

CONTRIBUCIÓN DE LA RED AL CALOR ESPECÍFICO DE LOS SÓLIDOS

1.- INTRODUCCIÓN TEÓRICA

El calor específico molar de un material a temperatura T es la energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un mol de material: $C_v = \frac{dU}{dT}$

, es decir, relaciona la temperatura con la energía interna del material, dependiente ésta a su vez de sus propiedades microscópicas, con lo que puede usarse el calor específico para estudiar la estructura de los sólidos.

En los no metálicos, la energía proviene principalmente de las vibraciones de la red (fonones), dependiendo de la frecuencia de las vibraciones, mientras que en sólidos metálicos la contribución de los electrones es pequeña comparada con la de la red a temperaturas ordinarias.

La teoría clásica es capaz de explicar bien el comportamiento de los sólidos a temperaturas ordinarias, según la ley de Dulong–Petit: $C_v = \left(\frac{U}{T} \right)_{v \rightleftharpoons}$

$3nR$, constante a temperatura ambiente, pero a bajas temperaturas se producen discrepancias.

Esta teoría considera la red como un conjunto de osciladores armónicos independientes, asociando a cada grado de libertad una energía de $\frac{1}{2}$

$k_B T$. Pero a bajas temperaturas se hace necesario recurrir a la mecánica cuántica, así que Einstein la aplicó a un conjunto de $3N$ osciladores armónicos unidimensionales independientes (tres grados de libertad por cada uno de los N átomos) con una misma frecuencia ω .

Hallando el valor esperado de la energía de estos $3N$ osciladores, el calor específico toma la forma:

$$C_v = \left(\frac{U}{T} \right)_{v \rightleftharpoons} = 3R \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2}$$

A alta temperatura se obtiene la ley de Dulong–Petit, y a baja se produce exponencialmente la caída del calor específico.

Pero realmente los osciladores armónicos no son independientes, sino que están fuertemente acoplados, con un espectro de frecuencias de vibración continuo: la caída del calor específico a bajas temperaturas es proporcional a T^3 , y no tiene la forma exponencial que obtuvo Einstein.

Debye tuvo en cuenta que la energía total del sistema es una suma de $3N$ osciladores con unos ciertos valores permitidos del vector de ondas $\vec{k}$ frecuencias $\omega(k)$. La suma puede aproximarse a una integral desde cero a infinito, sustituyendo el sumatorio sobre los vectores de onda permitidos por una función $D(k)$, densidad de estados por unidad de intervalo de

frecuencia (número de modos de vibración con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$). El modelo de Debye propone una cierta $D(\nu)$, introduciendo una frecuencia de corte ν_D , ya que vibraciones con longitud de onda menor que las distancias interatómicas, que se producen a altas temperaturas ($\nu = \frac{2\pi}{\lambda}$), no tienen significado físico.

Para este modelo, se obtiene un resultado:

$$C_V = 9nR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

, con $\theta_D = \frac{h\nu_D}{K_B}$

temperatura de Debye.

A altas temperaturas, de nuevo se obtiene la ley de Dulong–Petit, y a baja temperatura reproduce el comportamiento como T^3 de los resultados experimentales. De hecho, este modelo funciona mejor a bajas temperaturas, debido a que en esta situación sólo se excitan los fonones de baja frecuencia, lo que implica longitudes de onda grandes, que es precisamente cuando es válida una teoría elástica en aproximación del continuo.

Aunque el modelo de Debye sea bastante fiable, realmente no considera una densidad de estados realista; en esta práctica utilizamos un programa que la calcula y ofrece así un tercer modelo para la variación del calor específico con la temperatura.

Hay que añadir que debido a que la integración se realiza sobre el número de modos con frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, el resultado del calor específico así calculado no es muy sensible a los detalles del espectro de frecuencias, y podemos ver que $C_V(T)$ es función de $\frac{\theta_D}{T}$

, con lo que si θ_D varía con la temperatura, podemos expresar C_V como función de $\frac{\theta_D(T)}{T}$

. De hecho, la variación con la temperatura de la propia temperatura de Debye es más sensible a los detalles que el propio calor específico, utilizándose por tanto como variable para su representación.

2.- REALIZACIÓN DE LA PRÁCTICA

Vamos a estudiar la predicción de las curvas del calor específico dada por cada modelo, comparando con los resultados experimentales, explicando cuáles son los posibles fallos y por qué. En estas curvas, el calor específico está en unidades de $\frac{1}{3R}$

, es decir, que el valor unidad corresponde al límite predicho por la teoría clásica.

Tomaremos tres tipos de sólidos, de distintas estructuras cristalinas:

– argón sólido (estructura FCC)

- hierro (estructura BCC)
- diamante (estructura diamante).

Para el comportamiento en redes diatómicas utilizaremos los materiales cloruro de cesio (estructura CsCl) y cloruro sódico (estructura NaCl).

2.1 – CARÁCTER UNIVERSAL DE LA CURVA DE CALOR ESPECÍFICO

Tomando el modelo de Debye, vamos variando los valores de parámetros de material, es decir, el cociente entre constantes de fuerza a primeros y segundos vecinos, el grado de acoplamiento entre los átomos de la red. Podemos obtener una aproximación de la temperatura de Debye considerando la temperatura a la cual el calor específico tiene un valor mitad del correspondiente a altas temperaturas. Esto ocurre para $T = \frac{\theta_D}{4}$

, con lo que $D = 4T$. Así:

- D (argón) = 67.5 K
- D (hierro) = 358.4 K
- D (diamante) = 1600 K

Repetimos el procedimiento con el modelo que utiliza la densidad de estados realista:

- D (argón) = 57 K
- D (hierro) = 384.6 K
- D (diamante) = 1240 K

Podemos observar que se dan discrepancias entre los resultados de ambos modelos. Esto es debido en gran parte a la poca exactitud del modelo utilizado para hallar la temperatura, influyendo también el hecho de que el modelo de densidad de estados realista se aproxima más a la realidad (aunque debido a la imprecisión de nuestra medida no somos capaces de decidir cuál de las dos causas tiene mayor peso).

2.2 – VARIACIÓN CON LA TEMPERATURA DE DEBYE

Tomamos ahora el modelo de densidad de estados realista en términos de ω (T). A bajas temperaturas se puede ver que la temperatura de Debye depende de la temperatura, pero a altas es constante, y menor que el valor teórico. Como la temperatura de Debye es sensible a los cambios de temperatura, y este modelo es válido para valores bajos de la misma, parece lógico pensar que varíe más en dichos rangos, manteniéndose constante para valores altos.

La causa de que sea menor la temperatura de Debye del modelo realista que la teórica es debido a la densidad de estados utilizada. Estas funciones se representan frente a $\frac{\omega}{\omega_D}$

, y podemos ver que en la realista la cantidad $\frac{\omega}{\omega_D}$

es mayor que en la de Debye, es decir, considera una frecuencia de corte mayor. Sean dichas frecuencias MD

frecuencia de corte en el modelo de Debye y MR

frecuencia de corte en el modelo realista:

$$\begin{aligned} \text{corte} &= \frac{K_B}{h} \\ \frac{D}{K_B} &= \frac{\omega_{\text{corte}}}{\theta_D} \\ &= \text{constante.} \end{aligned}$$

Entonces, para que se mantenga constante, como MR mayor que MD, la temperatura de Debye debe ser menor, que es lo que sucede para el modelo realista.

La única estructura en la que a alta temperatura $D(T)$ es mayor que el valor teórico es en el CsCl, pero depende de los parámetros, del cociente entre constantes de fuerza a primeros y segundos vecinos: desde 3.3 hacia valores superiores el valor de la temperatura de Debye supera al valor teórico.

2.3 – COMPARACIÓN DE DIFERENTES MODELOS CON LOS DATOS EXPERIMENTALES

Tomamos los modelos de Einstein, Debye y densidad de estados realista, y los comparamos con los resultados experimentales.

Para el argón, el modelo de densidad de estados realista ajusta hasta 20 K (kelvin), pero sólo con un valor mínimo del cociente de fuerzas entre vecinos. Los modelos de Einstein y Debye ajustan bastante bien hasta 60K, dependiendo de los valores de dicho cociente, siendo más parecida a la experimental la curvatura del modelo de Debye.

Con el hierro, el modelo de Einstein no contempla el valor experimental obtenido, se sale fuera de la curva. Tanto el modelo de Debye como el realista contienen en sus respectivas curvas al punto experimental.

Para el diamante, el modelo de Einstein se aleja mucho, sucediendo lo mismo tanto para el modelo de densidad de estados realista como para el modelo de Debye.

Podemos ver que sólo se obtienen buenos resultados para las estructuras FCC, mientras que para la BCC y la estructura diamante se dan grandes discrepancias.

2.4 – COMPORTAMIENTO A BAJA TEMPERATURA

Para comparar los diferentes modelos a baja temperatura pasamos a la representación C_v frente a T^3 , y tratamos de estimar a qué temperatura reducida

$$\frac{T}{\theta_D}$$

la ley T^3 es una buena aproximación.

Tomamos distintas estructuras: argón sólido, hierro, diamante y cloruro de cesio (CsCl).

La variación de C_v a bajas temperaturas es proporcional a T^3 , con lo que las representaciones gráficas deberían ser rectas. Así podemos ver que el modelo de Einstein no ajusta bien, mientras que el de Debye y el

de densidad de estados realista son más exactos. Podemos considerar que hasta $T \approx 10$ K se cumple bien esta dependencia lineal para las cuatro estructuras seleccionadas. Y para cada una de ellas tenemos las siguientes temperaturas reducidas:

- $T_r(\text{argón}) = 0.1$ K
- $T_r(\text{hierro}) = 0.02$ K
- $T_r(\text{diamante}) = 0.006$ K
- $T_r(\text{CsCl}) = 0.08$ K

2.5 – EFECTO DE LOS DETALLES DE LA DENSIDAD DE ESTADOS

Tomamos las estructuras CsCl y NaCl para estudiar los efectos de las variaciones de los parámetros físicos en las redes diatómicas. Utilizamos para ello el modelo de densidad de estados realista, variando dichos parámetros, y calculamos la temperatura de Debye considerando la temperatura a la cual el calor específico tiene un valor mitad del correspondiente a altas temperaturas, que ocurre para $T = \frac{\theta_D}{4}$

, con lo que $D=4T$.

Para el NaCl, a medida que la relación de constantes de fuerza se hace menor, la curva se aplana, subiendo la temperatura. El cociente de masa tiene menos efecto, siendo mayor cuando es menor la relación de constantes de fuerza. Las temperaturas obtenidas:

$D = 202.6, 257.1, 350.7, 436.4, 483.1, 592.0, 788.9$, todas en grados kelvin.

El comportamiento con los parámetros físicos es similar para el CsCl, obteniéndose las temperaturas:

$D = 93.2, 124.3, 139.8, 310.7$ (K), y un rango prácticamente continuo entre 107 y 217 kelvin.

2.6 – ESTRUCTURAS CRISTALINAS DIATÓMICAS

Seleccionamos el CsCl con una relación de masas de 100:1, para que el modo óptico sea estrecho y esté bien aislado. Así, en el modelo realista, aparece una densidad de estados con un pico grande y estrecho. Comparamos dicho modelo con el de Debye y el combinado Einstein–Debye, para ver cuál constituye una mejor aproximación. El de Debye se aleja mucho, aunque a bajas temperaturas se acerca al realista, mientras que el combinado se parece más en general (a pesar de seguir teniendo bastantes diferencias), difiriendo sobre todo a bajas y altas temperaturas.

3.– CONCLUSIONES

De todo lo observado podemos deducir que todos los modelos tienen aspectos positivos y negativos, dependiendo del grado de exactitud que queramos conseguir.

También podemos ver que los buenos resultados dependen del grado de temperatura que estemos estudiando y del tipo de estructura cristalina.

Para altas temperaturas, la aproximación clásica es válida, mientras que a bajas debemos optar por el modelo de Debye, mejorándolo si tomamos una densidad de estados realista. Finalmente, para estructuras diatómicas, combinando los modelos de Einstein y Debye podemos obtener una buena aproximación a temperaturas medias.