

CAPÍTULO 5

Propiedades térmicas de los sólidos

5.1 Introducción

Muchas propiedades de los sólidos varían al intervenir el factor temperatura, así ocurre con la capacidad calorífica, la conductividad térmica o la dilatación, que son propiedades directamente relacionadas con las vibraciones atómicas del material.

En este capítulo, utilizando conceptos ya conocidos --como las relaciones de dispersión, la densidad de estados y la energía del conjunto de vibraciones del sólido--, se estudiará, en primer lugar, el problema de la capacidad calorífica de los cristales y su dependencia con la temperatura, utilizando para ello los modelos cuánticos de Einstein y de Debye. Se verá que, para un material no conductor, la contribución de las excitaciones reticulares (o fonónicas) domina el calor específico en un rango muy amplio de temperaturas. No sucede igual en los metales porque en ellos, la aportación electrónica es la dominante. (Por esta razón, el estudio de las propiedades térmicas de los metales se hará en otro capítulo, después de considerar las propiedades del sistema de electrones del cristal).

Analizada la capacidad calorífica de los sólidos no conductores, se prestará atención a su conductividad térmica. El estudio mostrará que es necesario considerar la existencia de vibraciones atómicas con amplitudes elevadas, lo que conlleva la consideración de una interacción entre fonones y asumir la existencia de *anarmonicidad* en el cristal. Hecho que se refleja matemáticamente en la expresión de la energía del sistema de iones, mediante términos cúbicos y de orden superior en los desplazamientos. Estos términos anarmónicos conducen, a su vez, a una idea muy interesante, la de la *conservación del momento cristalino*.

Los efectos no-lineales o anarmónicos, se necesitan en muchas otras circunstancias, por ejemplo, en casi todos los procesos en los que las vibraciones del cristal transmiten energía, incluida la fusión de los sólidos pero, también, cuando analizando propiedades ópticas de cristales polares en el infrarrojo, se requiere de la interacción entre la radiación electromagnética y las vibraciones del cristal, interacción que genera lo que se conoce como modos de *polaritón*; y en los problemas relacionados con el cambio de volumen que experimentan la mayoría de los materiales al calentarse, especialmente, los no conductores. (Estos fenómenos no se consideran en este curso).

El capítulo finaliza con una breve introducción a las técnicas experimentales más utilizadas en el estudio de las vibraciones reticulares.

5.2 Capacidad calorífica. Consideraciones termodinámicas

Comprender el comportamiento de un sólido al calentarse fue un reto para la teoría termodinámica durante el siglo XIX. Y, pese a los diversos modelos que se propusieron para explicar cómo un cuerpo invierte el calor que absorbe, el problema de la capacidad calorífica no se explicó satisfactoriamente hasta que no se incorporaron las hipótesis cuánticas de Planck en la descripción de las vibraciones reticulares.

La ley de Dulong y Petit del calor específico, establecida experimentalmente en 1819 y sustentada por la física clásica, mostraba cada vez más inconsistencias. De manera que cuando, en 1907, Albert Einstein propuso un modelo atómico y cuántico para el calor específico, no sólo solventó una parte de las dificultades del modelo al uso, sino que estableció una nueva forma de abordar los problemas de lo que hoy se conoce como física del estado sólido. Sin embargo, fue Peter Debye, en 1912, quien con su modelo de osciladores cuánticos desacoplados proporcionó una explicación más ajustada del calor específico de los dieléctricos. Pero, antes de abordar estos dos modelos, conviene recordar algunas nociones de termodinámica.

La primera ley termodinámica establece que el aumento de energía de un sistema, dU , es igual a la cantidad de calor absorbido por el mismo, dQ , menos el trabajo realizado, dW .

$$dU = dQ - dW$$

La energía interna, U , es una función del estado del sistema (T , V), pero la diferencia entre dos de sus valores es independiente del camino por el que se pasa de uno a otro. Esto no es así para Q y W .

En un proceso reversible infinitesimal el trabajo realizado se expresa por $dW = PdV$, y el calor absorbido por $dQ = TdS$, siendo S la entropía.

Si se denota por U la energía total del cristal, la capacidad calorífica a volumen constante se define por

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1)$$

y, a presión constante,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (2)$$

Las medidas se suelen realizar a presión constante, y C_p es la magnitud de interés experimental; sin embargo, desde el punto de vista teórico, donde generalmente se consideran distancias fijas entre los átomos, es C_v la magnitud interesante.

Es fácil ver, tras algo de manipulación matemática, que existe una relación entre ambas magnitudes

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.a)$$

o bien

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 TV}{K_T} \quad (3.b)$$

donde

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

es el coeficiente volumétrico de compresibilidad isotérmica del sólido (inversa del módulo de compresión, $1/K_T = B$); y

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

el coeficiente térmico de dilatación cúbica. V es un volumen de materia, como puede ser el volumen molar.

En un material¹ C_p y C_v se diferencian poco y, en general, se suele trabajar en los textos de física del sólido, sólo con C_v . La ecuación (3.b) permite relacionar ambas magnitudes.

La capacidad calorífica es una magnitud extensiva, es decir, es una cantidad proporcional al volumen de la muestra, por esa razón y dependiendo de las circunstancias, puede ser preferible introducir el calor específico por mol, gramo, unidad de volumen, etc.

Si se calcula la capacidad calorífica para los átomos de un mol, se obtiene la capacidad calorífica específica molar o calor específico molar del sólido, c , que se puede definir como la energía que hay que comunicar a un mol del material para elevar su temperatura en un grado Kelvin. Las unidades de los diversos calores específicos varían en función de su especificidad. Una unidad aún muy utilizada para el calor específico es la de $\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$, que en el sistema internacional equivale a $4.186 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. El calor específico molar se acostumbra a medir en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, y en el sistema internacional en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

5.3 Calor específico del sólido. Modelo clásico

Dulong y Petit establecieron, en 1819, a partir de resultados experimentales, que en los sólidos el calor específico molar, a temperaturas relativamente altas (cercanas a la ambiente y superiores), era independiente de la temperatura y tenía un valor constante próximo a

$$c_v \approx 3R \approx 5,96 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 25,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4)$$

¹ Para el cobre, a temperatura ambiente, $(C_p - C_v)/C_v \approx 10^{-2}$; en un gas este coeficiente es de 0,67.

Este hecho llevó a pensar que la capacidad calorífica por átomo era la misma para cualquier elemento. (R es la constante molar de los gases, y es el producto de la constante de Boltzmann, k_B , por el número de Avogadro, N_A).

En 1893, Richarz calculó el valor del calor específico de un sólido utilizando la mecánica estadística clásica y el principio de equipartición de la energía.

Para un gas monoatómico, se tiene una energía de $k_B T/2$ por grado de libertad; suponiendo a cada molécula tres grados de libertad de translación, la energía interna molar es $U = 3N_A k_B T/2$, puesto que N_A (el número de Avogadro) es el número de moléculas por mol. Es decir, el calor específico de un gas monoatómico es $3RT/2$.

Desde el punto de vista clásico, un sólido de N átomos se asemeja a un conjunto de N osciladores armónicos independientes, y cada oscilador lineal armónico tiene una energía cinética de valor $k_B T/2$. Pero como el átomo (oscilador armónico en tres dimensiones) tiene energía cinética y potencial, tendrá seis grados de libertad, por lo que la energía interna total de la red de átomos resulta

$$U = 3Nk_B T \quad (5)$$

con independencia de la distribución de frecuencias que se haya supuesto para los osciladores.

Como consecuencia, y teniendo en cuenta la ecuación (1), la capacidad calorífica del cristal, a volumen constante, es

$$C_V = 3Nk_B$$

de donde se deduce un valor para el calor específico molar de

$$c_V = 3R \approx 25,1 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

en completo acuerdo con la expresión (4) de Dulong-Petit.

La abundancia de medidas realizadas desde que se enunció la ley de Dulong y Petit confirmó el valor casi constante del calor específico molar en muchos sólidos, a temperatura ambiente y superiores, pero también puso en evidencia la gran discrepancia que existía a bajas temperaturas, en donde se observa que el calor específico decrece rápidamente con T para aproximarse, finalmente, al valor cero.

Otro problema se añadía a la ley de Dulong-Petit, cuando se aplicaba a un metal. En la física clásica el metal se supone formado por un conjunto de átomos vibrando, más los electrones libres. Apelando de nuevo al principio de equipartición de la energía, y teniendo en cuenta que los electrones libres tienen tres grados de libertad, la energía total del sistema metálico es

$$\begin{aligned} U &= E_{\text{átomos}} + E_{\text{electrones}} \\ &= 3N_A k_B T + 3N_e k_B T/2 \end{aligned} \quad (6)$$

Suponiendo el caso sencillo de un metal monovalente, en donde para un mol $N_e = N_A$, y $u = 9k_B N_A T/2$, el calor específico molar del metal resulta,

$$c_v = 9R/2 \quad (7)$$

valor bastante más elevado que el de Dulong y Petit. Esta discrepancia es la razón por la que, durante un tiempo, se supuso que los electrones no contribuían al calor específico del metal.

Nada en el modelo clásico permite explicar estas dos anomalías, y sólo la utilización de las ideas cuánticas permite lograr el acuerdo entre teoría y resultados experimentales.

Limitándose, por el momento, a considerar que las únicas excitaciones que contribuyen a la energía interna provienen de los modos reticulares (lo que conlleva el que los modelos son aplicables a los sólidos no conductores), se verá en los próximos apartados que tanto el modelo de Einstein y como el de Debye comparten el rasgo común de considerar al conjunto de N átomos como $3N$ osciladores armónicos cuánticos, y que sus diferencias residen, básicamente, en el espectro de frecuencias de vibración que proponen.

5.4 Modelo de Einstein del calor específico

En 1907, Albert Einstein propuso un modelo microscópico del calor específico basado en las hipótesis cuánticas de Planck (1900) de la radiación del cuerpo negro. El modelo asume que cada átomo del sólido vibra alrededor de su posición de equilibrio, con una frecuencia angular ω_E , en tres direcciones perpendiculares entre sí. Todos los átomos con la misma frecuencia pero todos independientes. El sólido de N átomos puntuales resulta entonces equivalente a $3N$ osciladores armónicos cuánticos unidimensionales e independientes.

Suponiendo la energía de cada oscilador cuantizada de acuerdo con Planck, un oscilador discreto de frecuencia $\nu = (\omega/2\pi)$ sólo puede tener estados con energía dada por

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_n \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

En cuanto a la probabilidad, p_n , de que el oscilador esté en el estado n , (es decir, la fracción de los N osciladores que tienen energía E_n), depende del factor de Boltzmann, $\exp(-E_n/k_B T)$, en la

forma,

$$p_n = \frac{g_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (9)$$

donde la degeneración del estado, en este caso, es la unidad, $g_n = 1$.

Para establecer la dependencia del calor específico con la temperatura se puede determinar la dependencia de la energía media de las vibraciones de cada átomo en una dirección, multiplicar este resultado por $3N$, y obtener así la energía térmica del sólido. Además,

por el momento, se puede prescindir del término con $n = 0$ y tomar el cero de energías en $\frac{1}{2} \hbar \omega$, con lo que la expresión (8) de la energía de un oscilador queda entonces, $E_n = n \hbar \omega_n$.

La energía media de cada oscilador en equilibrio térmico, obtenida a partir de (9),

vendrá dada por

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n / k_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n / k_B T)} \quad (10)$$

con la sumatoria extendida a todos los estados estacionarios, y donde el denominador es la función de partición, Z , de la mecánica estadística.

Evaluar esta expresión requiere una cierta manipulación matemática. Si se denota por $y = \exp(-\hbar \omega / k_B T)$, la sumatoria del denominador se expresa,

$$\sum_{n=0}^{\infty} y^n = 1 + y + y^2 + \dots = \frac{1}{(1-y)}$$

y la del numerador (omitiendo por el momento el factor multiplicador $\hbar \omega$) por

$$\sum_{n=0}^{\infty} n y^n = \frac{y}{(1-y)^2}$$

de donde

$$\frac{y/(1-y)^2}{1/(1-y)} = \frac{y}{1-y} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

que es la expresión de la distribución de Planck, y que coincide con la expresión (10) de la energía, salvo por el factor multiplicador $\hbar \omega$ del numerador. De manera que, recuperando el término en $n = 0$, se puede escribir la energía media de un oscilador cuántico, como

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} + \frac{\hbar \omega}{2} \quad (11)$$

El segundo término de la derecha de esta igualdad es la energía del punto cero, es decir, la energía que tiene el oscilador en el cero absoluto. Aunque es pequeña, en la actualidad se sabe que es suficiente como para mantener al helio líquido y, además, no se puede prescindir de ella debido al principio de incertidumbre.

Si se considera cada oscilador armónico como tridimensional e isótropo, la energía vibracional total del cristal de N átomos será $U = 3N\langle E \rangle$ ó bien

$$U = \frac{3N\hbar \omega_E}{\exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1} + 3N \frac{\hbar \omega_E}{2} \quad (12)$$

puesto que todos los átomos vibran a la misma frecuencia, ω_E .

La capacidad calorífica a volumen constante será

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3Nk_B F_E(\omega_E, T) \quad (13)$$

donde $F_E(\omega_E, T)$ es la *función de Einstein*

$$F_E(\omega_E, T) = \frac{\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} \quad (14)$$

En cuanto a la expresión del calor específico, de (13), se deduce que

$$c_v = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad (15)$$

siendo $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ la *temperatura característica de Einstein*.

La temperatura de Einstein, Θ_E , indica la temperatura por debajo de la cual el calor específico disminuye con rapidez, alejándose su comportamiento del modelo clásico. Su valor depende de cada material pero, para una gran mayoría de sólidos, es del orden de 10^2 K. No obstante, hay materiales, como el diamante, para los que alcanza un valor más elevado, $\Theta_E \approx 10^3$ K. Esto se debe a que Θ_E depende de la frecuencia de vibración. [Por ejemplo, en la sencilla teoría de vibraciones desarrollada en el capítulo anterior, $\omega_{\max} = (4\beta/M)^{1/2}$, de modo que resulta natural suponer que cuanto más rígido sea el cristal (más grande la ligadura entre átomos) y menor sea la masa atómica, más elevada será Θ_E]. En general, el valor de Θ_E se determina ajustando el modelo a los datos experimentales.

En la figura 1 se ha representado la función de Einstein, $F_E(x)$, siendo $x = \hbar \omega_E / k_B T$. La función se aproxima a la unidad para temperaturas elevadas y decrece exponencialmente para $T \ll \Theta_E$.

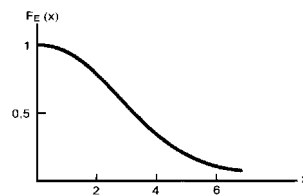


Figura 1. La función de Einstein.

Es interesante analizar el comportamiento del calor específico del modelo de Einstein, en dos casos límite de temperatura, dos situaciones en donde es sencillo de evaluar:

i) A temperaturas elevadas ($T \gg \Theta_E$), $\hbar\omega \ll k_B T$.

Desarrollando en serie el denominador de la ecuación (14) y teniendo en cuenta que, en la situación en consideración, $\exp(\hbar\omega/k_B T) \rightarrow 1 + \hbar\omega/k_B T$, se obtiene, $F_E \rightarrow 1$ y

$$C_V \approx 3Nk_B$$

que proporciona un valor para el calor específico molar de

$$c_v \approx 3R \approx 25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (16)$$

que coincide con la ley de Dulong-Petit.

ii) A temperaturas bajas ($T \ll \Theta_E$), $\hbar\omega \gg k_B T$,

Como $\exp(\hbar\omega/k_B T) \gg 1$ se puede despreciar la unidad en el denominador de la ecuación (14), obteniéndose,

$$c_v = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \quad (17)$$

Ahora el factor exponencial es el dominante, de modo que $c_v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, siguiendo la ley $\exp(-\Theta_E/T)$.

En la figura 2 se ha representado la forma que adopta el calor específico del diamante con el modelo de Einstein, en función de la temperatura. Se ve que tiende a un valor nulo a temperaturas bajas y al valor clásico para temperaturas elevadas.

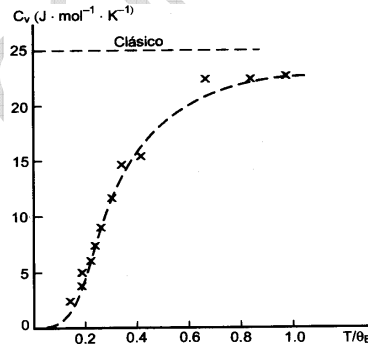


Figura 2. El calor específico del diamante en el modelo de Einstein, ajustados para $\Theta_E = 1320 \text{ K}$. Los valores experimentales se han representado por x.

Como se observa, el modelo de Einstein no tiene un ajuste perfecto. Falla a bajas temperaturas, prediciendo una disminución más rápida de lo que se encuentra en la práctica, puesto que en los dieléctricos el decrecimiento es con T^3 y no exponencialmente con $-\Theta_E/T$, pero la mejora con respecto al modelo clásico es notable.

Y es que en el cristal real siempre están presentes algunos modos acústicos —los de vector de onda pequeño— cuya energía es menor que la energía térmica, mientras que la energía del fonón de Einstein, $\hbar\omega_E$, es superior a la energía térmica $k_B T$, a bajas temperaturas. Esta incapacidad del modelo para incorporar los modos acústicos a baja temperatura es lo que ha limitado su uso a aquellas situaciones en las que sólo es importante el comportamiento de los modos ópticos.

Además de la dependencia incorrecta del calor específico con la temperatura, a bajas temperaturas, el modelo de Einstein tiene otro problema: el hecho de que Θ_E quede como parámetro ajustable que no se puede expresar en términos de otras constantes físicas.

Analizado desde un enfoque físico, es cierto que el modelo de Einstein es poco realista, porque sólo cabe esperar la misma frecuencia de vibración para todos los modos si todas las partículas del sólido vibraran de manera independiente, pero, en el sólido, los átomos están ligados entre sí.

5.5 El modelo de Debye del calor específico

Peter J. W. Debye abordó el problema de la dependencia con la temperatura del calor específico de los sólidos, considerando las ideas cuánticas del modelo de Einstein, pero suponiendo que los átomos no vibran de manera independiente con una única frecuencia, sino que forman un sistema de osciladores que pueden propagar ondas elásticas en un amplio rango de frecuencias. En su modelo, Debye equipara cada movimiento ondulatorio, o modo, a un oscilador armónico que vibra con una frecuencia angular, ω_k , perteneciente al espectro de frecuencias posibles para ese cristal, y asume que en el movimiento participan todos los átomos del sólido.

Así, el sólido monoatómico de N átomos, considerados como masas puntuales, representa un sistema de $3N$ grados de libertad que puede sustentar $3N$ modos normales de vibración con frecuencia distinta y una energía cuantizada.

El mismo tipo de cálculo realizado en el apartado anterior para el modelo de Einstein, proporciona una energía media para cada oscilador dada por [ecuación (11), omitiendo la energía del punto cero],

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (18)$$

Es decir, cada modo normal de vibración de frecuencia angular ω_k , a la temperatura T tiene una ocupación fonónica media dada por

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1}$$

Como cada oscilador vibra independientemente de los demás, la energía total de las vibraciones será la suma de la energía de los $3N$ osciladores del cristal.

En el caso más general de un sólido poliatómico, con r átomos en la base, que sustenta $3rN$ modos normales, la expresión de la energía vibracional del cristal adopta la forma

$$U = \sum_{s=1}^{3r} \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1} \quad (19)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los valores de $\mathbf{k}$ permitidos en la primera zona de Brillouin, y a cada rama del espectro.

Calcular esta sumatoria es complicado, y ahora no se puede recurrir al empleo de un valor promedio, como en la hipótesis simplificadora del modelo de Einstein. Pero, dado que el número total de modos es muy grande, la forma usual y más conveniente de tratar el problema es utilizar el concepto, ya introducido en el capítulo cuarto, de densidad de modos de frecuencia $g(\omega)$. Con este formalismo, la sumatoria de (19) se ve reemplazada por una integral, y la expresión de la energía interna del sólido adquiere la forma,

$$U_s = \int \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} g(\omega) d\omega \quad (20)$$

para cada rama de la relación de dispersión.

En general, la determinación de $g(\omega)$, la densidad de modos del sólido, no es sencilla porque la relación de dispersión suele adoptar una expresión complicada, o incluso no es bien conocida².

En su modelo, Debye obvia el carácter discreto del sólido y sugiere que se utilice, como relación de dispersión del cristal monoatómico, la relación de dispersión de un sólido *continuo* elástico e isótropo que sólo propaga modos acústicos, con vector de onda $\mathbf{k}$ y frecuencia ω , para el que la velocidad de fase, $v_f = \omega/k$, coincide con la velocidad del sonido, v_s , para todos los modos de vibración. La relación de dispersión (la misma para las tres ramas del espectro) es lineal, de la forma

$$\omega = v_f k = v_s k. \quad (21)$$

siendo v_s constante.

² En la actualidad, el uso de las computadoras facilita los cálculos y se emplean expresiones para la densidad de modos más elaboradas y ajustadas a lo observado.

Pero, pese a tomarlo como continuo, Debye sabía del carácter discreto del sólido, de manera que refleja este hecho asumiendo que existe una frecuencia límite de propagación, ω_D , denominada *frecuencia de Debye*, escogida de manera que el número total de modos del cristal sea el correcto.

En consecuencia, establece que para cada una de las tres ramas del sólido monoatómico de N átomos se verifica que

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = N \quad (22)$$

Pero, ahora, este $\omega_{\max}$, que debería corresponder al valor en la frontera de la primera zona de Brillouin, viene fijado al valor ω_D de normalización, es decir, que $\omega_{\max} = \omega_D$.

La densidad de modos por unidad de frecuencia se expresa³,

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

donde la segunda igualdad se obtiene de la dependencia lineal de ω con k [ecuación (21)]. Consecuencia de esta relación de dispersión es que las superficies de frecuencia constante son esferas, de manera que

$$\int dS = 4\pi k^2, \quad \text{y} \quad g(\omega) = \frac{V}{8\pi^3 v_s} 4\pi k^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad (23)$$

(Esta expresión se debe multiplicar por un factor tres para tener en cuenta los tres modos de propagación para cada $\mathbf{k}$).

Sustituyendo (23) en (22), considerando las tres ramas, e integrando,

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega_D^3}{v_s^3}$$

y de aquí

$$\omega_D = v_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (24)$$

frecuencia que depende únicamente de la velocidad del sonido en el sólido y del número de átomos por unidad de volumen.

³ La expresión general para la densidad de estados se dedujo en el tema cuatro.

El análisis anterior se podría haber realizado con más detalle considerando factores como, que el desplazamiento atómico pudiese ser longitudinal o transversal, que el sólido fuese anisótropo y que las ondas correspondientes se propagaran con velocidades diferentes.

5.5.1 La frecuencia y la temperatura de Debye

Antes de evaluar de la energía del cristal, conviene profundizar un poco más en el sentido físico de la frecuencia límite de Debye.

En una teoría más exacta, es la frontera de la primera zona de Brillouin la que limita el intervalo permitido del vector de onda. En la teoría de Debye, si se supone que los N vectores de onda permitidos de la primera zona de Brillouin están contenidos en una esfera de radio k_D , lo que equivale a decir que esta esfera ocupa el mismo volumen del espacio- $\mathbf{k}$ que ocuparía la verdadera zona de Brillouin, entonces, se puede escribir,

$$\frac{4\pi k_D^3/3}{(2\pi)^3/V} = N$$

siendo $(2\pi)^3/V$ el volumen del espacio- $\mathbf{k}$ asociado a cada $\mathbf{k}$. Bajo esta suposición, la ecuación (24) equivale a

$$\omega_D \approx v_s k_D \quad (25)$$

de manera que el fonón de frecuencia ω_D es un fonón en la frontera de la zona de Brillouin. Y, en muchas ocasiones, se utiliza la *energía de Debye*, $\hbar\omega_D$, como estimación de la máxima energía fonónica de un sólido.

No obstante, conviene aclarar que ω_D es la máxima frecuencia *en* el modelo de Debye, lo que no significa que no se encuentren frecuencias superiores a ésta en el espectro de un sólido, aunque los fonones de energía tan elevada son escasos, salvo a temperaturas muy altas.

Este límite a la frecuencia de los modos, que se ha impuesto de manera artificial para normalizar, se puede expresar también en términos de una *temperatura característica de Debye*, Θ_D , definida por

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (26)$$

con lo que

$$\omega_D = k_B \Theta_D / \hbar \quad (27)$$

El sentido físico de la temperatura de Debye, Θ_D , se puede apreciar notando que $\hbar\omega_D$ es el máximo cuanto de energía capaz de excitar una vibración en la red (porque ω_D se corresponde

con un fonón de la frontera de la zona de Brillouin) y, en consecuencia, Θ_D es una medida de la temperatura por encima de la cual todos los modos comienzan a estar excitados, y para la que, a temperaturas inferiores, algunos modos empiezan a “congelarse”.

La temperatura de Debye se puede considerar también como el límite que separa el régimen de baja temperatura (en donde se precisa el tratamiento cuántico) del de alta temperatura (que se puede entender de manera clásica).

5.5.2 Energía del sistema de iones del cristal. Función de Debye

La energía total de las vibraciones reticulares del cristal monoatómico se puede determinar sustituyendo el valor de $g(\omega)$, de (23), en la expresión deducida para la energía [ecuación(20)] teniendo en cuenta que hay tres ramas en la relación de dispersión. Se obtiene

$$\langle U \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{3\hbar\omega \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (28)$$

Haciendo el cambio $x = \hbar\omega / k_B T$, esta ecuación se expresa,

$$\langle U \rangle = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (29)$$

y, tras algo de manipulación algebraica, resulta,

$$\langle U \rangle = \frac{9Nk_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3Nk_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (30)$$

donde se ha hecho,

$$D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (31)$$

Esta función se conoce como *la función de Debye*. En cuanto a la expresión (30) proporciona la energía interna de vibración del cristal.

5.5.3 El calor específico. Dependencia con la temperatura

Un análisis de la función de Debye muestra que no se puede determinar su valor de manera exacta, pero si es posible obtener expresiones analíticas para el calor específico, en los casos límites de temperaturas altas y bajas.

i) Para T elevadas, $(T \gg \theta_D)$, $(\hbar\omega \ll k_B T)$, $(x \ll 1)$

Se puede hacer el desarrollo $e^x \approx 1 + x$, de donde $e^x - 1 \approx x$ con lo que la energía se expresa,

$$U = \frac{9Nk_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3Nk_B T$$

y, en consecuencia, el calor específico molar resulta, para temperaturas cercanas a la ambiente y superiores,

$$c_v = 3R \quad (32)$$

que coincide con el valor de Dulong y Petit.

ii) Para T bajas, $(T \ll \theta_D), (\hbar\omega \gg k_B T), (x \gg 1)$.

Ahora se puede cambiar el límite superior de integración de la expresión (30) de la energía, de Θ_D/T a ∞ , sin cometer grave error, y como

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

se tiene

$$E = \frac{9Nk_B \Theta_D \pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \quad (33)$$

y un valor para la capacidad calorífica de

$$C_v = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5\Theta_D^3} T^3$$

y para el calor específico molar

$$c_v = 1.944 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (34)$$

Se encuentra así la famosa *ley de Debye* que establece, a bajas temperaturas (aproximadamente en el rango, $10 \text{ K} < T < \Theta_D/10$), la dependencia del calor específico con la temperatura al cubo, $c_v \sim T^3$, comportamiento que se observa en muchos sólidos y que el modelo de Einstein no puede explicar.

En el caso de temperaturas muy bajas, únicamente los modos de frecuencias pequeñas, $\omega < \omega_D$, son excitados térmicamente de manera apreciable, contribuyendo notablemente a la capacidad calorífica. Y, precisamente, es en esta región de bajas frecuencias donde mejor se adapta la aproximación de Debye de sustituir el sólido discreto por un continuo elástico.

La figura 3(a) ilustra la casi perfecta concordancia del valor del calor específico, a bajas temperaturas, calculado con el modelo de Debye, con los valores experimentales medidos para el CIK, un aislante no magnético. La figura 3(b) es una comparación de los valores teóricos del

calor específico, en las aproximaciones de Einstein y de Debye, con los valores experimentales medidos en la plata. El acuerdo entre estas dos últimas curvas es bastante bueno, aunque no tanto como el conseguido, a bajas temperaturas, para el CIK.

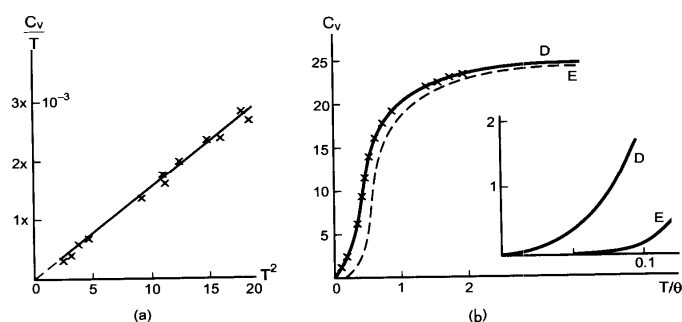


Figura 3. (a) Comparación entre los valores experimentales (x) del calor específico para el CIK y el modelo de Debye, en el rango de bajas temperaturas, en donde la dependencia sigue la ley T^3 . (b) Dependencia del calor específico con la temperatura en los modelos de Einstein (---) y de Debye. También se muestran los valores experimentales obtenidos para la plata (x). En el diagrama pequeño se aprecia mejor la diferencia entre ambos modelos a bajas temperaturas.

Por lo que respecta a la temperatura de Debye, al igual que la temperatura de Einstein, depende de las propiedades de cada material y, habitualmente, se considera como un parámetro ajustable. Su valor se puede estimar utilizando las constantes elásticas del cristal (en el caso isótropo, la compresibilidad y el coeficiente de Poisson). Para la mayoría de los sólidos, la temperatura de Debye está en el rango de 100 K - 400 K pero, para ciertos materiales, como el diamante, su valor puede ser tan elevado como 2.200 K. En general, a la temperatura de Debye, el calor específico ha alcanzado aproximadamente el 95 % de su valor máximo. En la tabla I se recogen las temperaturas de Debye de algunos elementos y compuestos

TABLA I

TEMPERATURA DE DEBYE Y CALOR ESPECÍFICO MOLAR DE ALGUNOS MATERIALES

Sólido	Estructura	θ_D (K)	c_v ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ($T \sim 300$ K)
Aluminio	c.c.c.	375	23,01
Cobre	c.c.c.	342	23,43
Grafito	Hexagonal	1850	9,20
Hierro	c.c.	457	22,68
Níquel	c.c.c.	450	24,68
Plomo	c.c.c.	102	24,68
Silicio	Diamante	647	19,72

5.6 Algunas consideraciones sobre el modelo de Debye

El modelo de Debye también tiene sus limitaciones. Por ejemplo, no contempla la diferencia entre modos transversales y longitudinales, y el movimiento térmico de los iones queda reducido a la consideración de las vibraciones acústicas de las ondas elásticas, con frecuencia permitida, que se propagan en el material. Tampoco trata adecuadamente los modos de frecuencias elevadas aunque, afortunadamente para el modelo de Debye, el número de éstos es escaso a bajas temperaturas; ni permite considerar los modos ópticos, especialmente relevantes en los cristales iónicos.

Por otra parte, la dependencia con T^3 no siempre se mantiene en el rango señalado de temperaturas (en algunos materiales, sólo es válida para $T \leq 0,02\Theta_D$) y tampoco el calor específico se mantiene constante a temperaturas elevadas (aunque éste es un problema que precisa de la teoría anarmónica, y en el que no se entrará aquí). En cuanto al rango de temperaturas intermedias, c_v puede describirse con relativa tolerancia tanto con el modelo de Einstein como con el de Debye, pero ninguno proporciona un ajuste completamente correcto.

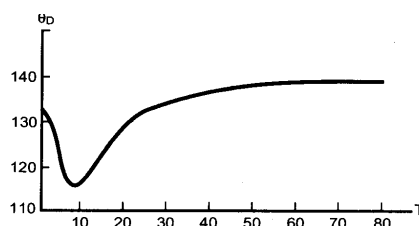


Figura 4. Dependencia de la temperatura de Debye, θ_D , con la temperatura para una red cúbica simple.

Pero el punto más débil del modelo de Debye es la suposición de que la aproximación del continuo se mantiene para todas las posibles vibraciones. Dado que el modelo implica una simplificación bastante drástica del verdadero valor de la densidad de modos $g(\omega)$, se puede pensar que el valor de Θ_D que conviene para el valor de c_v a una temperatura dada, no sea el mejor valor para todas las temperaturas. Y, en efecto, así ocurre (ver figura 4).

En la actualidad, métodos experimentales --como la difusión de neutrones-- y el uso de ordenadores, han permitido obtener densidades de modos $g(\omega)$ más completas y complejas, que aportan mucha información sobre energía, vector de onda, etc., de los fonones.

La figura 5 ilustra las diferencias existentes en la densidad de modos deducida a partir de las curvas experimentales de $\omega(k)$ obtenidas mediante difusión de neutrones, y la que proporciona el modelo de Einstein y el de Debye. [Nótese que para el modelo de Einstein $g(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$]. Se observa, de acuerdo con la ecuación (23), la dependencia con ω^2 para un amplio rango de frecuencias y, aunque la máxima frecuencia está muy próxima a la de

Debye, se aprecia un núcleo muy importante de frecuencias a valores inferiores. Esto no es sorprendente, porque es difícil que un único parámetro, como es Θ_D , pueda contener toda la información sobre la red de átomos.

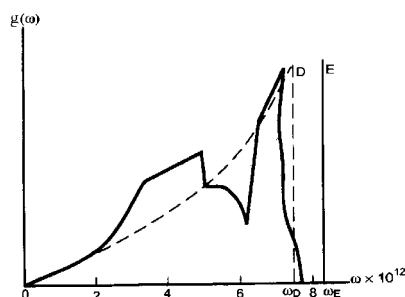


Figura 5. Forma de la densidad de estados para el cobre, determinada experimentalmente mediante difusión de neutrones. La curva discontinua es el valor obtenido a partir del modelo de Debye. La línea vertical es la densidad de estados en el modelo de Einstein.

Pero, aunque la densidad de estados de un sólido real pueda diferir notablemente de la que proporciona el modelo de Debye, los rasgos promedios de $g(\omega)$ se ven bastante bien representados. Esta es una de las razones de la amplia utilización del modelo de Debye.

5.7 Contribución electrónica al calor específico

Hasta ahora sólo se ha evaluado la contribución de la red de iones al calor específico del sólido, sin prestar atención a la contribución del sistema de electrones. Y, aunque en la teoría clásica, se asumía que los electrones no contribuían al calor específico, sin embargo, ahora se sabe que en los dieléctricos, a temperaturas muy bajas del orden de 10 K, y en un amplio rango de temperaturas para el caso de los metales, el calor específico está dominado por el comportamiento de los electrones.

Para el metal, la dependencia del calor específico con la temperatura se expresa de la forma,

$$C_v = \gamma_E T + \gamma_F T^3 \quad (35)$$

con γ_E , γ_F , constantes La teoría que explica esta contribución se basa en un modelo mecanocuántico para el sistema de electrones del sólido, por lo que se aplazará la discusión de esta aportación hasta que se trate el sistema de electrones de un metal .

5.8 Anarmonicidad. Conservación del momento cristalino

El estudio de las vibraciones reticulares realizado hasta ahora se ha hecho en el marco de la aproximación armónica. Esta aproximación ha resultado muy fructífera, encontrándose entre los diversos resultados obtenidos la cuantificación de la energía.

Pero existen propiedades de los cristales, como la conductividad térmica, la dependencia de las frecuencias fonónicas con la temperatura (observada en los experimentos con difusión de neutrones), la existencia de transiciones de fase desplazativas, etc., que sólo encuentran explicación si se asume la existencia de procesos de interacción entre fonones. El análisis de estas interacciones precisa de la consideración en los modelos matemáticos de términos cúbicos y de orden superior en el desarrollo del potencial iónico, es decir, de los denominados términos anarmónicos.

La anarmonicidad supone así un acoplamiento entre los modos fonónicos del cristal armónico, acoplamiento que se hace más importante según aumenta la temperatura. Se verá que la consideración de estos términos anarmónicos conduce a una nueva idea, la de la *conservación del momento cristalino*.

El tratamiento matemático más sencillo de la anarmonicidad considera a ésta como una perturbación a los estados fonónicos no interaccionantes, manteniendo el concepto de modos normales. El procedimiento no se desarrollará aquí, pero sí se indicarán las consecuencias principales del mismo.

Los nuevos elementos matriciales a los que da lugar el operador correspondiente al término cúbico del desarrollo de la energía potencial (capítulo cuarto, apartado cuatro) representan, en primer orden de perturbación, interacciones entre tres fonones y, en segundo orden, entre cuatro fonones. De manera análoga, el término de cuarto orden, V_4 , representa, en primer orden, interacciones a cuatro fonones, y así sucesivamente. Las interacciones anarmónicas también contemplan la posibilidad de que los fonones se aniquilen entre sí y produzcan nuevos fonones.

Consecuencia de estos procesos es la necesidad de existencia en los cristales de reglas de selección para los vectores de onda de las transiciones permitidas entre estados cuánticos.

Así, para los procesos a tres fonones, si se consideran los modos normales como ondas progresivas, el término V_3 del hamiltoniano contiene una expresión de la forma

$$V_3 \sim \sum_n \left[\sum_i A_i \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}_n) \sum_j B_j \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r}_n) \sum_k C_k \exp(i\mathbf{k}_k \mathbf{r}_n) \right] = \sum_{ijk} \sum_n A_{ijk} \exp[i(\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k) \mathbf{r}_n]$$

donde la sumatoria en n se extiende a todas las celda unidad.

En el límite de un gran número de celdas la suma tiende hacia cero, salvo que

$$\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k + \mathbf{g} = 0$$

(36)

con $\mathbf{g}$ cualquier vector de red recíproca incluido el cero, y $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j, \mathbf{k}_k$ restringidos a la primera zona de Brillouin. La ecuación (36) expresa lo que se denomina *ley de conservación del momento cristalino*.

Los procesos de interacción fonónica que tienen lugar con $\mathbf{g} = 0$, se denominan *procesos normales* o *procesos-N*, y los que suceden con $\mathbf{g} \neq 0$ son *procesos-U* (del alemán *umklapp*, voltear).

Estos procesos de interacción de fonones se tratan de manera más adecuada dentro del marco mecanocuántico de la segunda cuantización, es decir, mediante los operadores aniquilación y creación del capítulo cuarto. Con los operadores de Bose, el término anarmónico V_3 del hamiltoniano adopta la forma

$$V_3 \sim \sum \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k} (a_{\mathbf{k}_i}^+ - a_{-\mathbf{k}_i})(a_{\mathbf{k}_j}^+ - a_{-\mathbf{k}_j})(a_{\mathbf{k}_k}^+ - a_{-\mathbf{k}_k})$$

Si se hace el desarrollo anterior se puede observar que cada término actúa sobre un estado de tres fonones $|n_k n_k n_k\rangle$, y que se pueden distinguir cuatro procesos básicos que involucran a tres fonones: aniquilación de dos fonones para crear un tercero (este sería el caso del término con la forma $a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}$); aniquilación de un fonón y creación de dos fonones; aniquilación simultánea de tres fonones; creación simultánea de tres fonones. Sólo los dos primeros procesos pueden tener lugar porque son los únicos que satisfacen la ley de conservación de la energía [figura 6(a), (b)]. Las otras dos posibilidades sólo pueden considerarse como procesos *virtuales* dentro de un contexto de anarmonicidad de órdenes superiores.

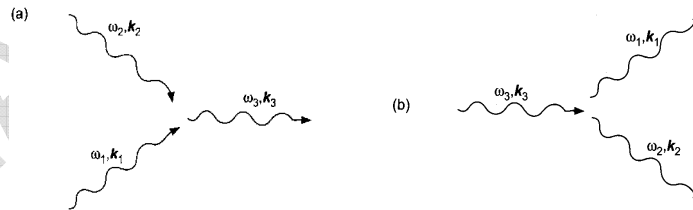


Figura 6. (a) Aniquilación de dos fonones para crear un tercero. (b) Un fonón que genera dos fonones.

Las leyes de conservación de la energía y el momento cristalino que rigen los dos primeros procesos se expresan respectivamente:

-- Para el primer proceso, aniquilación de dos fonones para crear un tercero,

$$\hbar \omega(\mathbf{k}_i) + \hbar \omega(\mathbf{k}_j) = \hbar \omega(\mathbf{k}_k) \quad (37)$$

$$\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j = \mathbf{k}_k + \mathbf{g} \quad (38)$$

(la primera regla indica la conservación de la energía, y la segunda la del momento del cristal).

-- Para el segundo proceso, descomposición de un fonón en otros dos,

$$\hbar \omega(\mathbf{k}_i) = \hbar \omega(\mathbf{k}_j) + \hbar \omega(\mathbf{k}_k) \quad (39)$$

$$\mathbf{k}_i + \mathbf{g} = \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k \quad (40)$$

En el primer proceso, un fonón $[\mathbf{k}_i, \omega(\mathbf{k}_i)]$ interacciona con un segundo $[\mathbf{k}_j, \omega(\mathbf{k}_j)]$ aniquilándose ambos y resultando un tercer fonón $[\mathbf{k}_k, \omega(\mathbf{k}_k)]$. Si el momento $\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j$ esta dentro de la primera zona de Brillouin se tiene un proceso-N [figura 7(a)]. Si $\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j$ cae fuera de esta zona, puede retornar a ella con la ayuda de un vector de red recíproca $\mathbf{g} \neq 0$ y el proceso es de tipo-U [figura 7(b), (c), (d)].

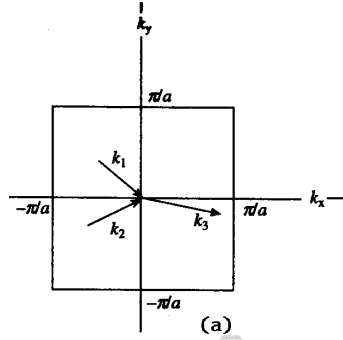


Figura 7. (a) Ilustración de un proceso-N

Evidentemente, en este caso el momento $\mathbf{k}_k$ del fonón creado difiere de $\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j$ en un vector de red recíproca.. Es por esta razón que, en ocasiones, se denomina al proceso-N como proceso que conserva el momento, y al proceso-U como proceso que no conserva el momento. (En realidad, cuando se considera el movimiento del centro de masas de la red ideal, con respecto al cual se miden las vibraciones de la red, se ve que, en conjunto, se conserva el momento).

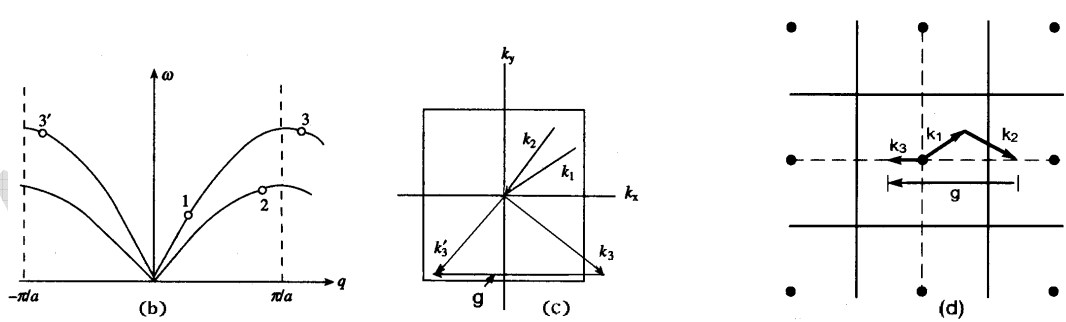


Figura 7. (b), (c), (d) Ilustración de un proceso-U

Estos diversos procesos fonónicos serán de utilidad cuando en el próximo apartado se analice la conductividad térmica del cristal.

5.9 Conductividad térmica de los dieléctricos

La conductividad térmica indica la facilidad con la que la energía en forma de calor se transmite en el material. La energía calorífica se puede transmitir en un cristal mediante el movimiento de partículas y excitaciones diversas: fotones, electrones, fonones, huecos, pares electrón-hueco y /ó excitones.

En un metal, la mayor parte de la energía la transportan los electrones, aunque en metales con muchas impurezas la contribución de la red de átomos puede ser importante. Así que, al igual que con el calor específico, se dejará para más adelante el análisis de la conductividad térmica de los metales.

Por el contrario, en los no conductores --donde se ha establecido experimentalmente que la conductividad térmica disminuye al aumentar la temperatura-- son las vibraciones reticulares las responsables de la conductividad térmica, excepto a temperaturas muy elevadas cuando los fotones dominan. En los próximos subapartados se tratan brevemente el modelo que propuso Debye como explicación al hecho experimental y un modelo fonónico.

5.9.1 Modelo de Debye

Debye, en 1914, fue el primero en desarrollar una teoría sobre la conductividad térmica de los aislantes que explicaba el hecho experimental del valor finito de la conductividad calorífica a cualquier temperatura. En su modelo utilizaba la expresión que la teoría cinética clásica proporciona para la conductividad térmica, expresión que se deduce a continuación.

La teoría cinética clásica define la *conductividad térmica*, κ , como la relación entre el flujo, Q , o cantidad de calor transferido a una muestra por unidad de área y de tiempo, y el gradiente de la temperatura,

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (41)$$

donde se ha tomado $\nabla T = \frac{T_2 - T_1}{L} \rightarrow \frac{\partial T}{\partial x}$, siendo L el tamaño de la muestra.

El signo negativo de la expresión (41), conocida como *ley de Fourier*, indica que el calor fluye en sentido contrario al gradiente de temperatura, desde las regiones más calientes a las más frías.

Por sencillez, se considera primero el caso unidimensional. El flujo de partículas en la dirección x es $\frac{n \langle v_x \rangle}{2}$, siendo n la concentración de partículas y $\langle v_x \rangle$ la velocidad media de las mismas. En el equilibrio tiene que existir un flujo de igual magnitud y de sentido opuesto.

Si se denota por c la capacidad calorífica de una partícula que se traslada de una región de temperatura, $(T + \Delta T)$, a otra de temperatura T , la partícula cederá una energía $c \cdot \Delta T$. Y, se puede estimar ΔT si se tiene en cuenta que, para una partícula, la diferencia de temperatura entre dos regiones separadas una distancia l_x , el intervalo entre colisiones, se puede expresar

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau \quad (42)$$

con τ el tiempo entre colisiones, y l_x , el recorrido libre de la partícula, porque se consideran interacciones anarmónicas.

El flujo total de energía es (contando ambos sentidos, $Q_x - Q_{-x}$)

$$\Delta Q = -c \cdot \Delta T \cdot n \langle v_x \rangle = -c \frac{dT}{dx} v_x \tau \cdot n \langle v_x \rangle = -n \cdot c \langle v_x \rangle^2 \tau \frac{dT}{dx}$$

Si se generaliza esta expresión al caso tridimensional, se tiene que considerar las tres posibles direcciones de la velocidad. Si se supone que la distribución en equilibrio es isótropa,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = v^2/3$$

la expresión para el flujo resulta

$$j_x = -\frac{n \cdot c \cdot v^2 \tau}{3} \frac{dT}{dx} \quad (43)$$

con n la densidad de partículas..

En consecuencia se deduce un valor para la conductividad térmica de

$$\kappa = \frac{C_v v \lambda}{3} \quad (44)$$

siendo C_v la capacidad calorífica por unidad de volumen y λ el *recorrido libre medio*, cuyo valor, $\lambda = \frac{v}{1/\tau}$, depende de la frecuencia de las colisiones, a través del cociente del denominador.

Debye partió para su modelo de la expresión⁴ (44). Utilizando la relación que él mismo había obtenido para el calor específico, tomando para la velocidad de las partículas la velocidad de grupo de los modos que, de nuevo, hacía constante e igual a la velocidad del sonido, únicamente restaba, para obtener un valor de la conductividad térmica, el determinar λ . Pero en este punto existía un problema: las ondas acústicas e independientes de su

⁴ La expresión (44) tiene aplicabilidad general, y es muy útil por su sencillez. De manera que, aunque se empleen métodos más completos para determinar κ , resulta aconsejable utilizarla para estimar si el resultado es razonable.

modelo de sólido continuo y elástico no proporcionan mecanismo alguno que limite la conductividad térmica. Así que Debye consideró que movimiento atómico era anarmónico, y que la anarmonicidad era responsable de la existencia de acoplamiento entre los modos y de su dispersión, mecanismos que explicaban la finitud de la conductividad.

Así que, con un razonamiento clásico, pero algo tedioso e inconsistente, y asumiendo un potencial asimétrico de interacción entre un par de átomos, Debye calculó que, a temperaturas altas, los modos se acoplan, es decir, se ven difundidos por fluctuaciones térmicas de la red a través de términos anarmónicos, y que la difusión es proporcional a la amplitud de la perturbación que, a su vez, depende linealmente de la temperatura. Finalmente, Debye obtuvo una dependencia con la temperatura del recorrido libre medio, λ , de la forma

$$\lambda \sim 1/T \quad (45)$$

El recorrido libre medio, introducido de esta manera, es una medida del acoplamiento entre modos.

Cuando la temperatura es bastante superior a la temperatura de Debye, el calor específico es constante e independiente de la temperatura. Además, v es constante, por lo que la conductividad térmica resulta inversamente proporcional a la temperatura,

$$\kappa \sim 1/T \quad (T > \Theta_D) \quad (46)$$

Es decir, a temperaturas elevadas ($T > \Theta_D$), tanto el recorrido libre medio como la conductividad térmica disminuyen al aumentar la temperatura.

Aunque esta predicción es correcta, el modelo no era satisfactorio, fallaba sobre todo a temperaturas moderadas y bajas para las que proporciona un valor prácticamente infinito del recorrido libre medio y de la conductividad. Y es que, considerar a las vibraciones que transportan calor como paquetes de onda, y a las mismas vibraciones, cuando son fuente de difusión, como fluctuaciones estáticas de densidad no es consistente. Pero las ideas básicas de Debye fueron tenidas en cuenta por R. Peierls, en 1929, y reelaboradas en términos de interacciones cuánticas fonón-fonón, formalismo que permite, a diferencia del modelo de Debye, que dos ondas interaccionantes puedan generar una tercera.

5.9.2 *Modelo fonónico*

Cuando el sistema de átomos en vibración se considera en el marco de la aproximación armónica, los estados fonónicos son estacionarios. Así, una fuente de calor dará lugar a la formación de fonones que se moverán por la muestra y transportarán una corriente térmica,

pero esta corriente nunca disminuirá porque no existe mecanismo alguno que inhiba el flujo de fonones. (Y, sin embargo, la conductividad térmica de los materiales es finita).

La teoría de Peierls de la interacción fonón-fonón para la conductividad térmica es bastante compleja. El modelo asume que la presencia en el sólido de un gradiente de temperatura altera la distribución fonónica que existe en equilibrio térmico, y que las interacciones fonón-fonón tienden a restaurar este equilibrio, siendo la velocidad de restauración el factor dominante en la resistencia térmica.

Como se explicó en el apartado 5.8, la anarmonicidad representa el acoplamiento entre modos, y se introduce mediante el término cúbico en el desarrollo de la energía de interacción entre iones en vibración. Este término es lo suficientemente pequeño como para tratarlo como una perturbación al hamiltoniano armónico, pero da lugar a transiciones de un autoestado armónico a otro (transiciones entre estados del sistema no perturbado) y permite determinar la probabilidad de transición entre estados. La interacción conduce a procesos en los que tres números cuánticos se ven alterados en una unidad, con el correspondiente cambio de energía, es decir, que conduce a la creación, destrucción y dispersión de fonones. Los procesos físicos que representa este término anarmónico son la destrucción de dos fonones y la creación de un fonón nuevo, así como el proceso inverso.

Estas transiciones entre estados se suelen denominar "colisiones", en clara analogía con el tratamiento de los procesos electrónicos. Sin embargo, para el sistema de fonones tal denominación incluye procesos como el de un único fonón descomponiéndose en dos, procesos que sólo son posibles en el marco de una teoría que no exija que se conserve el número de las partículas.

Caracterizando a los fonones de los modos por su frecuencia, ω , y vector de onda, $\mathbf{k}$, para que la probabilidad de los procesos a tres fonones sea distinta de cero se deben verificar las dos reglas de conservación encontradas en el apartado 5.8,

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \pm\hbar\omega_3 \quad (47.a)$$

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_3 + \hbar\mathbf{g} \quad (47.b)$$

siendo $\mathbf{g}$ un vector de red recíproca.

Es decir, el momento del sistema de ondas reticulares no se conserva sino que es el conjunto de la red atómica —como un todo— quien asume el equilibrio. De esta manera se posibilita que las ondas, al interaccionar, conserven la energía pero no el flujo de energía, por lo que la corriente de calor puede experimentar pérdidas.

Si se asume el espíritu del modelo clásico descrito en el subapartado anterior, que supone que las colisiones mantienen el equilibrio termodinámico local, y se introduce un tiempo

de relajación fonónico elemental, τ , que indica la probabilidad por unidad de tiempo de que un fonón sufra algún proceso de colisión, la expresión de la conductividad térmica de la ecuación (44) se expresa ahora por

$$\kappa = \frac{\lambda}{3} v \cdot c_v = \frac{1}{3} v^2 c_v \tau \quad (48)$$

con v , la velocidad media fonónica, ya que se debe promediar sobre las posibles direcciones.

De esta expresión se observa que la componente fonónica del calor específico es una de las magnitudes que determina la dependencia de κ con T .

Si se supone que la velocidad media de los fonones es la velocidad de grupo del paquete de ondas asociado, dado que esta velocidad también interviene en la expresión (48), se puede deducir que los fonones de los estados próximos a la frontera de la zona de Brillouin contribuyen poco a la conductividad térmica.

El tercer parámetro que interviene en la expresión de κ , y que hay que analizar, es el recorrido libre medio, λ , o, equivalentemente, el tiempo de relajación entre colisiones, τ ; y la dependencia con T de este parámetro ha sido un verdadero problema a lo largo de muchos años.

De entrada parece razonable pensar que para determinar τ , en el contexto de los procesos de difusión fonón-fonón, bastaría considerar que la probabilidad de que un fonón de vector de onda $\mathbf{k}_1$ se aniquile dependerá de la densidad de fonones con vector de onda $\mathbf{k}_2$. Pero este razonamiento no es del todo correcto porque existe una razón sutil, puesta de manifiesto por Peierls y que le llevó al concepto de los procesos-U.

En efecto, la conservación estricta del momento requiere que $\mathbf{g} = 0$. (Este tipo de interacciones son los procesos-N). La conservación exacta de la energía y momento implica que el flujo de energía es el mismo a ambos lados del proceso y que, en consecuencia, la difusión simplemente redistribuye la energía entre los diferentes modos fonónicos sin variar el flujo total. Y si el flujo no se altera, la conductividad térmica será infinita.

Esta última consecuencia se puede entender con la ayuda de un razonamiento cualitativo. Se puede definir una densidad de corriente fonónica, haciendo uso de la conservación del momento, mediante la suma de los vectores de onda,

$$\mathbf{J}_{\text{fon}} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} n_s(\mathbf{k})$$

donde $n_s(\mathbf{k})$ es el número de fonones en el modo $(\mathbf{k}, s)$. Un valor de $\mathbf{J}_{\text{fon}} \neq 0$, significa que el número de fonones que se mueve en un sentido supera al número de fonones que se mueve

en sentido contrario. Es decir, que existiría un flujo neto y, por tanto, transporte de calor por parte de los fonones.

Si se aplica el razonamiento anterior al caso de una colisión en la que dos fonones desaparecen para dar lugar a un tercero, con conservación del cuasimomento en el proceso, se tendría,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 \quad (49)$$

De manera que la densidad de corriente antes y después de la colisión será la misma ($\mathbf{J}_{\text{fon}} = 0$), el flujo de calor no variará y la conductividad térmica será infinita.

(Este razonamiento no es aplicable a las moléculas de un gas encerrado en un recipiente en donde, sin duda, se conserva el momento en los choques. La razón estriba en que mientras que en el experimento en que se mide la conductividad térmica de un gas, las partículas que se acumulan en los extremos del recipiente ocasionan corrientes de difusión que reducen el momento total a cero, no ocurre lo mismo con el transporte fonónico porque el número total de fonones en el cristal no es una constante de movimiento y no hay razón por la que no se puedan crear o destruir en las superficies).

En consecuencia, cuando los procesos a tres fonones conservan el momento del cristal, se debe utilizar la relación (47.b) con $\mathbf{g}$ un vector de red recíproca distinto de cero. A éstos procesos no se les puede aplicar la objeción anterior porque cada vez que tiene lugar una difusión el momento se conserva, salvo por un vector de red recíproca. Esto significa que la red se lleva parte del cuasi-impulso. La existencia de estos procesos-U, o procesos de inversión (*Umklappprozesse*), siempre es factible en las redes periódicas, y en el caso particular de los fonones resulta sencillo comprenderlos si se recuerda que se esta tratando con valores de $\mathbf{k}$ que residen en la primera zona de Brillouin.

Si la suma de $\mathbf{k}_1$ y $\mathbf{k}_2$ da lugar a un vector que no pertenece a la primera zona de Brillouin, se puede encontrar una descripción de $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ dentro de la primera zona, mediante el vector $\mathbf{k}_3$, en un proceso que adopta la forma,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 - \mathbf{g} \quad (50)$$

Así que se comienza con dos fonones en un sentido determinado y se acaba con un fonón en sentido opuesto. Dado que se precisa temperaturas elevadas para excitar fonones de vector de onda muy grande cabe esperar que su número disminuya al reducirse la temperatura. No obstante, incluso a temperaturas bastante bajas, pueden existir los procesos-U.

5.10 Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura

En el subapartado anterior se han introducido dos tipos de procesos capaces de alterar el valor del recorrido libre medio⁵. Pero, ¿cómo afectan a la conducción térmica? La respuesta varía en función del rango de temperatura en consideración.

-- A temperaturas elevadas ($T \gg \Theta_D$) el número de fonones es muy grande, el valor medio de k también lo será y cabe esperar que haya la misma abundancia de procesos-U que de procesos-N. El número total de fonones presentes en el cristal es proporcional a T , porque el número de ocupación fonónica en equilibrio térmico, n_{ks} , a temperaturas elevadas, se puede aproximar a,

$$n_s(k) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(k)} \quad (51)$$

Puesto que cuantos más fonones existan mayor será la probabilidad de que un fonón sea difundido, el tiempo entre colisiones decrecerá al aumentar T y, en consecuencia, también decrecerá el recorrido libre medio, $\lambda \sim 1/T$. Si se supone que a estas temperaturas elevadas el calor específico sigue la ley de Dulong-Petit, es decir, que c_v es constante, y dado que a temperaturas elevadas la velocidad media fonónica es constante, la dependencia de la conductividad térmica se debe al recorrido libre medio, por lo que la conductividad disminuirá al aumentar la temperatura, con una dependencia $\kappa \sim 1/T$ siendo los procesos-U responsables en gran medida.

Experimentalmente se observa una dependencia tipo,

$$\kappa \sim 1/T^z \quad (52)$$

con z tomando un valor entre 1 y 2.

-- A temperaturas bajas ($T < \Theta_D$), la mayoría de los fonones tendrán una energía $\hbar\omega$ comparable a $k_B T$, por lo que sus correspondientes vectores de onda serán $k \ll k_D$. Al ser pequeña la energía y el impulso de los fonones interaccionantes, también lo será, en general, el del fonón resultante, es decir que $k_1, k_2, k_3 \ll k_D$. Pero esto sólo puede ocurrir si $g = 0$. De modo que si la energía de los fonones es muy pequeña (temperatura muy baja) las colisiones más probables son las que conservan el momento, es decir, los procesos normales.

⁵ Puede parecer un contrasentido incluir a los procesos-N como proveedores de un valor finito para el recorrido libre medio. Pero lo que ocurre es que en un proceso-N se crean fonones con frecuencia ω_k al mismo ritmo con que se aniquilan, con lo que el recorrido libre medio es finito pero la conductividad infinita.

Pero se ha explicado que si sólo existiesen procesos-N la conductividad sería infinita, de modo que son necesarios los escasos procesos-U como fuente de resistividad. Para que se de un proceso-U, a estas temperaturas, se requiere que algunos de los fonones tengan un valor de k comparable a k_D y, en consecuencia, una energía del orden de $\hbar\omega_D$.

Cuando T es pequeña en comparación con Θ_D , el número medio de fonones con energía $\hbar\omega_D$ se puede aproximar a

$$n_s(k) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}}} = e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \quad (53)$$

Esta expresión indica que, al decrecer la temperatura, el número de procesos-U disminuye de manera exponencial, y que el recorrido libre medio aumenta con gran rapidez. [Prácticamente estos procesos acaban congelados a T muy bajas ($T \sim 15$ K)].

De manera que por debajo de un cierto valor de T , que suele ser del orden de $\Theta_D/2$ (aunque para ciertos materiales como el zafiro se reduce a $\Theta_D/4$), el tiempo entre colisiones variará como $e^{\Theta_D/T}$. Y como el calor específico del cristal, en ese rango de bajas temperaturas, disminuye según T^3 , la conductividad calorífica variará de acuerdo con

$$\kappa \sim T^3 e^{\Theta_D/T} \quad (54)$$

El resultado neto de esta dependencia indica que en el rango aproximado de temperaturas, $15 \text{ K} < T < \Theta_D/2 \text{ K}$, la conductividad térmica aumenta exponencialmente al disminuir la temperatura.

Cuando la temperatura se aproxima a 15 K, y debido a la congelación de los procesos-U, se alcanza un punto en el que el valor del recorrido libre medio de los fonones es tan elevado que se hace comparable al recorrido libre medio debido a la *difusión por impurezas e imperfecciones del cristal*, e incluso comparable al recorrido libre medio debido a la difusión por las *superficies de la muestra*. Cuando esto ocurre, el recorrido libre medio dominante deja de ser el correspondiente a los efectos anarmónicos y prima el determinado por la distribución de impurezas, imperfecciones o por el tamaño de la muestra, cuyo valor es independiente de la temperatura. Se entra en lo que se conoce como *límite de Casimir*. La conductividad térmica en este régimen de muy bajas temperaturas depende únicamente de la variación del calor específico, es decir, disminuye con T^3 .

La figura 8 ilustra la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura en un dieléctrico para todo el rango de temperaturas.

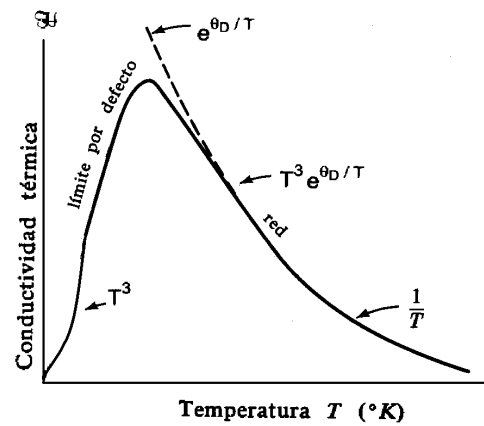


Figura 8. Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para un aislante.

A modo de resumen, se puede decir que a temperaturas muy bajas ($T < 15$ K) la conductividad térmica de los materiales aislantes está limitada por los procesos de difusión debidos a la geometría y pureza de la muestra, de manera que cuanto mayor sea la sección de la muestra mayor será la conductividad térmica. Estos procesos son independientes de T y, en consecuencia, la conductividad térmica varía con T^3 , que es la dependencia que tiene el calor específico de la red. A temperaturas bajas, pero superiores a 15 K, los procesos-U, aunque escasos, son lo suficientemente frecuentes como para acabar proporcionando un valor de λ comparable al que ocasiona la difusión por las superficies. En ese punto la conductividad térmica alcanza un máximo a partir del cual, al incrementarse más la temperatura, debido al aumento de los procesos-U, el valor de la conductividad disminuye rápidamente, según el factor exponencial $e^{\Theta_D/T} T^3$. La disminución de la conductividad al aumentar la temperatura continúa hasta temperaturas muy superiores a la de Debye, $T \gg \Theta_D$, aunque la caída exponencial se ve reemplazada por la ley $1/T$, cuando se alcanzan temperaturas del orden de $\Theta_D/2$, reflejando el hecho del aumento notorio de los procesos de difusión fonón-fonón y el valor constante del calor específico.

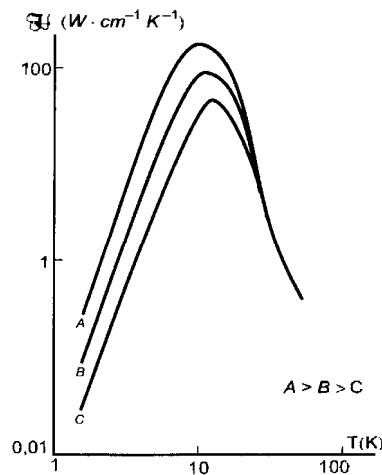


Figura 9. Dependencia de la conductividad térmica con las dimensiones del cristal. Por debajo de 10 K la conductividad se ve limitada por la dispersión por las superficies de la muestra y varía con T^3 . A, B, C, denotan muestras de diversos tamaños, ($A > B > C$). Las dimensiones de estos cristales son del orden de 2 – 5 mm.

La figura 9 refleja cómo las dimensiones y calidad de la muestra afectan al valor de κ para $T < 15$ K, siendo la conductividad más elevada cuanto mayor, más puro y perfecto es el cristal. La dependencia de κ con el tamaño de la muestra fue encontrada por Haas y Biermasz, en 1935, pero fue Bergman, en 1951, quien lo demostró de manera rotunda con un cristal de zafiro. La presencia de defectos puntuales y de dislocaciones influye sobre la conductividad térmica, reduciendo su valor al aumentar la concentración de defectos. También la presencia de isótopos en un cristal afecta al valor de la conductividad térmica, de manera análoga a cómo lo hacen las impurezas.

En general, los valores de la conductividad térmica en cristales no-conductores, no superan a los de los metales (donde el transporte se debe principalmente a los electrones), aunque en algunos materiales se han medido valores similares, e incluso superiores, a los de los metales. Así, el zafiro sintético (Al_2O_3) tiene una conductividad térmica de $200 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 30 K, casi el doble de la correspondiente al cobre. De manera que los dieléctricos unen a su reducida conductividad eléctrica una elevada conductividad térmica lo que les hace materiales muy interesantes para trabajar a bajas temperaturas. En la Tabla II se dan los valores de la conductividad térmica, para diversos materiales, a temperatura ambiente.

TABLA II

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE ALGUNOS SÓLIDOS COMUNES CONDUCTORES Y NO-CONDUCTORES A TEMPERATURA AMBIENTE (~ 300 K)

<i>No conductores</i>		<i>Metales</i>	
<i>Cristal</i>	$\kappa (W.cm^{-1}.K^{-1})$	<i>Cristal</i>	$\kappa (W.cm^{-1}.K^{-1})$
Diamante	20	Ag	4,3
NB (cúbico)	13	Cu	4,01
SiC	4,9	Au	3,17
BeO	3,7	Al	2,37
Si	1,48	Ni	0,9
GaAs	0,5	Pt	0,72

TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LAS VIBRACIONES ATÓMICAS

Las técnicas de difracción utilizadas en la determinación de estructuras cristalinas (descritas en el capítulo segundo), están basadas en la aproximación elástica, es decir, asumen que la energía de las partículas dispersadas es la misma que la de las partículas incidentes. Pero existe otro tipo de técnicas, basadas en procesos en los que las partículas incidentes pierden o ganan energía a expensas del cristal, y que son de gran utilidad en el estudio de las excitaciones de los sólidos.

La teoría de la dispersión inelástica es algo compleja y no se desarrollará aquí (existen monografías excelentes donde se trata). Sin embargo, un primer nivel de aproximación, basado en las leyes de conservación indicadas en el apartado 5.8, resulta suficiente para entender cómo se obtienen las relaciones de dispersión fonónicas mediante experimentos de difracción inelásticos. Así se procederá en los apartados que siguen.

5.12 Difusión de neutrones por fonones

La difusión inelástica de neutrones permite estudiar la dinámica de la red cristalina y determinar las relaciones de dispersión fonónicas en todo el rango de la zona de Brillouin. Un haz de neutrones incide sobre el cristal y algunos de los neutrones pierden o ganan energía -- creando o destruyendo fonones--, y emergiendo en todas las direcciones posibles. Plank y van Hove, en 1954, fueron los pioneros de esta técnica, que se universalizó posteriormente gracias al desarrollo del espectrómetro de triple eje por B. N. Brockhouse.

Los neutrones térmicos (con energías⁶ del orden de meV) son los más idóneos porque la longitud de onda que llevan asociada es similar al espaciado de la red. De esta manera, la diferencia de momento de los neutrones [$\hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)$] es del mismo orden del momento cristalino de los fonones.

Los neutrones interactúan con el cristal principalmente a través de los núcleos atómicos. Si el neutrón incidente tiene vector de onda $\mathbf{k}_i$, y el difundido $\mathbf{k}_j$, y $\mathbf{q}$ es el vector de onda que caracteriza al modo excitado, la conservación del momento cristalino requiere que

$$\hbar\mathbf{k}_i - \hbar\mathbf{k}_j = \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G}$$

y la conservación de la energía

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_j = \sum_q \hbar\omega_q \Delta n_q$$

donde ω_q es la frecuencia del modo fonónico, $\Delta n_q = n_q - n_{q'}$, siendo n_q y $n_{q'}$ los números de ocupación fonónica antes y después del experimento.

Si en el proceso sólo interviene un fonón, la conservación de la energía se puede expresar

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_j = \pm \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_j^2)$$

con m_n la masa del neutrón, y donde el signo más, se refiere a la creación (emisión) de un fonón y el menos a la aniquilación (absorción) de un fonón. A 0 K sólo se pueden crear fonones durante el proceso de difusión neutrónica, por encima de 0 K (cuando ya hay fonones presentes) se pueden crear o aniquilar.

El haz difractado en una dirección dada está asociado a modos de vector de onda $\mathbf{q}$ determinados. Observando la variación de energía de los neutrones difractados (que es muy pequeña del orden de 0,01 eV) se puede determinar $\hbar\omega$. Variando las direcciones de observación, y colocando el cristal en diversas orientaciones, con respecto al haz incidente, se puede obtener el rango completo de ω en función de $\mathbf{q}$.

5.13 Espectroscopia Raman

Cuando incide radiación electromagnética en un cristal, puede ocurrir que los fotones emergentes tengan distinta energía que los incidentes, como consecuencia de la interacción que sufren con diversas excitaciones elementales del cristal, principalmente fonones, pero también con excitones, polaritones, y --en materiales magnéticos-- con magnones. Raman

⁶ Una energía de 0,025 eV es similar a la de $k_B T$ para $T \sim 300$ K. La longitud de onda asociada a esta energía neutrónica es del orden de 1 Å.

(1928) fue el primero que midió de manera directa el proceso de interacción con fonones, dando así nombre a la técnica. En la actualidad, la espectroscopia Raman se ha convertido en un método muy importante en el estudio de las excitaciones elementales de los sólidos, debido --en parte-- a la utilización de la luz láser, que proporciona un haz intenso y monocromático, ideal para poder detectar los cambios de frecuencia que se ocasionan, que son del orden de la milésima parte de la frecuencia incidente.

El proceso de difusión inelástica de los fotones por fonones se produce a través de la polarización de los electrones de valencia de los iones y de la posterior emisión de radiación dipolar.

El campo eléctrico $\mathbf{E}$ de la radiación incidente induce una polarización $\mathbf{P}$

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

y esta modulación periódica de $\mathbf{P}$ ocasiona la emisión de la onda difundida que se puede considerar como la radiación del dipolo oscilante $\mathbf{P}$.

La susceptibilidad electrónica χ es función de las coordenadas del ión y , por tanto, de los desplazamientos asociados a las vibraciones reticulares. Si se expresa la susceptibilidad como

$$\chi = \chi_0 + \frac{\partial \chi}{\partial u} u$$

y se supone que $u = u_0 \cos \omega t$, y que $\mathbf{E} = E_0 \cos \omega t$, por sustitución en las dos ecuaciones anteriores se tiene

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi_0 E_0 \cos \omega_0 t + \epsilon_0 \frac{\partial \chi}{\partial u} u_0 E_0 \cos \omega t \cos \omega_0 t = \\ &= \epsilon_0 \chi_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{\partial \chi}{\partial u} u_0 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t] \end{aligned}$$

De manera que la radiación emitida esta formada, además de por la contribución elástica de frecuencia ω_0 (la denominada *difusión de Rayleigh*), por otras dos contribuciones cuyos máximos, de frecuencias $\omega_0 \pm \omega$, se corresponden con la difusión inelástica con la absorción ($\omega_0 + \omega$) y emisión ($\omega_0 - \omega$) de un fonón de frecuencia ω .

El máximo de intensidad, correspondiente al fotón de frecuencia ($\omega_0 - \omega$), se denomina la *línea de Stokes* y supone una cesión de energía $\hbar\omega$ al sistema de fonones. El fotón correspondiente a ($\omega_0 + \omega$) da lugar a la *línea anti-Stokes*, y supone la absorción por el fotón de una energía $\hbar\omega$ proveniente del sistema de fonones. Obviamente, a 0 K, este pico no existe, y a bajas temperaturas su intensidad es mucho menor que la del pico Stokes, lo que permite diferenciarlos con sencillez (figura 11).

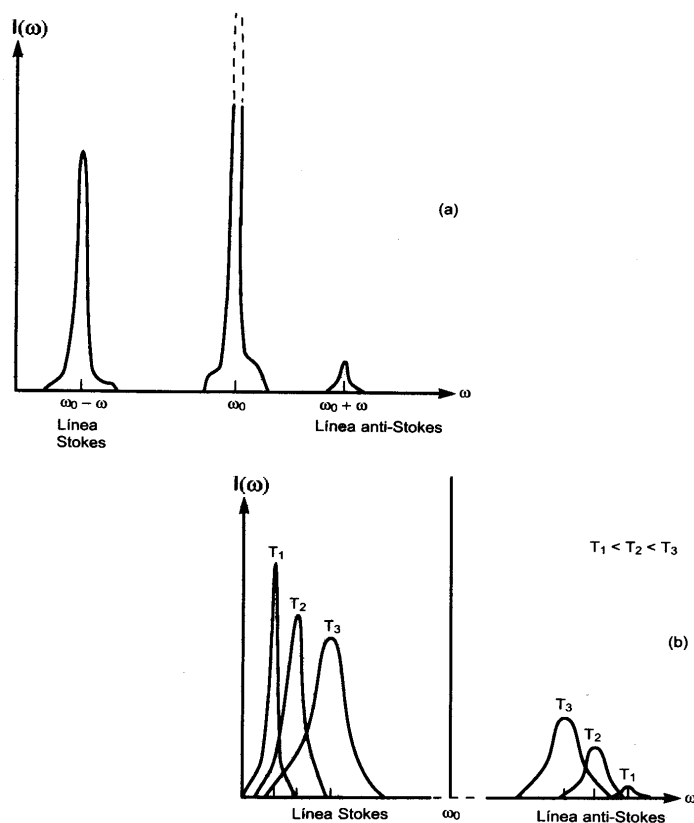


Figura 11. (a) Espectro Raman de primer orden. A cada lado del máximo correspondiente a la luz difundida aparecen dos nuevos picos. El de la izquierda, de mayor intensidad, es el pico Stokes. (b) La frecuencia a la que aparece la línea Stokes depende de la temperatura.

Naturalmente estos procesos inelásticos se ven gobernados por las leyes de conservación de energía y momento cristalino. Las reglas de selección para el efecto Raman de primer orden son

$$\omega_0 = \omega' \pm \omega$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{q}$$

donde $(\omega, \mathbf{k})$ corresponden al fotón incidente, $(\omega', \mathbf{k}')$ al fotón difundido y $(\omega, \mathbf{q})$ al fonón que interviene en el proceso.

Para el rango de frecuencias de la luz visible, la máxima transferencia de $\mathbf{k}$ es del orden de $k = 2\pi/\lambda \approx 10^{-3}A$, es decir, del orden de 10^{-3} veces el vector de red recíproca. De manera que la difusión Raman sólo se puede utilizar para estudiar vibraciones reticulares en las proximidades del centro de la zona de Brillouin, es decir, para modos próximos a $\mathbf{q} = 0$.

Existe una situación particular para la difusión Raman que es muy interesante. Si la energía del fotón incidente, $\hbar\omega_0$, es igual a la energía correspondiente a una transición electrónica, es decir, si se corresponde con una resonancia en la susceptibilidad, χ , o en la

constante dieléctrica, $\epsilon(\omega)$, se observa un gran incremento de la difusión Raman. Variando la energía incidente, a fin de lograr estas resonancias en la sección eficaz de la difusión Raman, se pueden estudiar transiciones electrónicas. Al proceso se le conoce como *difusión Raman resonante*.

Mencionar finalmente que, los intensos flujos de fotones que proporcionan en la actualidad los sincrotrones, permiten utilizar, en lugar de radiación visible, la radiación sincrotrón. En este caso, la técnica se denomina de dispersión inelástica de rayos X. Dorner⁷ y colaboradores, en 1987, fueron los pioneros en utilizar esta técnica para medir las relaciones de dispersión fonónicas en el berilio.

Nota:

La sección 5.13 *no* es materia de examen.

⁷ B. Dorner, E. Burrell, et al. *Zeitschrift für Physik* (1987). B69, 179-181.