correspondientes coordenadas normales pueden ser denotadas por $\underline{\epsilon}_{q\sigma}$ y $Q_{q\rho}$ ($q, \rho = 1, 2, 3$). Los tres vectores propios satisfacen las relaciones de ortogonalidad y cerradura:

$$\underline{\epsilon}_{-q\sigma} \cdot \underline{\epsilon}_{-q\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (25)$$

$$\sum \underline{\epsilon}_{q\sigma}^i \cdot \underline{\epsilon}_{q\sigma'}^j = \delta_{ij} \quad (26)$$

Adoptaremos la convención de fase $\underline{\epsilon}_{q\sigma} = \underline{\epsilon}_{-q\sigma}$

entonces $Q_{q\sigma} = Q_{-q\sigma}^*$ (27)

La ecuación (10) puede modificarse para tomar en cuenta la polarización, este cambio es trivial si tomamos la ecuación:

$$\bar{u}_l = (MN)^{-\frac{1}{2}} \sum Q_{q\sigma} \underline{\epsilon}_{q\sigma} e^{iq \cdot l} \quad (28)$$

Usando las ecuaciones (20), (21), (25) y (26); el hamiltoniano efectivo correspondiente a las ecuaciones (9) o equivalentemente (13), pueden ser

escritos en forma diagonal.

$$H_{red} = \frac{1}{2} \sum_{q\sigma} [Q_{q\sigma} Q_{q\sigma} + Q_{q\sigma} Q_{q\sigma} w^2(q\sigma)] \quad (29)$$

donde $w^2(q\sigma) = \langle \underline{\epsilon}_{q\sigma} | D(q) | \underline{\epsilon}_{q\sigma} \rangle = \sum_{ij} \epsilon_{q\sigma}^i D_{ij}(q) \epsilon_{q\sigma}^j \quad (30)$

notamos de la definición de $D(q)$ que:

$$D(q+Q) = D(q) \quad (31)$$

donde Q es un vector de la red recíproca. Así $w^2(q)$ es periódica en la red recíproca.

En el modelo elástico continuo los tres vectores de polarización $\underline{\epsilon}_{q\sigma}$ corresponden a dos modos transversales y un modo longitudinal.

En el medio continuo isotrópico, los vectores propios $\underline{\epsilon}_{q\sigma}$ son exactamente perpendiculares o paralelos a \underline{q} , esto no es generalmente cierto en una red discreta, solo cuando \underline{q} esté a lo largo de las direcciones de simetría de la ZB.

Modos acústicos y ópticos

Los tres modos son degenerados en $q=0$, independientemente de la simetría del material, porque $q=0$ corresponde a desplazamientos idénticos de todos los átomos del cristal, los cuales causan cambio de energía así que:

$$w^2(q\sigma) = 0 \quad \text{en } q = 0 \quad (32)$$

Sin embargo, si tenemos más de una clase de átomos (incluimos en esta descripción casos en donde los átomos ocupan físicamente sitios

equivalentes) las diferentes clases de átomos pueden vibrar fuera de fase unos respecto a otros, así que la ecuación (32) no se mantiene para todos los modos de vibración.

Si se mantiene la ecuación (32) para los tres modos y tenemos un átomo por celda a los tres modos se les llama "modos acústicos", y si además las q 's son pequeñas tenemos que las frecuencias son del orden de la velocidad del sonido.

Los modos para los cuales la ecuación (31) no es cierta tienen frecuencias en la región del infrarrojo del espectro y son referidos como modos ópticos.

11.4 Curvas de dispersión de los fonones

A una red vibrando le podemos asociar una onda, la cual está cuantizada y a ese quantum de energía (onda elástica) le llamamos fonón, teniendo el mismo concepto de dualidad onda-partícula como se aplica a los fotones.

Las curvas de dispersión son gráficas $w(q)$ vs \underline{q} (\underline{q} vector de onda en el caso tridimensional $\underline{q} = (q_1, q_2, q_3)$).

En el modelo de Einstein se considera que las vibraciones atómicas son independientes unas de otras y todas vibran a una misma frecuencia.

En la teoría de Debye se trata a los modos vibracionales de un cristal como un todo (medio continuo). Debye aproximó $w(q) = v_0 q$ donde v_0 es una velocidad de fase constante.

Las curvas de dispersión obtenidas en la sección anterior están dadas por las ecuaciones (24) o (30), donde w^2 aparece como valor propio de la matriz dinámica [5].

III Espectro fonónico

III.1 Definición

Para una red finita (cristal) podemos definir la función de distribución de frecuencias $g(\nu)$, donde $g(\nu) d\nu$ representa el número de modos vibracionales de la red en el intervalo de frecuencias ν y $\nu + d\nu$.

Para evaluar $g(\nu) d\nu$ tomamos un intervalo dq en el espacio recíproco correspondiente al intervalo $d\nu$ en el espacio de frecuencias y sea $f(q)$ la densidad de modos en el espacio q .

$$g(\nu) d\nu = f(q) dq \quad (33)$$

El número de frecuencias en el intervalo dado por $3 N g(\nu) d\nu$ puede ser analizado en contribuciones $g_\sigma(\nu)$ para cada rama a través de $g(\nu) = \sum g_\sigma(\nu)$.

La normalización para cada rama está dada por:

$$\int_0^{\nu_1(\sigma)} g_\sigma(\nu) d\nu = \frac{1}{3} \quad (34)$$

donde $\nu_1(\sigma)$ es la frecuencia máxima de la rama, el valor ν^2 aparece como un valor propio de la matriz dinámica.

Para una red tridimensional no es posible obtener una expresión analítica para la función de distribución de frecuencias.

El método más directo para calcular la función de distribución $g(\nu)$

es el llamado " método de la raíz de prueba " en el cual se genera un número grande de frecuencias resolviendo la ecuación secular :

$\sum_{i,j} D_{ij} \epsilon^j = \omega^2 \epsilon^i$ en un número grande de puntos distribuidos uniformemente en la primera zona de Brillouin (PZB), entonces se aproxima el espectro por un histograma normalizado. Este método no reproduce los detalles finos del espectro [6].

Las primeras investigaciones de la función de distribución de frecuencias fueron hechas por Kellermann (1940) y Blackman (1955).

En la actualidad utilizando las computadoras podemos resolver la ecuación secular para un número mayor de puntos en la PZB y por tanto calcular la función $g(\nu)$ con una determinada precisión. Sin embargo debemos tomar en cuenta los pesos apropiados para la frecuencia correspondientes a los puntos en el interior, sobre las caras, aristas y esquinas (en la PZB) en la red recíproca (ver apéndice C).

Las constantes de fuerza que aparecen en la ecuación secular pueden obtenerse de los datos de constantes elásticas o de medidas experimentales de dispersión de neutrones. Un mejoramiento sobre el método de muestreo es el método de extrapolación de Gilat y Dolling (1964) , Gilat y Raubenheimer (1965) en el cual la PZB es dividida en una red uniforme de puntos y la matriz dinámica $D(q)$ es diagonalizada (mediante una transformación unitaria) en el punto q_c el cual es el centro del cubo pequeño de la red. Los otros valores correspondientes a las otras frecuencias propias son obtenidas por extrapolación lineal de los valores obtenidos de sus centros.

El método es preciso y requerimos solo un modelo de fuerzas [7] para efectuar el cálculo.

Los neutrones son una excelente herramienta para estudiar las vibraciones de la red por dos razones:

i) La longitud de onda de De Broglie de los neutrones ($= h / 3 m_0 k_B T$) es del mismo orden que la distancia interatómica en los cristales ($\sim 10^{-8}$ Å).

ii) La energía de los neutrones es del mismo orden que la energía térmica de los átomos en un sólido y el cambio relativo de la energía en la cohesión puede ser grande y fácilmente medida.

Los neutrones tienen velocidades de orden de 3×10^5 cm / seg y el tiempo que tardan dichos neutrones en cubrir la distancia 3Å es $\sim 10^{-13}$ seg, el cual es del mismo orden que el tiempo característico de las vibraciones atómicas, por lo tanto pueden notar los movimientos atómicos en su paso a través de un cristal y suministrar un método para estudiar la dinámica de la red, suponemos en este modelo que las colisiones neutrón - núcleo son tipo bolas de billar y la dispersión la podemos dividir en dos tipos: elástica e inelástica.

La dispersión elástica es en la cual la energía del neutrón permanece inalterada. La dispersión inelástica ocurre cuando el neutrón y la red intercambian energía, así que la energía del neutrón es diferente de su energía inicial.

Como consideramos el arreglo periódico de núcleos en una red, entonces la dispersión de un núcleo puede interferir con la dispersión de los otros núcleos.

Parte de la interferencia de la dispersión es llamada dispersión coherente (si el spin es cero y no hay isótopos) y ambas dispersiones

elástica e inelástica pueden darse.

Si el núcleo que compone la red tiene spin o existe más de un estado isotópico, su distribución es al azar y los diferentes núcleos se dispersan independientemente y parte de la dispersión elástica e inelástica es incoherente [8].

El estudio de la dispersión inelástica incoherente de neutrones lentos por los sólidos determina directamente la función de distribución de frecuencias, además es una herramienta poderosa para investigar los detalles de las vibraciones de la red, desafortunadamente la resolución en la energía de esos experimentos es pobre para revelar detalles finos de $g(\nu)$.

La mayoría de los materiales son predominantemente dispersores coherentes y de los elementos que se encuentran en la naturaleza solo Hidrógeno y Vanadio son dispersores incoherentes.

Espectro de frecuencias en el modelo de Einstein

La más simple suposición concerniente a la vibración característica de un cristal fue hecha por Einstein, en la cual todos los $3N$ osciladores armónicos equivalentes tienen frecuencia ν_E . La densidad de estados correspondientes es una delta de Dirac.

$$g(\nu) = \delta(\nu - \nu_E)$$

Espectro de frecuencias en el modelo de Debye

Este espectro se obtiene suponiendo un comportamiento continuo

(medio elástico) del intervalo de frecuencias , ya que la frecuencia se podrá incrementar sin límite , se corta el espectro hasta una frecuencia máxima , abajo de la cual hay $3N$ modos normales (N valores en el espacio q en PZB , si N es el número de átomos).

La temperatura de Debye Θ_D está definida por:

$$k_B \Theta_D = h \nu_D \quad (35)$$

donde ν_D es la frecuencia de corte.

Estudiando las ondas estacionarias en un medio continuo elástico , el número de modos longitudinales con frecuencias menores que ν , es el número de enteros positivos de puntos de la red (l_1, l_2, l_3) obedeciendo:

$$\nu_l^2 \left(\frac{l_1^2}{L_1^2} + \frac{l_2^2}{L_2^2} + \frac{l_3^2}{L_3^2} \right) \leq \nu^2 \quad (36)$$

donde ν_l es la velocidad de las ondas longitudinales.

Queremos el número de puntos de la red en un octante de una esfera de radio ν . Si ν es grande comparada con ν_l / L_1 decimos que es justamente el número de paralelepípedos de volumen ν_l^3 / V ($V = L_1 L_2 L_3$) dentro del octante . Tenemos:

$$N_l(\omega) = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{\omega}{\pi \nu_l} \right)^3 \quad (37)$$

Similarmente tenemos dos modos transversales con velocidad v_t .

$$N_t(\nu) = \frac{\pi V}{3} \left(\frac{2\nu}{v_t} \right)^3 \quad (38)$$

La frecuencia de corte de Debye (ν_D) requiere:

$$3N = N_l(\nu_D) + N_t(\nu_D) \quad (39)$$

Utilizando (37) y (38) obtenemos:

$$\frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \nu_D^3 = 3N \quad (40)$$

Es fácil verificar que en términos de la frecuencia obtenemos:

$$N(\nu) = N_l(\nu) + N_t(\nu) \quad (41)$$

$$N(\nu) = \begin{cases} 3 \left(\frac{\nu}{\nu_D} \right)^3 N & 0 \leq \nu \leq \nu_D \\ 3N & \nu > \nu_D \end{cases} \quad (42)$$

De esta definición el espectro de frecuencias está dado por:

$$g(\nu) d\nu = \frac{1}{3N} [N(\nu + d\nu) - N(\nu)] = \frac{1}{3N} N'(\nu) d\nu \quad (43)$$

Por lo que $g(\nu)$ es proporcional a ν^2 .

III.2 Método de Gilat y Raubenheimer

Gilat y Raubenheimer (1966) desarrollaron un método de muestreo para el cálculo de la densidad $g(\nu)$. El modelo de constantes de fuerza que se usa es el de Born-von Kármán (ver apéndice A).

Como consideramos a los átomos como unidos por resortes tenemos que si: ϕ_{ij}^l ($l = m - n$) son las constantes del resorte (la cual nos da las fuerzas sobre el m -ésimo átomo en la dirección i debido al desplazamiento unitario del n -ésimo átomo en la dirección j), la matriz dinámica $D_{ij}(\underline{q})$ para un punto \underline{q} en la PZB está dada por:

$$D_{ij}(\underline{q}) = \frac{1}{M} \sum_{l=0}^{\infty} \exp[-i \underline{q} \cdot \mathbf{R}_l^0] (1 - \phi_{ij}^l(l)) \quad (44)$$

donde \mathbf{R}_l^0 da la posición en equilibrio del ión. Las frecuencias fonónicas y la polarización en \underline{q} son los valores propios y los vectores propios de $D_{ij}(\underline{q})$.

Gilat y Raubenheimer diseñaron un método en el cual se diagonaliza $D(\underline{q})$ para un conjunto denso de valores \underline{q} en el centro de pequeños cubos que cubren el sector irreducible $(1/40)$ de la primera zona de Brillouin para cristales de simetría cúbica (ver fig 19 para FCC y fig 20 para BCC).

En cada cubo el gradiente de $\nu(\underline{q})$ es calculado respecto a las variaciones de \underline{q} , para después usarlo en la extrapolación a otros puntos dentro del cubo [10].

El método de extrapolación dado por Gilat y Raubenheimer calcula la función de distribución de frecuencias fonónicas $g(\nu)$ para sistemas cúbicos (se puede extender a sistemas más complicados).

Se calcula $g(\nu)$ a partir de las constantes de fuerza las cuales se tomaron de las referencias [23] y [24] para H, [26] para Al y [25] para Li; al estimarse las curvas de dispersión a partir de potenciales interiónicos calculados de primeros principios.

Teniendo las constantes de fuerza podemos tener el valor de la matriz dinámica en cada punto q (red recíproca) en la primera zona de Brillouin (ya que de esta zona nos podemos extender a todo el espacio).

Para obtener las frecuencias apropiadas de q podemos escribir la ecuación secular (24) como sigue:

$$\left| D_{ij}^0(q) - 4\pi^2 \nu_0^2 \delta_{ij} \right| = 0 \quad (45)$$

δ_{ij} es la delta de Kronecker; q = número de onda.

i, j corren de 1 a $3r$ donde r es el número de átomos en la celda unitaria primitiva.

Si denotamos $U(q)$ como la matriz unitaria (ortogonal para casos con simetría de inversión) la cual diagonaliza a $D(q)$, entonces la solución para los valores propios puede escribirse como:

$$U^+(q) D^0(q) U(q) = \Lambda^0(q) \quad (46)$$

donde $\Lambda^0(q)$ es la matriz diagonal que satisface:

$$\Lambda_{jj}^0(q) = 4\pi^2 \nu_{0j}^2(q) \quad (j = 1, \dots, 3r) \quad (47)$$

El método de extrapolación consiste en resolver la ec. (47) para los valores propios ν_0 , distribuidos uniformemente en el espacio recíproco

después se encuentran las otras soluciones por medio de una serie de Taylor cerca de cada punto para cada valor propio escogiendo los puntos para diagonalización lo suficientemente cercanos para extenderse a todo el espacio recíproco por medio de la extrapolación lineal; para ello necesitamos calcular el gradiente de la frecuencia ($\nu_j^0(\underline{q})$).

El método es numérico, en el cual se introducen pequeños cambios para cada una de las tres componentes cartesianas, dándonos matrices dinámicas modificadas muy poco $D^\alpha(\underline{q} + \underline{e}_\alpha \delta q_\alpha)$ donde \underline{e}_α es un vector unitario a lo largo de los ejes cartesianos y δq_α son pequeños incrementos.

Definimos los cambios en D_{ij}^0 por:

$$\Delta_{ij}^\alpha(\underline{q}) = D_{ij}^\alpha(\underline{q} + \underline{e}_\alpha \delta q_\alpha) - D_{ij}^0(\underline{q}) \quad (48)$$

Aplicando teoría de perturbaciones (Apéndice B).

$$\epsilon_j^\alpha = \Delta_{jj}^{1\alpha} + \sum_{i \neq j} \frac{\Delta_{ij}^{1\alpha}}{\Lambda_{jj}^0 - \Lambda_{ii}^0} + \dots \quad (49)$$

donde ϵ_j^α es el cambio en el j -ésimo valor de $D^0(\underline{q})$, y α es la componente de \underline{q} incrementada en δq_α .

El elemento $\Delta_{ij}^{1\alpha}$ está dado por:

$$\Delta_{ij}^{1\alpha}(\underline{q}) = \{U^*(\underline{q}) \Delta^\alpha(\underline{q}) U(\underline{q})\}_{ij} \quad (50)$$

A primera aproximación la ecuación (50) se reduce a:

$$\epsilon_j^\alpha \approx \Delta_{jj}^{\alpha}(\underline{q})$$

Usando las ecuaciones (50) y (47) obtenemos:

$$\begin{aligned} (\Delta_q \nu_j) &\approx \frac{\delta V_j}{\delta q_\alpha} \\ &= \frac{1}{8 \pi^2 \nu_{0j}(\underline{q})} \frac{\Delta_{jj}^{\alpha}(\underline{q})}{\delta q_\alpha} \end{aligned} \quad (52)$$

$$\therefore \nu_j(\underline{q} + \Delta q) = \nu_{0j}(\underline{q}) + (\Delta_q \nu_j \cdot \Delta q) \quad (53)$$

Aplicando el método de extrapolación a la sección irreducible de la primera zona de Brillouin (PZB), la cual se divide en una red cúbica simple de puntos q_c separados una distancia $2b$, cada q_c es el centro de un pequeño cubo alrededor del cual se extrapola en un número finito de puntos (permitidos), se puede extender a todo el espacio por simetría, además el cubo es pesado dependiendo en que región se calcula (Apéndice C)

Consideremos un valor propio de la frecuencia $\nu_{0j}(q_c)$ obtenida en q_c , en general las frecuencias pertenecen a una superficie de frecuencia constante pasando a través de q_c . Al introducir un pequeño cambio $d\nu$ encontramos una nueva superficie de frecuencia constante a la cual $\nu_{0j}(q_c) + d\nu$ pertenece.

El número de frecuencias que están en el intervalo $\nu_{0j}(q_c)$ y $\nu_{0j}(q_c) + d\nu$ es proporcional al volumen de la capa confinada por esas superficies.

El método supone que la extrapolación lineal es buena dentro del cubo pequeño y las superficies de frecuencia constante son reemplazadas por planos paralelos perpendiculares a $(\text{grad } \nu_j)_{q = q_c}$.

El elemento de volumen dV que cae entre dos planos consecutivos es proporcional al número de frecuencias entre ν_j y $\nu_j + d\nu$ mientras que $d\nu$ tiende a cero (podemos aproximar el número de frecuencias por el volumen ya que el número de valores permitidos es muy grande en la escala $2\pi/L$ y podemos tomar ese valor como cierto).

$$\therefore dV = S dq \quad (54)$$

donde S es el área confinada por el cubo ($S = \text{área transversal}$) y dq es el espesor del elemento de volumen. A continuación se analizará la variación de la sección transversal cuando un plano barre al cubo.

Suponemos que $l_1 \geq l_2 \geq l_3 \geq 0$ son los cosenos directores del gradiente y w la distancia desde q_c (centros de los cubos) que puede estar en cualquier plano hasta el área de sección transversal $S(w)$, además por simetría $S(-w) = S(w)$ (i. e. es una función par).

Tomando al cubo de lado $2b$ lo dividimos a la mitad, y ya que las dos mitades son iguales por simetría tomamos solo una de ellas (para $w > 0$). Después calculamos la distancia desde el plano que pasa por el centro del cubo en donde se encuentra q_c a cada una de las esquinas y vemos que secciones rectas se forman al variar w . Para obtener la distribución de frecuencias completa se suman todas las contribuciones de todos los cubos. El comportamiento de w y de $S(w)$ se da a continuación, para el cálculo ver el apéndice C.

Las distancias son:

$$\begin{aligned}
 w_1 &= b (l_1 - l_2 - l_3) & 0 \leq w \leq w_1 \\
 w_2 &= b (l_1 - l_2 + l_3) & w_1 \leq w \leq w_2 \\
 w_3 &= b (l_1 + l_2 - l_3) & w_2 \leq w \leq w_3 \\
 w_4 &= b (l_1 + l_2 + l_3) & w_3 \leq w \leq w_4
 \end{aligned}
 \tag{55}$$

Ahora el comportamiento de $S(w)$ cuando varía w :

Para $0 \leq w \leq w_1$

$$\begin{aligned}
 l_1 \geq l_2 + l_3 & \quad S(w) = \frac{4b^2}{l_1} \\
 & \quad S(w) \text{ es un paralelogramo}
 \end{aligned}$$

$$l_1 < l_2 + l_3$$

$$S(w) = \frac{1}{l_1 l_2 l_3} [2 b^2 (l_1 l_2 + l_2 l_3 + l_3 l_1) - (w^2 + b^2)]
 \tag{56}$$

$S(w)$ es un hexágono

Para (w_1, w_2)

La forma de la sección transversal es un pentágono.

$$\begin{aligned}
 S(w) &= \frac{1}{l_1 l_2 l_3} [2b^2 (3l_2 l_3 + l_1 l_2 + l_3 l_1) - bw (-l_1 + l_2 + l_3) - \\
 & \quad \frac{1}{2} (w^2 + b^2)]
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

Para (w_2, w_3) La forma de la sección transversal es un cuadrángulo [ver figura 21]

$$S(w) = \frac{2}{l_1 l_2 l_3} [b^2 l_3 (l_1 + l_2) - b w l_3] \quad (58)$$

Para (w_3, w_4)

El área transversal es un triángulo.

$$S(w) = \frac{1}{2l_1 l_2 l_3} [b(l_1 + l_2 + l_3) - w]^2 \quad (59)$$

Donde $2b$ es el lado del cubo.

La variación de la frecuencia $\nu_{0j}(q_c)$ por extrapolación está dada por:

$$\nu = \nu_{0j}(q_c) \pm w \left| \text{grad}_q \nu_j \right|_{q=q_c} \quad (60)$$

[11]

donde $0 \leq w \leq w_4$

Para construir $g(\nu)$ definimos una función $g(j, q_c; \nu)$ es la función de distribución de frecuencias obtenidas de $\nu_{0j}(q_c)$ extrapolando a través del cubo centrado en q_c . Suponiendo que la densidad de frecuencias en un espacio recíproco es una constante.

$$g(j, q_c; \nu) d\nu = C W_{q_c} S(w) dw \text{ para } \nu_{0j} - w_4 \left| \text{grad } \nu_j \right|_{q_c}$$

$$\leq \nu \leq \nu_{0j} + w_4 \left| \text{grad } \nu_j \right|_{q_c} \quad (61)$$

donde ν y w están ligadas por la ecuación (60).

W_{q_c} es el factor de peso asociado con la simetría de q_c y C es un número arbitrario constante a través de la zona de Brillouin.

La función $g(\nu)$ completa está dada por:

$$g(\nu) = \sum_{j, q_c} g(j, q_c, \nu) \quad (62)$$

j valores propios y q_c cubos.

En la práctica todo el intervalo de frecuencias es dividido en partes muy pequeñas pero finitas ($\nu, \nu + d\nu$), así que $g(\nu)$ es un histograma que tiene un número muy grande de canales.

En este método la zona de Brillouin contribuye a todo $g(\nu)$ y no a un número finito de puntos. [12]

El método empleado para calcular $g(\nu)$ aumenta considerablemente el tamaño de la muestra y mejora la resolución en los detalles finos del espectro, así como también en los cambios de la pendiente.

La función de distribución de frecuencias de los modos normales de vibración de cristales de los sólidos $g(\nu)$, nos da la pauta para entender muchas propiedades de los sólidos como por ejemplo: propiedades termodinámicas (energía interna U , energía de Helmholtz H , calor específico C y entropía S), dispersión en el infrarrojo y superconductividad.

IV. El calor específico

IV.1 la energía interna y el calor específico

Desde el punto de vista atómico uno puede distinguir entre varias contribuciones al calor específico de los sólidos. Tenemos en primer lugar la contribución resultante de las vibraciones atómicas en el cristal; un incremento en la temperatura es asociado con un movimiento más vigoroso de átomos. En segundo lugar en los metales y en los semiconductores tenemos a su vez una contribución adicional al calor específico debida a los electrones. Esta contribución es relativamente pequeña comparada con las vibraciones de la red.

El calor específico de una sustancia está definida como la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura un grado, obviamente depende de las circunstancias bajo las cuales el cuerpo es calentado.

Generalmente se calculan dos calores específicos, uno es el calor específico a volumen constante C_v ; (en donde el cuerpo es calentado a volumen constante) y el calor específico a presión constante C_p se calcula cuando la temperatura del cuerpo se eleva manteniendo la presión constante.

Desde el punto de vista experimental es mucho más conveniente calcular el calor específico a presión constante C_p , aunque a volumen constante se puede obtener inmediatamente a partir de la energía interna del sistema.

El calor específico a presión constante y a volumen constante se escriben respectivamente:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad \text{y} \quad C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (63)$$

Experimentalmente se mide más fácilmente C_p que C_v , puesto que es difícil conservar el volumen de un cuerpo a volumen constante cuando éste es calentado. Sin embargo es fácil calcular teóricamente C_v .

Para comparar la teoría con el experimento podemos usar las relaciones termodinámicas entre C_p y C_v obteniendo:

$$C_p - C_v = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{T V \alpha_v^2}{\beta} \quad (64)$$

donde :

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

es el coeficiente de expansión volumétrica

$$\text{y} \quad \beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (65)$$

es la compresibilidad

$$\text{o bien} \quad C_p - C_v = \frac{9 T V \alpha_l^2}{\beta} \quad (66)$$

donde α_l es el coeficiente de expansión lineal [13].

Teoría clásica para el calor específico

Suponemos que los átomos de un sólido ejecutan un movimiento armónico simple cerca de sus posiciones de equilibrio. La energía de vibración de cada átomo será igual en cada una de las direcciones de movimiento, así la energía vibracional de un cristal conteniendo N átomos será equivalente a la energía de un sistema de $3N$ osciladores armónicos, siendo cada uno un oscilador armónico uni-dimensional.

La energía total, ϵ , de un oscilador armónico uni-dimensional está dada por:

$$\epsilon = T + V = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \quad (67)$$

T = energía cinética

V = energía potencial

M = masa del átomo

ω = frecuencia angular

x = desplazamiento instantáneo de la posición de equilibrio

Aplicando la ley de Boltzmann para cada oscilador, acorde a la cual la probabilidad de un átomo que tenga una energía total ϵ es proporcional a $\exp(-\epsilon / k_B T)$.

$$P(\epsilon) = \frac{1}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)} e^{-\epsilon / k_B T} \quad (68)$$

donde $k_B =$ constante de Boltzmann y T es la temperatura.

La integral en el denominador asegura :

$$\int_0^{\infty} P(\epsilon) d\epsilon = 1 \quad (69)$$

Debido a que el oscilador deberá estar en uno de los estados de energía permitidos.

La energía media del oscilador $\bar{\epsilon}$ estará dada por :

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{\int_0^{\infty} P(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{\int_0^{\infty} P(\epsilon) d\epsilon} \\ &= \frac{1}{\int_0^{\infty} e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon} \\ &= k_B T \end{aligned} \quad (70)$$

Debemos notar el siguiente resultado para el oscilador armónico:

El promedio en la energía cinética

$\left(= \frac{\bar{p}^2}{2M} \right)$ es igual al promedio de la energía potencial

$\left(= \frac{1}{2} M \omega^2 \bar{x}^2 \right)$ es igual a un medio de la energía total

$\left(\frac{1}{2} \bar{\epsilon} \right)$ que es igual a $\frac{1}{2} k_B T$

Así, acorde a la teoría clásica, el promedio de energía de un oscilador unidimensional es $k_B T$. Si tenemos N átomos, la energía total de la red E es igual a las energías totales de los $3N$ osciladores armónicos unidimensionales. Así:

$$E = 3N k_B T \quad (71)$$

Si tomamos un átomo gramo de un cristal monoatómico el número total de átomos deberá ser igual al número de Avogadro N_0 . ∴ la energía total de un átomo gramo del cristal será igual a:

$$3N_0 k_B T = 3RT \quad (72)$$

donde $R = N_0 k_B$ es la constante de los gases.

$$\therefore C_V = 3R = 6 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \quad (73)$$

Esta es la conocida ley de Dulong-Petit. Experimentalmente tenemos que al elevarse la temperatura, el calor específico se incrementa después tiende a un valor más o menos constante, por lo que para altas temperaturas está cercano a $6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

La tabla 1 nos muestra el calor específico a temperatura ambiente para diferentes elementos.

Teoría de Einstein (Teoría cuántica)

En 1907 Einstein desarrolló la teoría cuántica del calor específico de los sólidos, supuso que cada átomo vibra con una frecuencia ν y es un oscilador de acuerdo a la teoría de Planck - i. e. con energía $n h \nu$ - donde n es un entero positivo y h es la constante de Planck como queremos calcular el calor específico, estamos interesados solo en cambios en la energía, por lo que podemos despreocupar la energía del

punto cero del oscilador ($\frac{1}{2} h \nu$), físicamente sería que se requiere un mínimo de energía para excitar al oscilador.

Si la temperatura del cristal es más baja que $k_B T < h \nu$ entonces pocos osciladores serán excitados, esto podría traer como consecuencia un calor específico más bajo comparado con el caso clásico, donde los osciladores pueden ser excitados por cualquier cantidad de energía. Sólo cuando la temperatura es alta $k_B T \gg h \nu$ cada oscilador es excitado a un número cuántico más alto y se puede aproximar al caso clásico.

La probabilidad que un oscilador posea una energía $n h \nu$ cuando el sistema está a una temperatura T es proporcional a $\exp(-n h \nu / k_B T)$. Por lo tanto la energía promedio $\bar{\epsilon}$ de un oscilador es:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h e^{-n h \nu / k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / k_B T}} \\ &= \frac{h \nu}{e^{h \nu / k_B T} - 1} \end{aligned} \quad (74)$$

Para un oscilador isotrópico, la energía será tres veces el valor dado en (74). Si consideramos un átomo gramo, entonces la energía total será:

$$E = \frac{3 N_0 h \nu}{e^{h \nu / k_B T} - 1} \quad (75)$$

Entonces:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3R (h\nu/k_B T)^2 e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \quad (76)$$

Se acostumbra escribir $h\nu = k_b \Theta_E$, donde Θ_E es la temperatura de Einstein. Por lo que C_v en términos de Θ_E es:

$$C_v = 3R \left[\frac{\Theta_E}{T} \right]^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (77)$$

Así como la frecuencia característica ν , la temperatura de Einstein Θ_E es una cantidad fija para una sustancia dada pero varía de material a material.

Si tenemos r átomos la capacidad calorífica molar acorde a la teoría de Einstein será:

$$C_v = 3rR \left[\frac{\Theta_E}{T} \right]^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (78)$$

A temperaturas altas $\Theta_E/T \ll 1$ podemos expandir la función exponencial en serie de potencias:

$$C_v = 3rR \left[\frac{\Theta_E}{T} \right]^2 \frac{\left(1 + \frac{\Theta_E}{T} + \left[\frac{\Theta_E}{T} \right]^2 + \dots \right)}{\left[\frac{\Theta_E}{T} \right] \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Theta_E}{T} + \frac{1}{6} \left[\frac{\Theta_E}{T} \right]^2 \right)^2}$$

$$= 3rR \left[1 - \frac{1}{12} \left[\frac{\Theta_E}{T} \right]^2 + \dots \right] \quad (79)$$

para $T \gg \Theta_E$

Para $r = 1$ y $\Theta_E / T \ll 1$ se tiene $C_v = 3R$ i. e. la ley de Dulong-Petit. A bajas temperaturas $T / \Theta_E \ll 1$ y

$$C_v = 3rR \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \left(1 - e^{-\Theta_E/T} \right)^{-2}$$

$$\approx 3rR \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \text{ para } T \ll \Theta_E \quad (80)$$

Así a bajas temperaturas la cuantización de las vibraciones de la red trae como consecuencia una reducción en la capacidad calorífica.

Se ha encontrado que a muy bajas temperaturas, la teoría de Einstein falla para explicar los resultados experimentales para la mayoría de los materiales, aunque predice un comportamiento cualitativo mejor que la teoría clásica.

Teoría de Debye

En 1912 Debye sugirió que en lugar de tomar una frecuencia fija para las oscilaciones de los átomos, se considera un espectro de frecuencias, por lo que la teoría del calor específico mejoró considerablemente. Las oscilaciones de los átomos generan ondas elásticas en los cristales además Debye consideró que las ondas de todas las frecuencias caen dentro de cierto intervalo $0 < \nu < \nu_m$ propagándose a través de todo el cristal. Para un sólido (3-dimensiones) la densidad de modos (ver apéndice B) es:

$$g(\nu) d\nu \begin{cases} \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu & \text{para } 0 < \nu < \nu_m \\ 0 & \text{para } \nu > \nu_m \end{cases} \quad (81)$$

El número total de modos

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 3N ; \nu_m \text{ es la frecuencia máxima}$$

La temperatura de Debye Θ_D está definida por la relación:

$$h\nu_m = k_B \Theta_D \quad (82)$$

En términos de la energía fonónica $\xi = h\nu$ podemos reescribir la ec. (80)

$$g(\xi) d\xi = \begin{cases} \frac{9N \xi^2 d\xi}{(k_B \Theta_D)^3} & \text{para } 0 < \xi < \xi_m \\ 0 & \text{para } \xi > \xi_m \end{cases} \quad (83)$$

donde $\xi_m = k_B \Theta_D$ es la máxima energía que un fonón en un cristal puede tener acorde con esta teoría.

Ya que los fonones son bosones, la energía total del cristal es:

$$E = \int_0^{\xi_m} \frac{\xi g(\xi) d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \quad (84)$$

sustituyendo $g(\xi)$ en la ecuación (84) obtenemos:

$$E = \frac{9N}{(k_B \Theta_D)^3} \int_0^{\xi_m} \frac{\xi g(\xi) d\xi}{e^{\xi/k_B T} - 1} \quad (85)$$

$$\therefore C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{9N}{(k_B \Theta_D)^3} \int_0^{k_B \Theta_D} \frac{\xi^4 e^{\xi/k_B T} d\xi}{k_B T^2 (e^{\xi/k_B T} - 1)^2} \quad (86)$$

Integrando por partes obtenemos:

$$C_v = \frac{9N}{(k_B \Theta_D)^3} \frac{1}{T} \left[-\frac{(k_B \Theta_D)^4}{(e^{\Theta_D/T} - 1)} + \int_0^{k_B \Theta_D} \frac{4 \xi^3 d\xi}{(e^{\xi/k_B T})} \right] \quad (87)$$

Poniendo $x \equiv \xi / (k_B T)$ y $x_m = \Theta_D / T$ obtenemos:

$$C_v = 3N k_B f_D(\Theta_D / T) \quad (88)$$

$$\text{donde } f_D(x_m) = \frac{1}{x_m^3} \left[12 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3 x_m^4}{e^{x_m} - 1} \right] \quad (89)$$

En la función de Debye. La integral no puede ser evaluada analíticamente.

i) Para el caso $T \ll \Theta_D$ i. e. $x_m \gg 1$ ya que:

$$x_m (e^{x_m} - 1) \rightarrow 0 \quad x_m \rightarrow \infty$$

\therefore en la ecuación (88) puede extenderse el límite superior de la integración sin introducir un error apreciable (el integrando decrece rápidamente cuando aumenta x) obtenemos:

$$\begin{aligned} f_D(x_m) &= \frac{12}{x_m^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{12}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx \\ &= \frac{72}{x_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{72}{x_m^3} \zeta(4) = \frac{72 \pi^4}{x_m^3 90} \quad (90) \end{aligned}$$

donde $\zeta(n)$ es la función zeta de Riemann entonces obtenemos:

$$C_v = \frac{12 \pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (91)$$

La cual es la famosa ley T^3 de Debye

ii) Para el caso $T \gg \Theta_D$ i. e. $x_m \ll 1$

Como $x_m \ll 1$ podemos expandir la función exponencial en la ecuación (89) y retener los términos de primer orden obteniendo:

$$\begin{aligned} C_v &= 3Nk_B \frac{1}{x_m^3} \left[12 \frac{x_m^3}{3} - 3 x_m^3 \right] \\ &= 3Nk_B \quad (92) \end{aligned}$$

En la ecuación (92) resulta que si tomamos un átomo gramo de un componente y recordando que si $N = N_0$ es el número de Avogadro obtenemos la conocida ley de Dulong - Petit.

La teoría de Debye del calor específico usa un modelo fenomenológico simple para la función de distribución de frecuencias, la cual envuelve tres suposiciones básicas : i) isotropía del sólido , ii) la no dispersión de las ondas del sonido en el medio, y iii) degeneración de las diferentes ramas de los modos permitidos.

Cálculos de $g(\nu)$ muestran que es proporcional a ν^2 cercanos a $\nu = 0$ (donde el material se comporta como un continuo) pero para otras frecuencias la forma es muy diferente al espectro de Debye (figuras 5.5 y 5.6) [12].

Otra aproximación del espectro de la red lo dieron Born-von Kármán en 1912. La dificultad reside en encontrar la relación de dispersión (w vs q) en la primera zona de Brillouin.

La medida de la confianza de cualquier modelo es la precisión con la cual se pueda explicar la variación con la temperatura del calor específico. Para calcular el calor específico de forma mas general se procedió de la siguiente forma : Cada modo se comporta como un oscilador independiente dado por la función de distribución Bose - Einstein :

$$f_l = \exp \{h \nu / 2 k_B T\}^{-1} \quad (93)$$

La energía total del sistema $\langle E \rangle$ está dada por:

$$\langle E \rangle = \sum_{l,q} [n_l(q) + \frac{1}{2}] h \nu(q) \quad (94)$$

después de sustituir la $n_i(q)$ en la ecuación anterior y haciendo manipulación algebraica obtenemos:

$$\langle E \rangle = \sum \frac{1}{2} h \nu(q) \coth \left[\frac{h \nu}{2 k_B T} \right] \quad (95)$$

Para obtener el resultado a temperatura altas, el promedio de energía es $k_B T$ asociado con cada uno de los modos de movimiento:

$$\langle E \rangle = k_B T \sum_{i,q} 1 = 3N k_B T \quad (96)$$

Entonces el calor específico es una constante:

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3N k_B \quad (97)$$

a otras temperaturas se reemplaza la suma sobre los modos por una integral sobre la densidad de estados $g(h\nu)$.

La energía total es la suma de las energías de los modos normales individuales:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int f(E) g(E) dE \\ &= \int_0^{\nu_m} \frac{1}{2} h \nu \coth \left(\frac{h \nu}{2 k_B T} \right) g(h\nu) d\nu \end{aligned} \quad (98)$$

entonces:

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \int_0^{\nu_m} \frac{1}{2} h \nu \frac{\partial \coth \left(\frac{h \nu}{2 k_B T} \right)}{\partial T} g(h\nu) h d\nu$$

Haciendo algo de álgebra tenemos:

$$C_v = k_B \int_0^{\nu_m} \left[\frac{h\nu}{2k_B T} \right]^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right)} g(h\nu) h \, d\nu \quad (99)$$

este resultado es igual al obtenido anteriormente ya que:

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{2\pi g(h\nu) h\nu \, d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

$$\begin{aligned} \therefore C_v &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \int_0^{\nu_m} \frac{2\pi g(h\nu) h\nu e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \frac{-h\nu k_B}{(k_B T)^2} \, d\nu \\ &= 2\pi k_B \int_0^{\nu_m} \left[\frac{h\nu}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} g(h\nu) \, d\nu \quad (100) \end{aligned}$$

IV.2 Resultados para H, Al y Li

De la figura 3 se tiene que a mayor presión (para H) disminuye $g(\nu)$ pero se desplaza a frecuencias más alta, esto es debido a que las áreas (integrales) bajo la curva deben ser iguales a $3N$.

En las figuras 4 y 5 se obtuvieron las gráficas de $g(\nu)$ vs ν para Aluminio y Litio respectivamente.

Se calculó el calor específico a partir de las curvas de dispersión fonónicas $g(\nu)$ (ecuación 102) obteniéndose $C_v / 3R$ vs T / Θ_D (C_v en $\text{cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y Θ_D (temperatura de Debye en $^\circ\text{K}$) para Hidrógeno metálico $r_s = 1.0$ (figura 4) y $r_s = 0.8$ (figura 5) esto es a bajas temperaturas ($\rightarrow 300$ $^\circ\text{K}$).

Se tienen diferentes gráficas ya que Θ_D es diferente para cada uno, el calor específico para $r_s = 0.8$ es mucho menor que para $r_s = 1.0$.

Se simuló la temperatura de Debye en este caso como:

$$\Theta_D = \frac{h \nu_{\max}}{k_B}$$

con:

h = constante de Planck

k_B = constante de Boltzmann

ν_{\max} = frecuencia máxima

El comportamiento del Hidrógeno metálico a temperaturas altas se da en la figura #6 ($r_s = 1.0$) y figura #7 ($r_s = 0.8$).

De la tabla 2 se tiene que Θ_D para el Hidrógeno es un valor muy grande comparado con los de Aluminio y Litio.

Se tiene que el orden de magnitud para el Aluminio y Litio es igual.

En la figura 8 podemos apreciar los valores obtenidos para Al con respecto a otra curva obtenida de valores experimentales [20] con una diferencia porcentual del 3%, además se comparó con respecto al modelo de Debye [19] (7% diferencia porcentual). En la figura 9 se dan los valores para el Li, los cuales los comparamos con una curva de datos experimentales [21] (4% de diferencia porcentual) y con el modelo de Debye (26% de diferencia porcentual).

El radio r_s está definida como el radio de la esfera cuyo volumen es igual al volumen por electrón de conducción relacionado por la fórmula:

$$\rho = V = \frac{4\pi r_s^3}{3}$$

donde ρ es la densidad, V es el volumen de la muestra y N es el número de electrones; además por medio de la ecuación de estado correspondiente se puede sacar la relación entre los cambios de volumen con la presión aplicada.

La figura 10 nos muestra la variación de la presión para el Hidrógeno (temperaturas altas), observándose que al aumentar la presión disminuye el calor específico, lo cual físicamente es de esperarse.

Conclusiones

Utilizando el método de Gilat y Rubenheimer se calcularon las funciones de distribución de las frecuencias normales de vibración $g(\nu)$ (de un cristal), para tres elementos H (fcc) $r_s = 1.0$ y $r_s = 0.8$ (figura 3); Al (fcc) (figura 4) y Li (bcc) (figura 5).

De las figuras 3 - 5, se observa que a bajas frecuencias se puede aproximar $g(\nu)$ por ν^2 como se predice en el modelo de Debye (ver tabla 3).

Se aprecia de la figura 10, que si variamos la presión (r_s) en el Hidrógeno se corre el espectro de la función de distribución a frecuencias mas altas y los picos se hacen más anchos, sin embargo el comportamiento general se conserva.

Calculamos luego una propiedad macroscópica, relacionada con $g(\nu)$, en nuestro caso el calor específico a volumen constante.

Se aprecia de las figuras 6 - 9, que la forma de las curvas para el calor específico son similares tanto para Aluminio como para Litio, no así para el Hidrógeno, esto es comprensible si tomamos en cuenta la temperatura de Debye (Θ_D), ya que ésta es muy parecida para Al y Li ver la tabla 2.

Al tomar en cuenta las diferencias porcentuales observamos que sólo al comparar los datos del Li con el modelo de Debye tenemos una diferencia grande (26%).

A partir de la figura 10 se observa que al aumentar la presión (para H) disminuye el calor específico.

Apéndice A

Teoría de Born - von Kármán

M. Born y Th. von Kármán desarrollaron otra teoría de calores específicos de los sólidos independiente de la de Debye , el punto esencial en que difieren ambas teorías es la manera de calcular las frecuencias de vibración de la malla. El método de Born - von Kármán supone que la relación de dispersión para todas las direcciones es la misma que para una cadena lineal con constantes de fuerza promediadas apropiadamente.

La manera de proceder de Born - von Kármán es la siguiente:

Consideraron una malla particular (con una sola partícula por celda) en la que las partículas interactúan armónicamente pero tomando en cuenta exclusivamente interacción hasta segundos vecinos más próximos. Introduciendo las constantes de proporcionalidad entre fuerzas y desplazamientos , se pueden escribir las ecuaciones de movimiento para el desplazamiento de una partícula cualquiera de la red cristalina. Después se proponen soluciones de las ecuaciones de movimiento que sean ondas planas de frecuencia ν y de vector de onda q . Al sustituir las soluciones en las ecuaciones se obtiene un sistema de ecuaciones homogéneas que tendrá solución (diferente de la trivial) únicamente si se cumple la condición de que se anule el determinante del sistema. Esta condición nos conduce a una relación entre la frecuencia ν y el número de onda $q = |q|$, en general podemos escribir:

$$\nu = \nu(q) \quad (101)$$

El siguiente paso es obtener la distribución de puntos en el espacio q , lo cual se logra fácilmente a partir del conocimiento de las condiciones periódicas a la frontera. Conociendo la función de distribución $g(q)$, podemos calcular la función de distribución de frecuencias $g(\nu)$, de la siguiente manera: $g(q)$ nos da el número de puntos en el espacio q por unidad de longitud de q .

Entonces $g(q) [q(\nu + d\nu) - q(\nu)]$ nos dará el número de puntos del espacio q comprendidos entre ν y $\nu + d\nu$.

El número de puntos en el espacio q es proporcional al número de vibraciones con frecuencia ν mediante un factor A que depende de la multiplicidad de la relación (1). Entonces:

$$A g(q) [q(\nu + d\nu) - q(\nu)] = g(\nu) d\nu \quad (102)$$

La cual es equivalente a (desarrollando en series):

$$g(\nu) = A g(q) dq/d\nu \quad (103)$$

El método de Born - von Kármán es aplicado a una malla cúbica simple con N celdas por lado y un átomo por celda, i.e. a un cristal

monotónico con N^3 celdas las soluciones a las ecuaciones de movimiento son:

$$\underline{u} = \underline{u}_0 e^{i(\underline{q} \cdot \underline{r} + 2\pi\nu t)} \quad (104)$$

Empleando las condiciones periódicas a la frontera las cuales son como imaginar el espacio lleno de cristales cúbicos idénticos a aquel con que estamos tratando; entonces, determinado átomo del cristal vibrará exactamente de la misma manera que su correspondiente átomo en los cubos vecinos.

∴ tenemos:

$$\begin{aligned} u(r) &= u(r + Na_i) \\ u(r) &= u(r + Na_j) \\ u(r) &= u(r + Na_k) \end{aligned} \quad (105)$$

a es la distancia interatómica

Las ecuaciones (105) son equivalentes a las siguientes como puede verse sustituyendo en (104).

$$k_x = \frac{2\pi}{Na} p \quad ; \quad k_y = \frac{2\pi}{Na} q \quad ; \quad k_z = \frac{2\pi}{Na} r$$

donde p, q y $r = 1, 2, \dots, N$

Entonces en el espacio q habrá $(Na / 2\pi)^3$ puntos por unidad de

volumen y si $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \Rightarrow (Na / 2\pi)^3 q^2 dq$ representará el número de puntos que hay, por unidad de ángulo sólido en el intervalo q y $q + dq$ y esto es la función de distribución de puntos en el espacio q

$$g(q) = (Na / 2\pi)^3 q^2 \quad (107)$$

Se pueden calcular si se conocen las condiciones frontera.

Si se sustituye la ecuación (104) en la ecuación de movimiento se obtienen tres tipos de soluciones conocidas como las tres ramas acústicas. Born y von Kármán no trataron directamente con su solución sino que hicieron una fuerte aproximación al postular la siguiente relación para cada una de las ramas acústicas:

$$\nu = \nu_0 \left| \operatorname{sen} \frac{qa}{2} \right| \quad (108)$$

donde ν_0 es un parámetro a determinar. Sustituyendo las ecs. (107) y (108) en (103) función de distribución se obtiene:

$$g(\nu) = \frac{72N^3}{(2\pi)^3} \frac{[\operatorname{ang} \operatorname{sen} \nu / \nu_0]^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (109)$$

Los resultados del modelo de Born - von Kármán son muy inferiores a los de Debye, esto se debe a la aproximación tan drástica que se hace en la ecuación (108), la cual no solo no es válida para cada una de las ramas acústicas, sino que además difiere para cada una de ellas. [15]

Apéndice B

Teoría de perturbaciones

Los niveles de energía y las funciones propias de \underline{H} se aproximan mucho a las de \underline{H}_0 , si tenemos correcciones pequeñas (debidas a perturbaciones):

$$\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{\Delta} \quad (110)$$

$\underline{\Delta}$ es el potencial perturbativo

La ecuación a resolver es:

$$\underline{H} \Psi_J = (\underline{H}_0 + \underline{\Delta}) \Psi_J = E_J \Psi_J \quad (111)$$

Si suponemos que estamos en el problema estacionario no perturbado la solución es conocida y es:

$$\underline{H}_0 \Psi_J = \Lambda_{JJ}^0 \Psi_J \quad (112)$$

Λ_{JJ}^0 son los valores propios del hamiltoniano \underline{H}_0 .

Suponemos que la función de onda del estado perturbado n difiere poco de la función de onda del estado m no - perturbado por lo que podemos escribir:

$$\Psi_J = \Psi_J + \xi_J \quad (113)$$

ξ_j es la modificación de la función de onda debida a la perturbación.

Donde Ψ_j es un conjunto completo, por lo cual podemos usar estas funciones para desarrollar la función desconocida ξ_j .

$$\Psi_j = \Psi_j + \sum_l C_{jl} \Psi_l \quad (114)$$

sustituyendo la ecuación (114) en la ecuación (111) obtenemos:

$$H_0 (\Psi_j + \sum_l C_{jl} \Psi_l) = \Lambda_{jj}^{(0)} (\Psi_j + \sum_l C_{jl} \Psi_l) \quad (115)$$

además:

$$E_j = \Lambda_{jj}^{(0)} + \delta E_j \quad (116)$$

sustituyendo la ecs. (112) y (116) en la ec. (115) obtenemos:

$$\sum_l C_{jl} \Lambda_{ll}^{(0)} \Psi_l + \Delta \Psi_j + \sum_l C_{jl} \Delta \Psi_l =$$

tenemos:

$$= \sum_l C_{jl} \Lambda_{jj}^{(0)} + \delta E_j \Psi_j + \delta E_j \sum_l C_{jl} \Psi_l \quad (117)$$

recordar $\Lambda_{jj}^{(0)} = E_j^{(0)}$.

$$\Delta_{jl}^{\alpha} = \langle j | \underline{\Delta} | l \rangle \quad (118)$$

$$\sum_l \Delta_{ll} C_{jl} + \Delta_{lj} - (\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)} + \delta E_j) C_{jl} = \delta E_j \delta_{jl} \quad (119)$$

j denota el estado que estamos estudiando y l cualquier valor posible.

La ecuación (119) representa un sistema (generalmente infinito) de ecuaciones algebraicas para las cuales C_{ll} ecuación (114) del desarrollo de la función de onda y para las correcciones δE_l . Aunque en general no es posible resolver exactamente este sistema (ecuaciones no lineales)

Tomando $l=j$ por la ecuación (119) queda:

$$\sum_l \Delta_{jl} C_{jl} + \Delta_{jj} - \delta E_j C_{jj} = \delta E_j \quad (120)$$

Extraemos de la simetría el término $l = j$ y despejamos δE_j obteniéndose:

$$\delta E_j = \Delta_{jj} + \sum_{l \neq j} \frac{\Delta_{jl} C_{jl}}{1 + C_{jj}} \quad (121)$$

Esta expresión muestra los efectos de perturbación los cuales se manifiestan en la energía del sistema directamente por la modificación del hamiltoniano (término Δ_{jj}) e indirectamente a través de la modificación de la distribución de partículas (términos que contienen C_{jl}). El efecto directo es de primer orden, mientras que el efecto indirecto es al menos de segundo orden.

Tomando $l \neq j$ en la ec.(10) y los elementos δE_j con ayuda de la ec.(12) obtenemos:

$$\left(\Lambda_{jj}^0 - \Lambda_{ll}^0 + \Delta_{jj} - \Delta_{ll} + \frac{\sum_{l \neq j} \Delta_{jl} C_{jl}}{1 + C_{jj}} \right) C_{jl} = 0 \quad (122)$$

(con $j \neq l$)

Este sistema no lineal nos permite determinar los coeficientes C_{ll} para $j \neq l$. Para determinar C_{ll} exigimos que Ψ_j este normalizado a la unidad.

$$\langle \Psi_j / \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j + \sum_l C_{jl} \Psi_l / \Psi_j + \sum_l C_{jl} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= 1 + \sum_l C_{Jl} \delta_{Jl} + \sum_l C_{Jl}^* \delta_{Jl} + \sum_{l,l'} C_{Jl}^* C_{Jl'} \delta_{ll'} \\
&= 1 + C_{JJ} + C_{JJ}^* + \sum_l |C_{Jl}|^2 = 0 \quad (123)
\end{aligned}$$

o lo que es lo mismo:

$$|C_{JJ}|^2 + 2 \operatorname{Re} C_{JJ} + \sum_{l \neq J} |C_{Jl}|^2 = 1 \quad (124)$$

Conocidas C_{Jl} para $l \neq J$ esta ecuación determina la función

$$(\operatorname{Re} C_{JJ})^2 + 2 \operatorname{Re} C_{JJ} + (\operatorname{Im} C_{JJ})^2$$

no hay más condiciones que satisfacer, por lo que podemos fijar arbitrariamente el valor $\operatorname{Im} C_{JJ}$ (o lo tomamos como cero), escogemos C_{JJ} real entonces:

$$1 + C_{JJ} = \sqrt{1 - \sum_{l \neq J} |C_{Jl}|^2} \quad (125)$$

La solución negativa es inaceptable por hipótesis $|C_{JJ}|$ es pequeña comparada con la unidad $|C_{JJ}| < 1$.

Tomando las ecuaciones de la 121 - 125 determinamos C_{ll} .

Con las funciones de onda y con la ayuda de δE_l los valores propios de la energía quedan determinados.

Ai potencial $\Delta \Rightarrow \lambda \Delta$ en donde el parámetro λ (en los resultados finales $\lambda = 1$) nos sirve para conocer la pequeñez de un término; términos proporcionales a $\lambda\Delta$ son de primer orden, proporcionales a $(\lambda\Delta)^2$ de segundo orden y así sucesivamente.

Proponemos que tanto los coeficientes C_{jl} como las correcciones a la energía δE_j pueden descomponerse en la suma de contribuciones primero, segundo orden como sigue:

$$C_{jl} = \lambda C_{jl}^{(1)} + \lambda^2 C_{jl}^{(2)} + \lambda^3 C_{jl}^{(3)} + \dots \quad (126)$$

$$\delta E_j = \lambda \delta E_j^{(1)} + \lambda^2 \delta E_j^{(2)} + \lambda^3 \delta E_j^{(3)} + \dots$$

Los coeficientes λ^q nos sirven para conocer rápidamente el orden de pequeñez del término, eventualmente $\lambda = 1$ en estas expresiones.

Sustituimos la ecuación (126) en la (125):

$$1 + \lambda C_{jj} + \lambda^2 C_{jj} + \dots =$$

con un poco de álgebra queda:

$$= 1 - \frac{1}{2} \lambda^2 \sum_{l \neq j} |C_{lj}|^2 - \frac{1}{2} \lambda^2 \sum_{l \neq j} (C_{jl}^{(1)*} C_{jl}^{(2)} + C_{jl}^{(1)} C_{jl}^{(2)*}) + \dots \quad (127)$$

Igualando coeficientes de potencias iguales de λ :

$$C_{jj}^{(1)} = 0 \quad C_{jj}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{l \neq j} |C_{jl}^{(1)}|^2 \quad (128)$$

Estos resultados muestran que a primer orden de la teoría de perturbaciones, la corrección C_{ll} es nula, a segundo orden:

$$-\frac{1}{2} \sum_{J \neq l} |C_{Jl}^{(1)}|^2 \text{ etc.}$$

La exclusión del término $J = l$ en la sumatoria se denotará:

$$\sum_{l \neq J} \equiv \sum'_l$$

Para obtener las correcciones a la energía a los diferentes órdenes de aproximación sustituimos las ecs. (126) y (128) en (121) obteniendo:

$$\delta E_l = \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 \delta E_l^{(2)} + \dots$$

desarrollándola obtenemos:

$$\lambda \Delta_{JJ} + \lambda^2 \sum'_l C_{Jl}^{(1)} \Delta_{Jl} + \lambda^3 \sum'_l C_{Jl}^{(2)} \Delta_{Jl} + \lambda^4 \sum'_l (C_{Jl}^{(3)} - C_{Jl}^{(1)} C_{JJ}^{(2)}) \Delta_{Jl} +$$

$O(\lambda^5)$

(129)

Comparando coeficientes de las diferentes potencias de λ tenemos:

$$\delta E_J^{(1)} = \Delta_{JJ}^{(1)} = \langle J | \Delta | J \rangle \quad (130)$$

$$\delta E_J^{(2)} = \sum_{l \neq J} C_{Jl}^{(1)} \langle J | \Delta | l \rangle \quad (131)$$

Y así sucesivamente, para los órdenes superiores.

La ecuación (130) es indudablemente el resultado más importante de la teoría de perturbaciones, su corrección a la energía está dada por el valor esperado del hamiltoniano de perturbación.

Sustituimos las ecs. (126) y (131) en (122) lo que nos da:

$$\begin{aligned} & \lambda [\Delta_{lj} - (\Lambda_j^{(0)} - \Lambda_l^{(0)}) C_{jl}^{(1)}] + \lambda^2 [\sum_{i \neq l, j} C_{ji}^{(1)} \Delta_{il} - (\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}) C_{jl}^{(2)} - \\ & (\Delta_{jj} - \Delta_{ll}) C_{jl}^{(1)}] + \lambda^3 [\Delta_{lj} C_{jj}^{(2)} + \sum_{i \neq l, j} C_{ji}^{(2)} \Delta_{il} - (\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}) C_{jl}^{(3)} - \\ & (\Delta_{jj} - \Delta_{ll}) C_{jl}^{(2)} - \sum \Delta_{ji}^{(0)} C_{jl}^{(1)}] + \dots = 0 \quad (132) \end{aligned}$$

Se debe de satisfacer a todos los ordenes la teoría de perturbaciones, por lo que el coeficiente de potencia de las λ se anula por separado para cada potencia.

$$\begin{aligned} & \Delta_{lj} - (\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}) C_{jl} = 0 \\ & \sum_{i \neq j, l} \Delta_{il} C_{ji}^{(1)} - (\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}) C_{jl}^{(2)} - (\Delta_{jj} - \Delta_{ll}) C_{jl}^{(1)} = 0 \quad (133) \end{aligned}$$

Si $\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)} = 0$ l dada i; es decir, si el nivel j no es degenerado (o bien, si la diferencia anterior no es excesivamente pequeña i. e. si no existen parejas de niveles de energía muy cercanos) entonces:

$$C_{jl}^{(1)} = \frac{\Delta_{lj}}{\Lambda_{jj}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} \quad (134)$$

$$C_{Jl}^{(2)} = \frac{\sum_{l \neq J} \Delta_{ll} C_{Jl}^{(1)} - (\Delta_{JJ} - \Delta_{ll}) C_{Jl}^{(1)}}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}}$$

$$= \frac{1}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} \sum_{l \neq J} \left[\frac{\Delta_{ll} \Delta_{lj}}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} + \frac{(\Delta_{ll} - \Delta_{JJ}) \Delta_{lj}}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} \right]$$

Y así para las correcciones superiores. En general se llega a segundo orden.

La ecuación (133) es inconsistente si existe degeneración, puesto que entre estados degenerados debería cumplirse $\langle l / \Delta / j \rangle = 0$ para Δ arbitraria (no es cierto en general).

Las fórmulas (133) y (134) nos permiten calcular las funciones de onda hasta primero y segundo orden de la teoría de perturbaciones correctamente normalizadas.

Podemos sustituir (134) en (131) para obtener una fórmula explícita para las correcciones a la energía a segundo orden:

$$\delta E_J = \sum_l \Delta_{Jl} C_{Jl}^{(1)} = \sum_{l \neq J} \Delta_{Jl} \frac{\Delta_{lj}}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} = \sum_{l \neq J} \frac{\Delta_{lj}^2}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} \quad (136)$$

Tomando en cuenta que Δ es hermitiano.

$$\delta E_l = \sum_{J \neq l} \frac{|\Delta_{lJ}|^2}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}}$$

∴ De las ecuaciones (130) y (136) obtenemos:

$$\begin{aligned} \delta E_J^\alpha &= \delta E_J^{(1)} + \delta E_J^{(2)} + \dots \\ &= \Delta_{JJ} + \sum_{l \neq J} \frac{\Delta_{lJ}^{1\alpha}}{\Lambda_{JJ}^{(0)} - \Lambda_{ll}^{(0)}} \quad [16] \end{aligned}$$

Apendice C

Secciones rectas y ZB para fcc y bcc

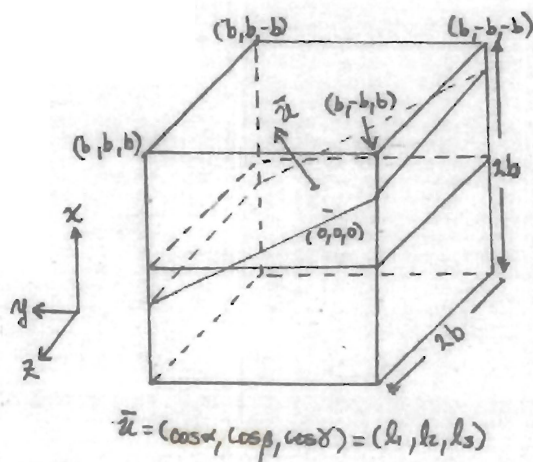
Dividimos como dijimos anteriormente al cubo en dos y sólo tomamos una de las mitades (ya que es similar para la otra) como se muestra en la figura inferior.

Las distancias (w) se toman desde el plano que pasa por el centro (con vector normal $\underline{u} = (l_1, l_2, l_3)$) a cada una de las cuatro esquinas los cosenos directores los denotamos:

$$l_1 = \cos \alpha, \quad l_2 = \cos \beta, \quad l_3 = \cos \gamma$$

ademas $l_1 \geq l_2 \geq l_3 \geq 0$.

Para calcular las distancias se toma el producto punto del vector con coordenadas (x, y, z) que localiza a la esquina con el vector \underline{u} :



∴ la distancia a cada una de las esquinas es:

$$w_1 = (b, b, b) \cdot (l_1, l_2, l_3) = b(l_1 + l_2 + l_3)$$

$$w_4 = (b, -b, b) \cdot (l_1, l_2, l_3) = b(l_1 - l_2 + l_3)$$

$$w_3 = (b, -b, -b) \cdot (l_1, l_2, l_3) = b(l_1 - l_2 - l_3) \Rightarrow w_3 = b|l_1 - l_2 - l_3|$$

$$w_4 = (b, b, -b) \cdot (l_1, l_2, l_3) = b(l_1 + l_2 - l_3)$$

w_3 es valor absoluto ya que es una distancia y no puede ser negativa.

Para obtener las secciones rectas utilizamos la ecuación del plano con normal $\underline{u} = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$ que está a una distancia w del origen, la ecuación es:

$$x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma = w$$

Además la proyección S_p del área S que hace un ángulo α con el eje x , sobre el plano "yz" es:

$$S_p = S \cos \alpha = S l_1 ; l_1 = \cos \alpha$$

Para obtener el área del polígono convexo de vértices sucesivos $P_1 (y_1, z_1)$, $P_2 (y_2, z_2)$, \dots , $P_n (y_n, z_n)$ está dado por [27]:

$$\left| \begin{array}{cc} y_1 & y_2 \\ z_1 & z_2 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} y_2 & y_3 \\ z_2 & z_3 \end{array} \right| + \dots + \left| \begin{array}{cc} y_{n-1} & y_n \\ z_{n-1} & z_n \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} y_n & y_1 \\ z_n & z_1 \end{array} \right|$$

Las secciones rectas se pueden calcular al ir barriendo un plano sobre la mitad del cubo las secciones que se forman son las siguientes:

En la figura 15 se tiene un paralelogramo (además se muestran las coordenadas de los puntos donde corta el plano). La sección recta se obtiene:

$$S_p = \frac{1}{2} \left| \begin{vmatrix} -b & -b \\ b & -b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -b & b \\ -b & -b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & b \\ -b & b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & -b \\ b & b \end{vmatrix} \right|$$

$$S_p = \frac{8b^2}{2}$$

$$\therefore S_p = 4b^2$$

$$S = \frac{S_p}{l_1} = \frac{4b^2}{l_1}$$

En la figura 16 tenemos un hexagono, el cálculo de la sección recta se da a continuación:

$$S_p = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -b & -b \\ b & \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_3} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -b & \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_2} \\ \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_3} & -b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_2} & b \\ -b & -b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & b \\ -b & \frac{w + b l_1 - b l_2}{l_3} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & \frac{w + b l_1 - b l_2}{l_2} \\ \frac{w + b l_1 - b l_2}{l_3} & b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{w + b l_1 - b l_2}{l_2} & -b \\ b & b \end{vmatrix}$$

Haciendo algo de álgebra obtenemos:

$$S_p = \left| 2b^2 (l_1 l_2 + l_1 l_3 + l_2 l_3) - (w^2 + b^2) \right| (4l_2 l_3)^{-1}$$

Al seguir barriendo el plano obtenemos un pentágono (figura 17) y el cálculo de la sección recta:

$$S_p = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -b & -b \\ b & \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -b & \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_2} \\ \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_2} & -b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{w - b l_1 + b l_2}{l_2} & b \\ -b & -b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & b \\ -b & b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b & -b \\ b & b \end{vmatrix} =$$

$$\therefore S_p = \left[(l_1 l_2 l_3)^{-1} \left[2b^2 (3 l_2 l_3 + l_1 l_2 + l_3 l_1) - b w (-l_1 + l_2 + l_3) - \frac{1}{2} (w^2 + b^2) \right] \right]$$

Con un poco de álgebra obtenemos:

$$S = \frac{S_p}{l_1} = 2 (l_1 l_2 l_3)^{-1} [b^2 l_3 (l_1 + l_2) - b w l_3]$$

Después se tiene un triángulo ver figura 18

$$S_p = \frac{1}{2} \left| \begin{array}{cc|cc} w - b l_1 - b l_3 & b & b & \\ b & \frac{w - b l_1 - b l_3}{l_3} & \frac{w - b l_1 - b l_3}{l_3} & b \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc|cc} b & & & \\ & w - b l_1 - b l_3 & & \\ b & & b & \end{array} \right| +$$

$$\therefore S_p = \frac{1}{2} \left| (l_2 l_3)^{-1} [b (l_1 + l_2 + l_3) - w]^2 \right|$$

entonces:

$$S = \frac{S_p}{l_1} = (2 l_1 l_2 l_3)^{-1} [b (l_1 + l_2 + l_3) - w]^2$$

Debido a la simetría en las redes cúbicas fcc y bcc, la distribución de frecuencias solo necesita conocer las frecuencias en las zonas irreducibles de la zona de Brillouin, además se puede calcular sólo $1/48$ de la zona de Brillouin (se puede demostrar por teoría de grupos).

Para el caso fcc su red recíproca es una bcc. La zona irreducible de su zona de Brillouin está definida por los cinco planos siguientes:

$$\frac{a q_x}{2\pi} = 1 ; q_z = 0 ; q_y = q_z$$

$$q_x = q_y ; (q_x + q_y + q_z) \frac{a}{2\pi} = 1.5$$

Para un cristal bcc su red recíproca es una fcc y la zona irreducible (también se puede calcular solo $1/48$ de la ZB) está definida por los siguientes cuatro planos:

$$q_z = 0 ; q_x = q_y ; q_y = q_z$$

$$\frac{a}{2\pi} (q_x + q_y) = 1$$

Ver figura 19. y Figura 20.

En el método de Gilat y Raubenheimer se dividió la zona irreducible en cubitos con centro q_c , en el cual se calcularon las frecuencias por diagonalización y las demás frecuencias para los otros puntos permitidos se obtuvieron por extrapolación.

A continuación se darán los pesos que se dieron dependiendo en que región de la zona irreducible se encontraban los cubitos al cubrir ésta:

Algunos de los cubitos no son bisectados por los planos de la zona irreducible (volumen a^3), otros contribuyen solo con $\frac{1}{2}$ de su volumen (volumen $a^3 / 2$); otros son divididos dos veces contribuyendo solo con $\frac{1}{5}$ (volumen $a^3 / 5$).

Cuando los cubitos contribuyen con la mitad de su volumen es cuando están en el plano $q_x = q_y$ o $q_y = q_z$. A lo largo de las intersecciones $q_x = q_y$; $q_y = q_z$ y en la intersección $q_x = q_y$ y $a/2\pi (q_x + q_y) = 1$ tenemos que los cubitos contribuyen con $\frac{1}{5}$ del volumen.

- Referencias -

- [1]. Mc. Kelvev . *Física del estado sólido y semiconductores* (1966)
pp. 13-23 Limusa
- [2]. *Ibid.*, p. 43
- [3]. *Ibid.*, pp. 27-30
- [4]. Cehlen, Pierre C. et. al. *Interatomic potentials simulation of lattice defects* (1972) p.270

Vásquez Fonseca ,Gerardo J .Obtención de espectros fonónicos a partir de primeros principios. *Tests de maestria UNAM* (1983)
p.30

Edwards , D.J.; Jarzynsky J.J. *Phys. C:Solid State Phys* v.5
(1972) p.1749

Vásquez Fonseca ,Gerardo J; Magaña Solis,Luis F. *J. Physique*
v. 46 (1985) p.2200

- [5]. Jones,William and March,Norman H.*Theoretical solid state physics* v 1 (1973) pp. 217-220 Wiley - Interscience.
- [6]. *Ibid.*, p.238
- [7]. Ghatak , A K;Kothari ,L.S.*Lattice dynamics* (1972) pp.94-95
Addtson - Wesley P. C.
- [8]. *Ibid.*, pp.153-154
- [9]. Jones, William; March,Norman H.*Theoretical solid state physics*
v 1:Perfect lattices in equilibrium (1973) pp.238-240 Wiley -
Interscience
- [10]. Carbotte,J.P. .Dynes,R.C. and Trofimenkoff,P.N.
Canadian Journal of Physics v.47 (1969) p.1107

- [11]. Gilat, G and Rubenheimer L.J. *Physical Review* v.144 N° 2 (1966) pp.390-395
- [12]. Gilat, G and Karn, Z. *High-Resolution method for calculating spectra of solids.* v.22 N° 14 (1969) pp.715-717
- [13]. Ghatak A K; Kothari, L.S. *Lattice dynamics* (1972) pp.132-144. Addison - Wesley.
- [14]. Elliot, R.J; Gibson A.F. *An Introduction to solid state physics and its applications* (1974) pp.43,76-77 John Wiley & Sons Inc.
- [15]. Zepeda Gorostiza, Adan. *Teoría de los calores específicos de los sólidos Tesis de licenciatura UNAM.* (1966) cap. V.
- [16]. De la Peña, Luis. *Introducción a la mecánica cuántica* (1979) pp 405-419 C· E· C· S· A·
- [17]. Ashcroft, Neil W; Mermin, N David. *Solid state* (1976) p.461 Cornell University Saunders College Philadelphia.
- [18]. Mandl, Física estadística. *A compendium of the properties of materials at low temperature. Part II: Properties of solids* wadd technical report (1960) pp.60-56,202.
- [19]. Ashcroft, Neil W., Mermin N David. *Solid state physics* (1976) p461 Cornell University Saunders College Philadelphia.
- [20] Glauque W F., J Meads P.F. (1941). *JAM.Chem.Soc.* v.63 p.1897 Howling Mendoza y Zimmermann (1955) *Proc. Roy. Soc.(London)* a229 p.86
- [21]. Martin D.L. *Proc.Roy.Soc.(London)* (1960) A254 p.444
- [22]. Sharma, P. K. y Singh N. *Physica* (1972) v.59 p109.

- [23]. L. F. Magaña. *Phys. Lett.* 80A, p 193, (1980).
- [24]. L. F. Magaña , M. D. Whitmore , J. P. Carbotte. *Can. J. Phys.* 60, 424 , (1982).
- [25]. L. F. Magaña , G. J. Vázquez , comunicacion personal , por publicarse.
- [26]. G. J. Vazquez , L. F. Magaña , comunicacion personal , por publicarse.

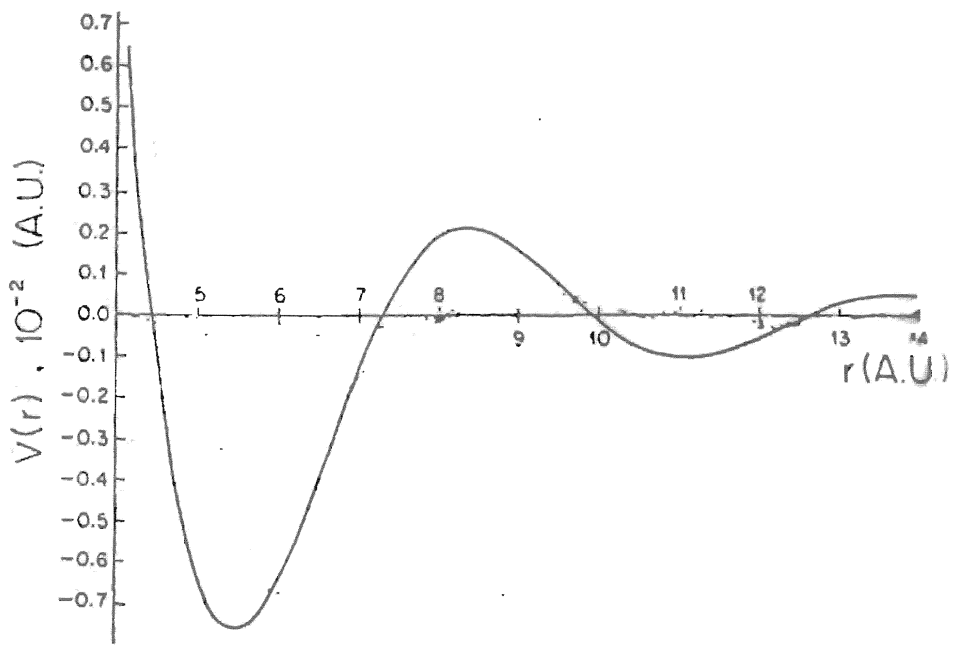


Fig. 2. — *Potencial interiónico calculado para Litio*

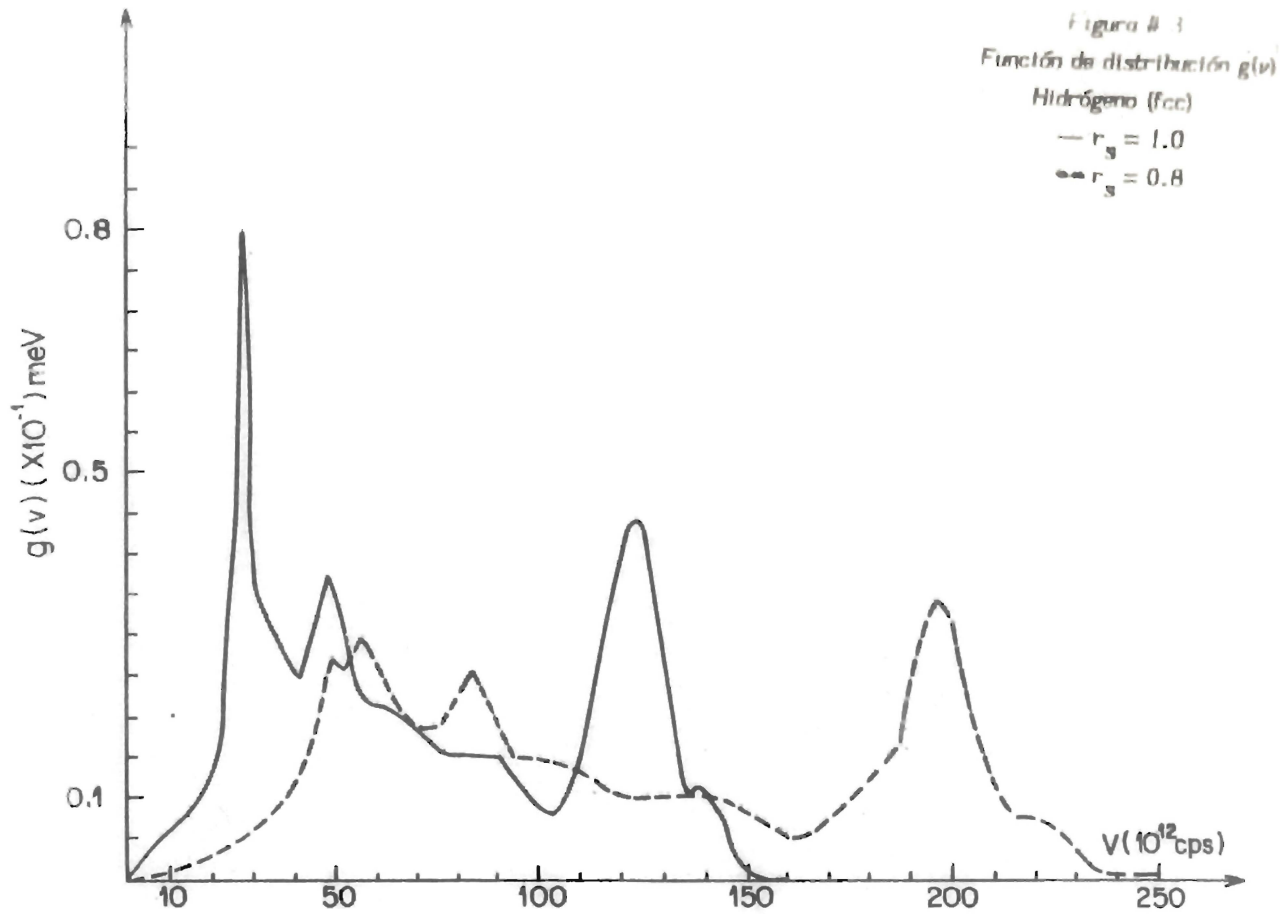


Figura # 4
Función de distribución $g(\nu)$
Aluminio (fcc)

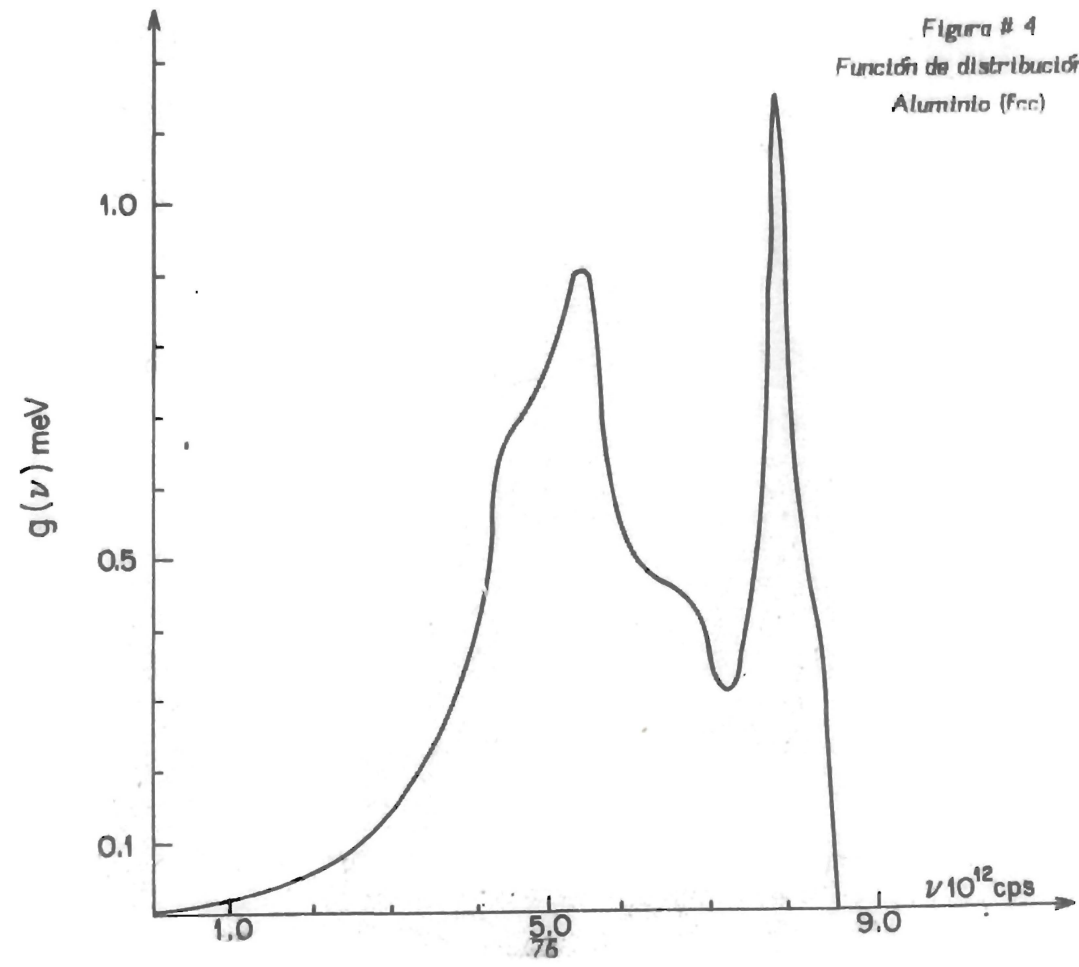


Figura # 5
Función de distribución
Litio (bcc)

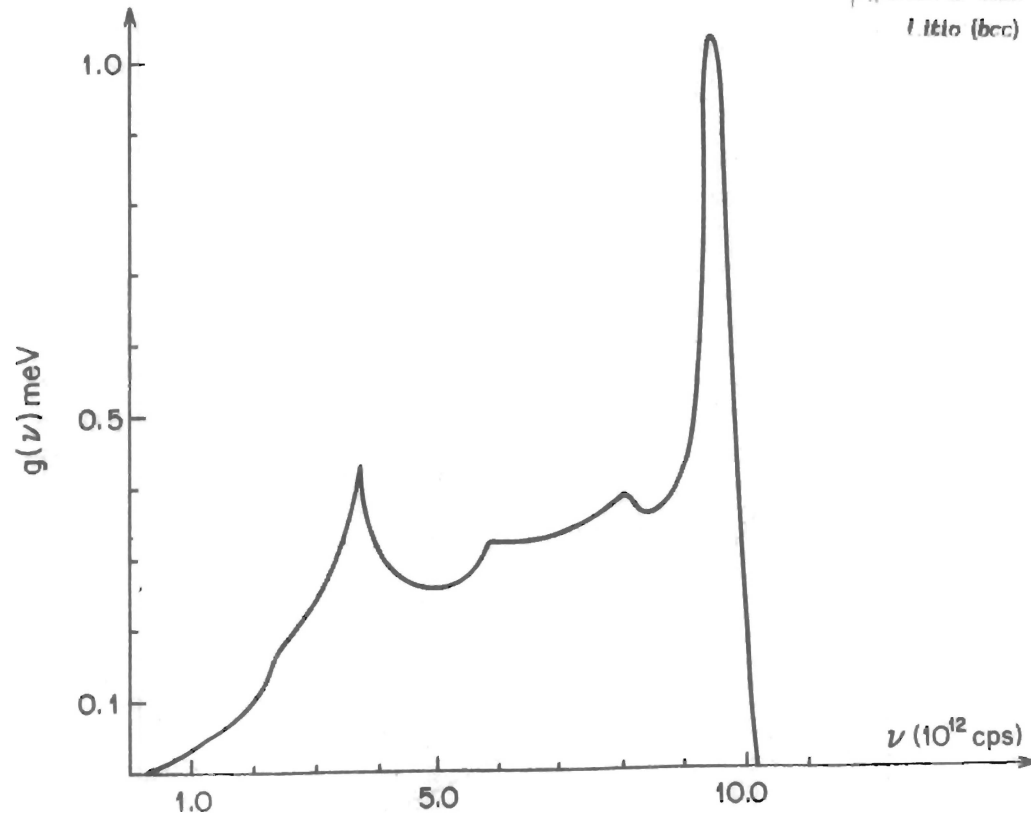
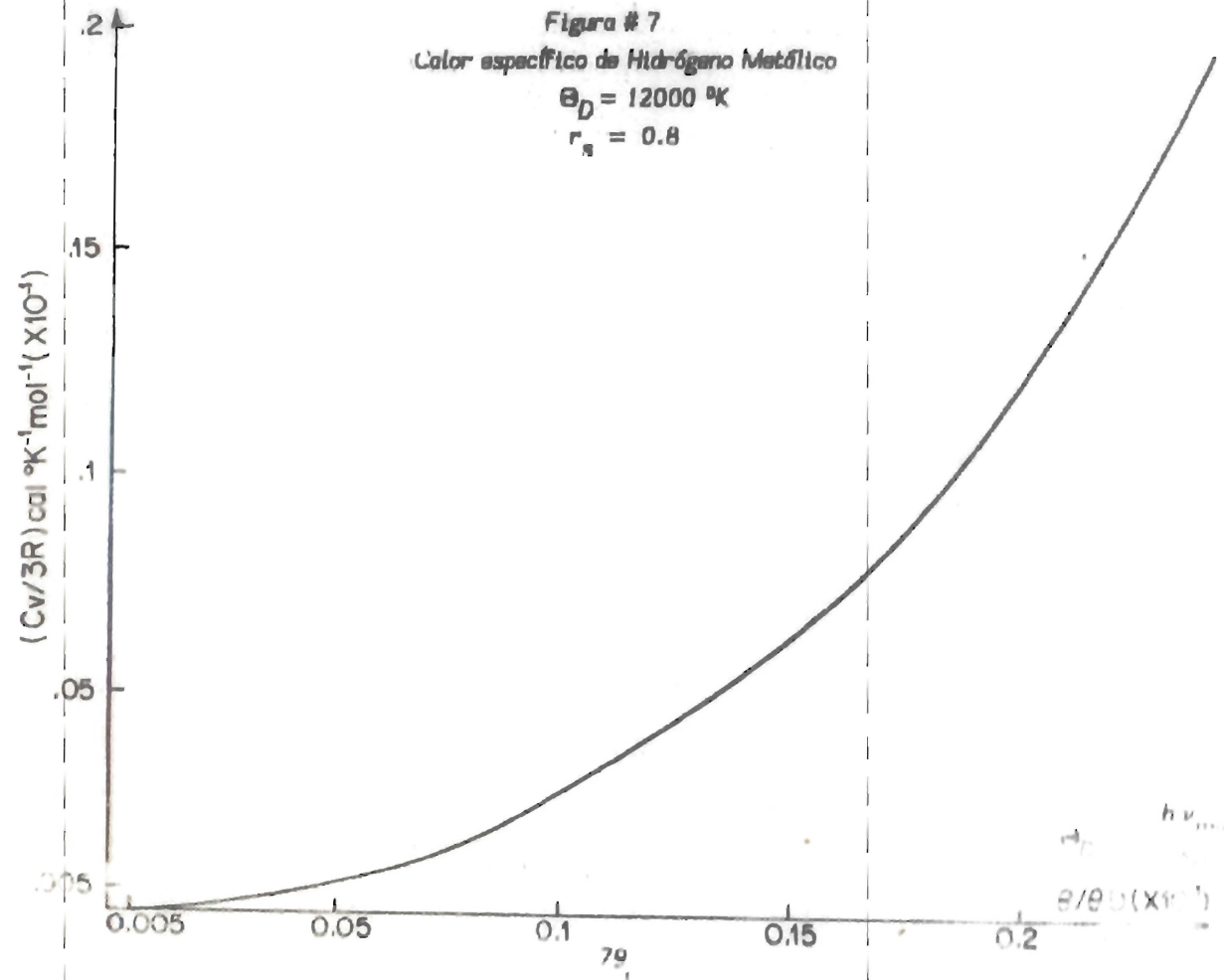


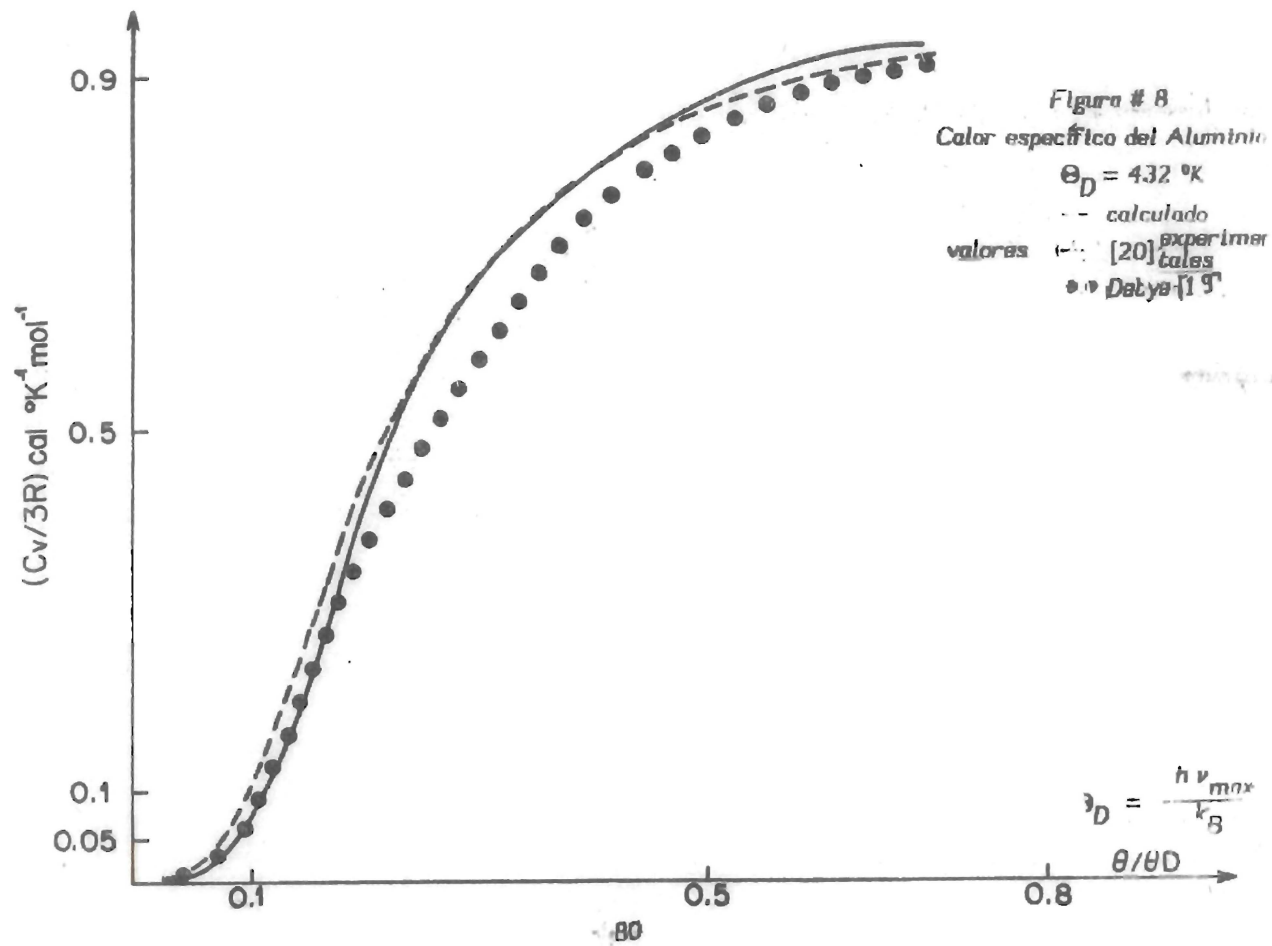
Figura # 7

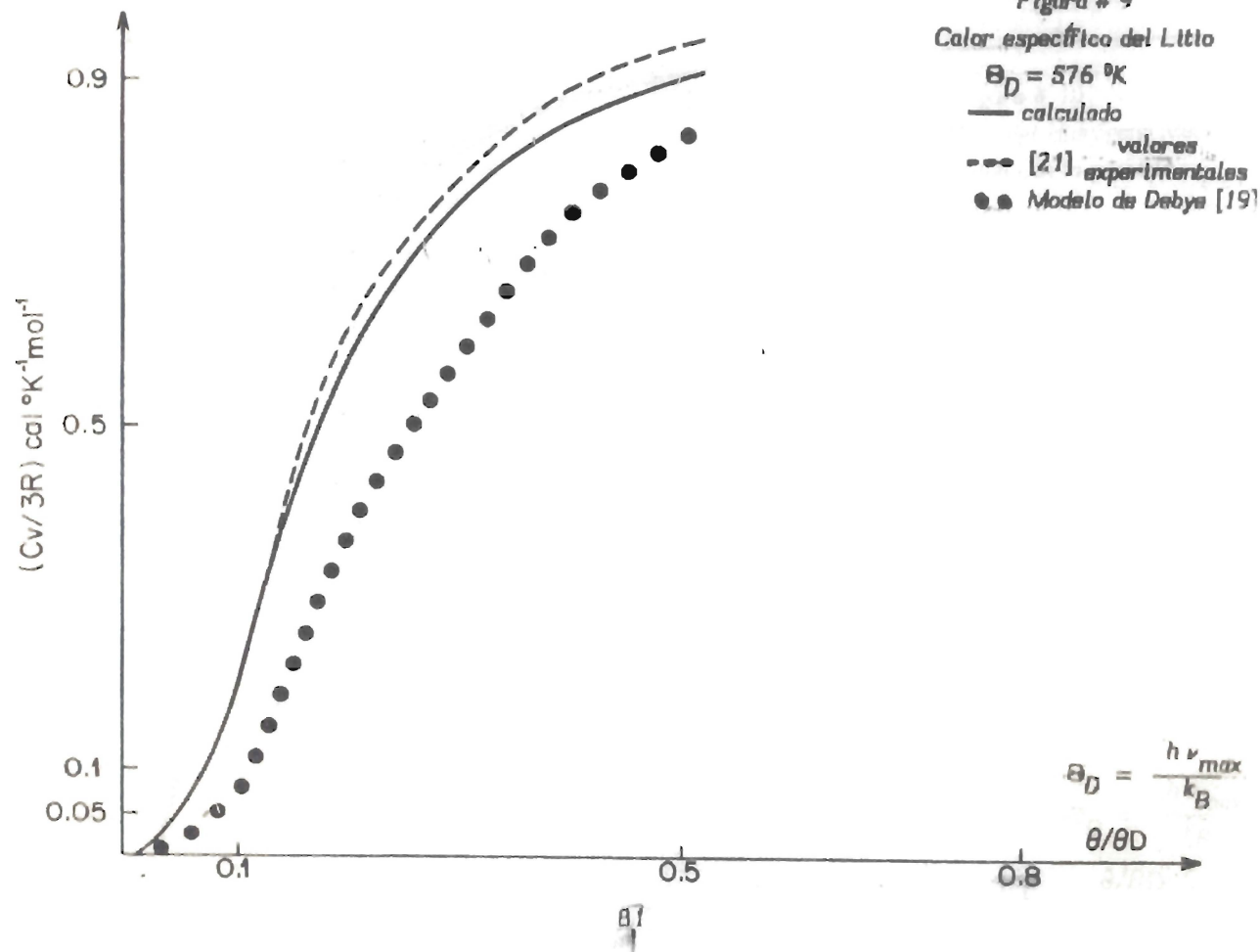
Calor específico de Hidrógeno Metálico

$$\Theta_D = 12000 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$r_s = 0.8$$







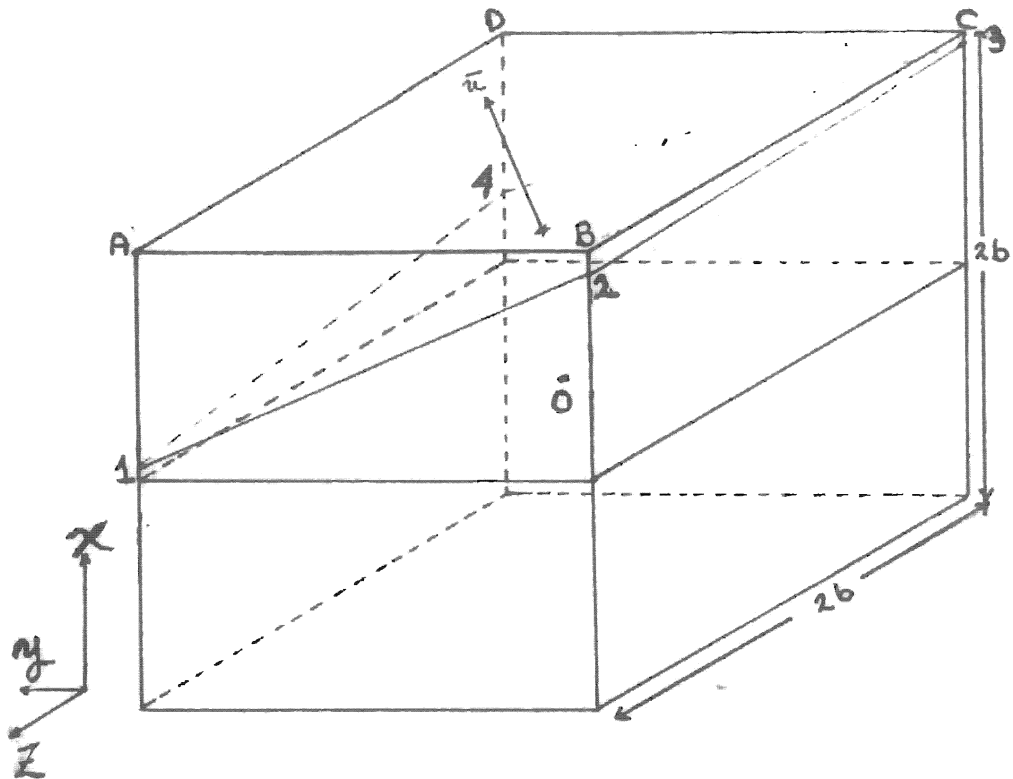


Figura 15

$$A = (b, b, b)$$

$$B = (b, -b, b)$$

$$C = (b, -b, -b)$$

$$D = (b, b, -b)$$

$$O = (0, 0, 0)$$

$$1. \left(\frac{\omega - bl_2 - bl_3}{l_1}, b, b \right)$$

$$2. \left(\frac{\omega + bl_2 - bl_3}{l_1}, -b, b \right)$$

$$3. \left(\frac{\omega + bl_2 + bl_3}{l_1}, -b, -b \right)$$

$$4. \left(\frac{\omega - bl_2 + bl_3}{l_1}, b, -b \right)$$

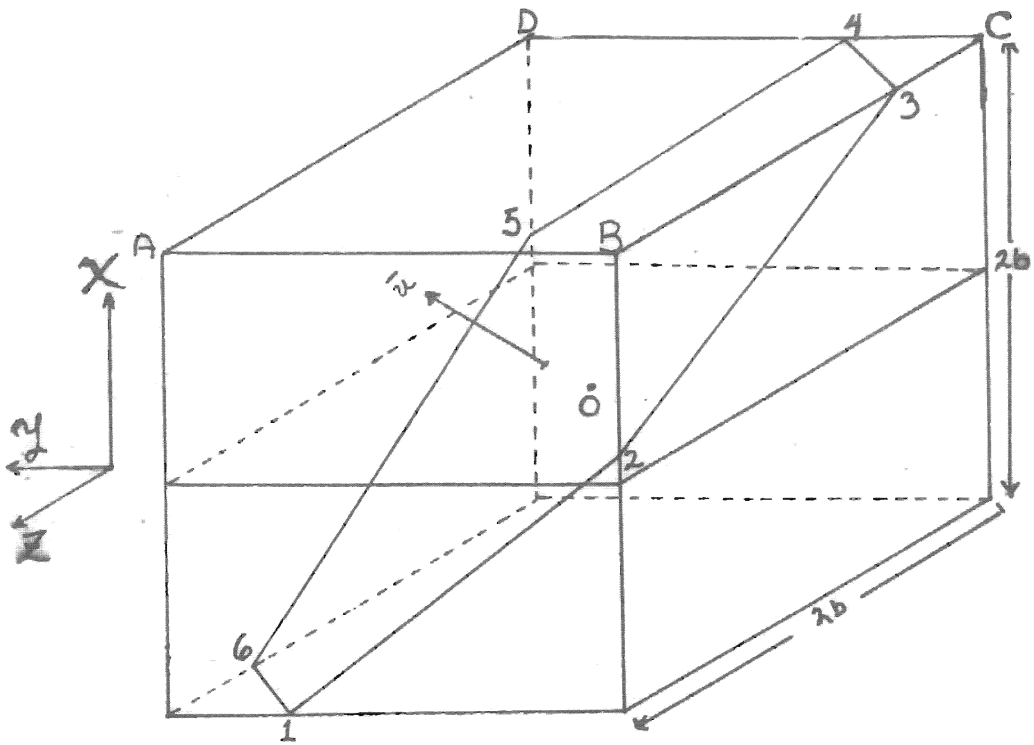


Figura 16

$$A = (b, b, b)$$

$$B = (b, -b, b)$$

$$C = (b, -b, -b)$$

$$D = (b, b, -b)$$

$$O = (0, 0, 0)$$

$$1. \left(-b, \frac{\omega + bl_1 - bl_3}{l_2}, b \right)$$

$$2. \left(\frac{\omega + bl_2 - bl_3}{l_1}, -b, b \right)$$

$$3. \left(b, -b, \frac{\omega - bl_1 + bl_2}{l_3} \right)$$

$$4. \left(b, \frac{\omega - bl_1 + bl_3}{l_2}, -b \right)$$

$$5. \left(\frac{\omega - bl_2 + bl_3}{l_1}, b, -b \right)$$

$$6. \left(-b, b, \frac{\omega + bl_1 - bl_2}{l_3} \right)$$

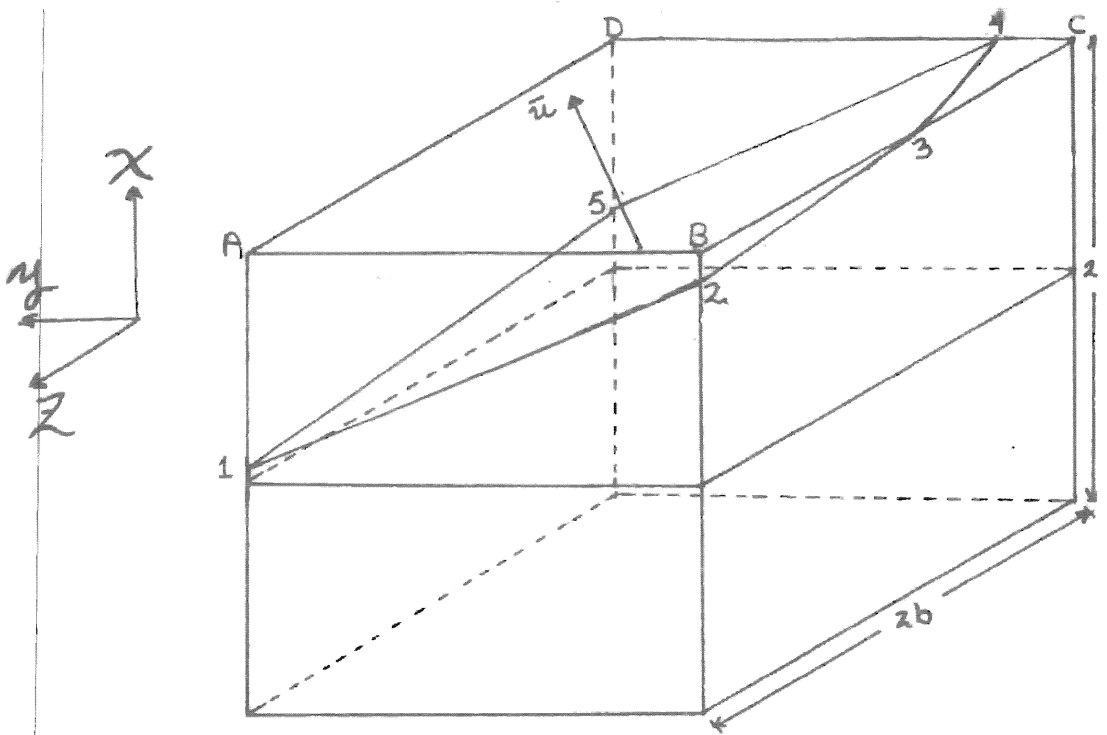


Figura 17

$$A = (b, b, b)$$

$$B = (b, -b, b)$$

$$C = (b, -b, -b)$$

$$D = (b, b, -b)$$

$$O = (0, 0, 0)$$

$$1. \left(\frac{\omega - bl_2 - bl_3}{l_1}, b, b \right)$$

$$2. \left(\frac{\omega + bl_2 - bl_3}{l_1}, -b, b \right)$$

$$3. \left(b, -b, \frac{\omega - bl_1 + bl_2}{l_3} \right)$$

$$4. \left(b, \frac{\omega - bl_1 + bl_3}{l_2}, -b \right)$$

$$5. \left(\frac{\omega - bl_2 + bl_3}{l_1}, b, -b \right)$$

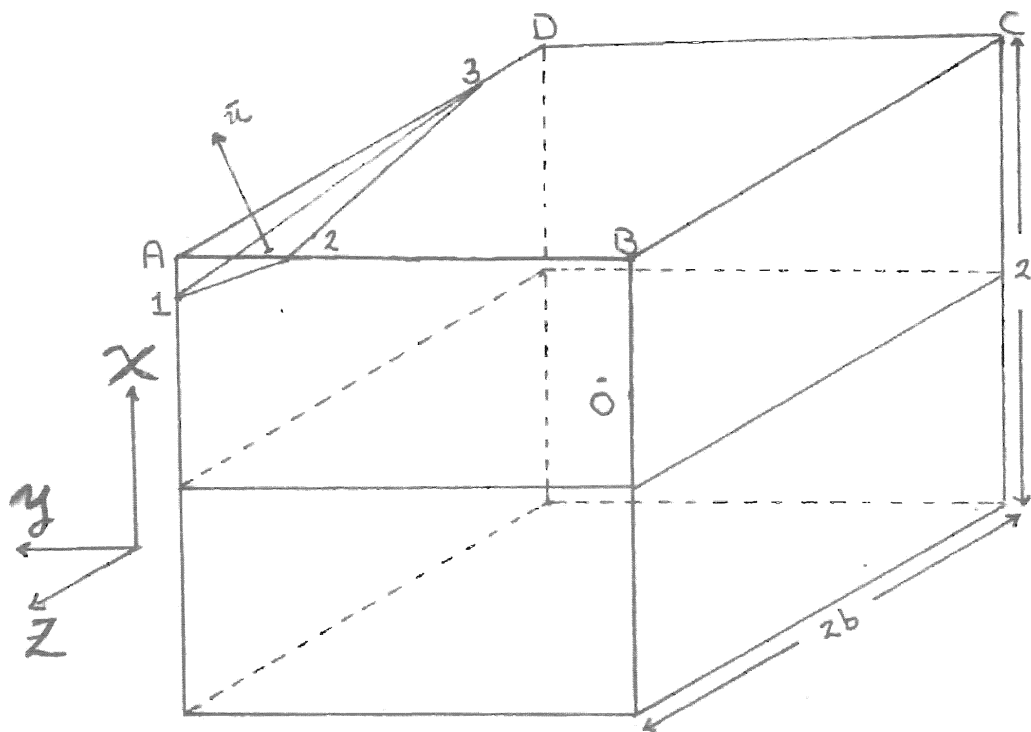


Figura 18

$$A = (b, b, b)$$

$$B = (b, -b, b)$$

$$C = (b, -b, -b)$$

$$D = (b, b, -b)$$

$$O = (0, 0, 0)$$

$$1. \left(\frac{\omega - bl_2 - bl_3}{l_1}, b, b \right)$$

$$2. \left(b, \frac{\omega - bl_1 - bl_3}{l_2}, b \right)$$

$$3. \left(b, b, \frac{\omega - bl_1 - bl_2}{l_3} \right)$$

FCC
Zona Irreducible ($\frac{1}{48}ZB$)

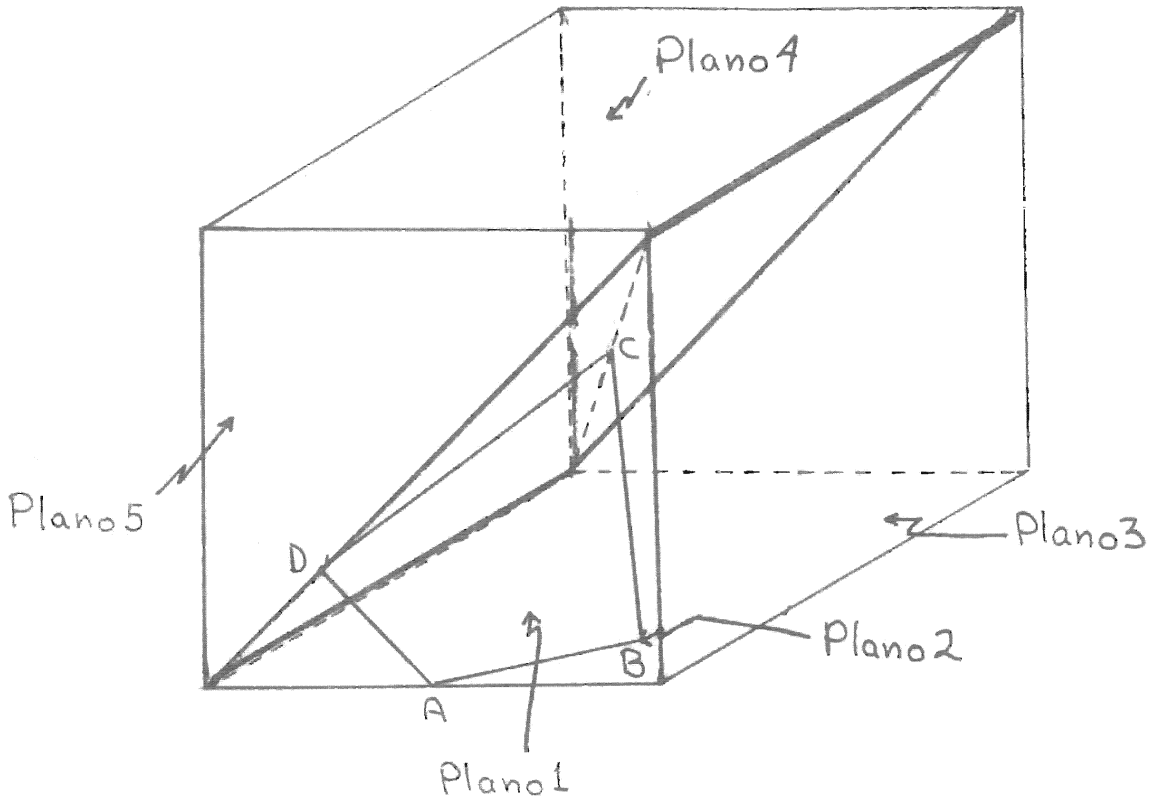


Figura 19

Plano 1 $(q_x + q_y + q_z) \frac{a}{2\pi} = 1.5$

Plano 2 $q_z = 0$

Plano 3 $q_y = q_z$

Plano 4 $q_x = q_y$

Plano 5 $\frac{aq_x}{2\pi} = 1$

$A = (1, 1/2, 0)$

$B = (3/4, 3/4, 0)$

$C = (1/2, 1/2, 1/2)$

$D = (1, 1/4, 1/4)$

BCC
Zona Irreducible ($1/48 ZB$)

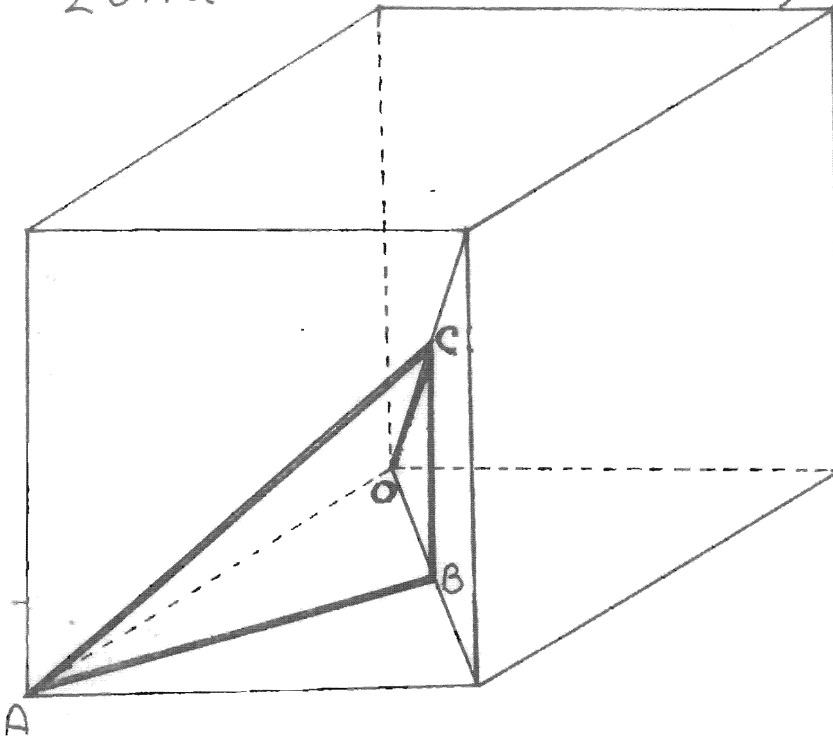


Figura 20

Plano OAB $q_z = 0$

Plano OBC $q_x = q_y$

Plano OAC $q_y = q_z$

Plano ABC $\frac{a}{2\pi}(q_x + q_y) = 1$

$A = (1, 0, 0)$

$B = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

$C = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

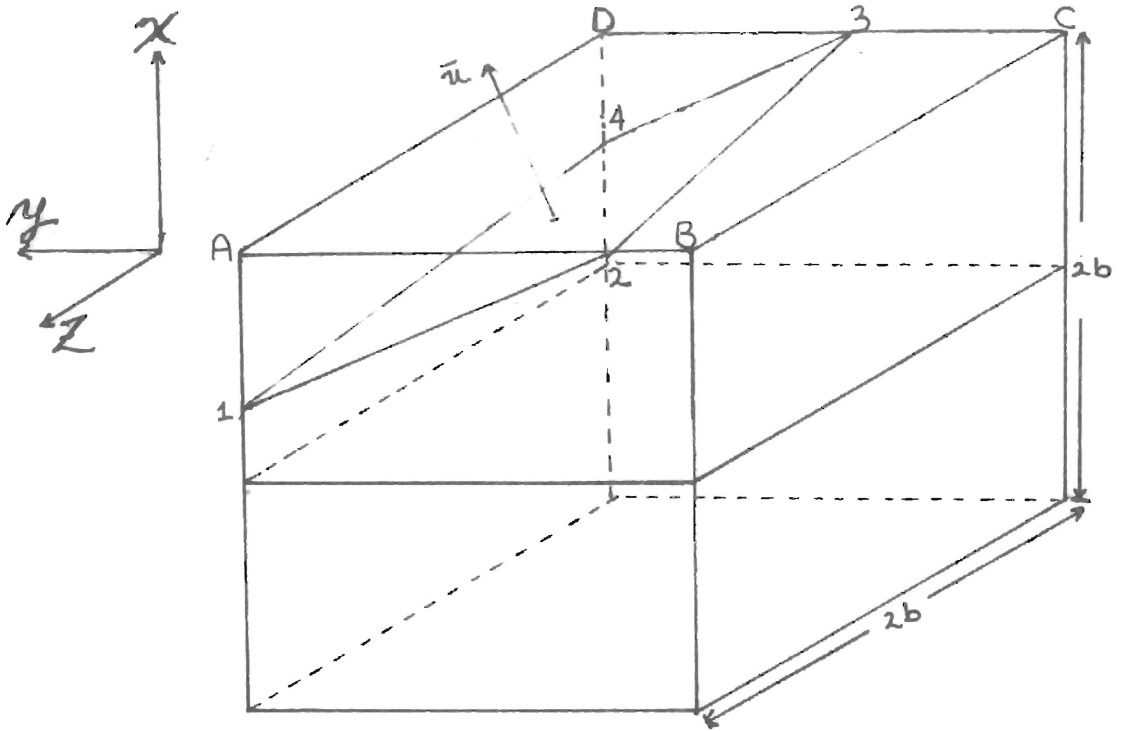


Figura 21

$$A = (b, b, b)$$

$$B = (b, -b, b)$$

$$C = (b, -b, -b)$$

$$D = (b, b, -b)$$

$$O = (0, 0, 0)$$

$$1. \left(\frac{\omega - bl_2 - bl_3}{l_1}, b, b \right)$$

$$2. \left(b, \frac{\omega - bl_1 - bl_3}{l_2}, b \right)$$

$$3. \left(b, \frac{\omega - bl_1 + bl_3}{l_2}, -b \right)$$

$$4. \left(\frac{\omega - bl_2 + bl_3}{l_1}, b, b \right)$$

Element	Atomic weight	C_p (cal/mole-deg)
Bismuth	209.0	6.22
Lead	207.2	6.43
Gold	197.0	6.10
Platinum	195.1	6.21
Tin (gray)	118.7	6.60
Silver	107.9	6.03
Zinc	65.4	6.14
Copper	63.6	5.92
Iron	55.9	6.14
Aluminum	27.0	5.83
Silicon	28.1	5.00
Boron	10.8	2.84
Carbon (graphite)	12.0	2.60
Carbon (diamond)	12.0	1.44

†From Gopal (1966).

Table 1

	elemento	Θ_D (°K)	Θ_D [17]
H	$r_s = 1.0$	7679	—
	$r_s = 0.8$	12000	—
Al	$r_s = 2.06$	432	394
Li	$r_s = 3.23$	576	400

Tabla 2

Tabla 3. Comparación del modelo de Debye $g(\nu) = c\nu^2$ con el obtenido del cálculo de $g(\nu)$ para el H ($r_s = 1.0$ y $r_s = 0.8$), Al y Li.

H $r_s = 1.0$

ν ($\times 10^{12}$)	modelo de Debye meV	gráfica meV
8	.02	.05
10	.03	.06
16	.08	.09
18	.11	.105
20	.138	.13
24	.2	.15
26	.23	.32

$\nu \leq 26 \times 10^{12}$ cps*

H $r_s = 0.8$

ν ($\times 10^{12}$)	modelo de Debye meV	gráfica meV
10	.006	.005
16	.012	.015
18	.02	.025
20	.025	.03
46	.013	.018
48	.014	.025
50	.015	.026

$\nu \leq 50 \times 10^{12}$ cps*

Al

ν ($\times 10^{12}$)	modelo de Debye meV	gráfica meV
0.9	.011	.01
1.35	.025	.025
1.8	.044	.045
2.25	.07	.07
2.7	.099	.1
3.15	.136	.155

$\nu \leq 3.15 \times 10^{12}$ cps*

Li

ν ($\times 10^{12}$)	modelo de Debye meV	gráfica meV
0.6	.009	.01
1.2	.038	.04
1.8	.087	.08
2.4	.15	.17
3.0	.24	.23
3.6	.35	.34

$\nu \leq 3.6 \times 10^{12}$ cps*

*Para un valor mayor de ν su diferencia porcentual (del modelo de Debye con respecto a los datos calculados) fue mayor del 1%.