

RELACIONES DE DISPERSIÓN PARA VIBRACIONES RETICULARES OBTENIDAS MEDIANTE CÁLCULO NUMÉRICO

Manuel Jiménez Melendo

RESUMEN

Se ha desarrollado un programa de cálculo de las relaciones de dispersión de las vibraciones reticulares en sólidos cristalinos de una, dos y tres dimensiones, con bases monoatómica y diatómica, en la aproximación de vecinos que se desee. El programa permite utilizar diferentes potenciales de interacción, incluyendo el potencial coulombiano, así como visualizar el movimiento colectivo de los átomos del cristal en los modos normales. El principal objetivo de este programa es facilitar la adquisición de conocimientos en Dinámica Reticular a los estudiantes de la asignatura de Física del Estado Sólido.

ABSTRACT

A computer program has been developed to calculate and display the phonon dispersion curves, as well as the density of states and the specific heat, for one-, two- and three-dimensional orthogonal crystals with monoatomic and diatomic basis. The program allows different interatomic forces between particles, up to the desired neighbor interaction degree. It also displays the movement of the atoms in the normal modes of vibration. The aim of this program is to provide students of Solid State Physics with a valuable new opportunity to understand the underlying physics in Lattice Dynamics.

INTRODUCCIÓN

Muchos problemas físicos no tienen solución analítica, o bien ésta no es simple, salvo en casos muy restringidos y normalmente alejados de la realidad. La posibilidad de disponer de ordenadores personales de gran capacidad y rapidez de cálculo permite hoy en día abordar la búsqueda de las soluciones a estos problemas mediante métodos numéricos cada vez más elaborados y cercanos a la realidad. Pero aparte de la utilidad de los ordenadores en la investigación y en el desarrollo de modelos, también son claras sus aplicaciones didácticas en la enseñanza de las ciencias (Boardman y otros, 1990; Valdés y Valdés, 1994). Con ayuda de programas adecuados, el profesor puede contar con un medio muy útil para visualizar gráficamente situaciones y problemas complejos, que frecuentemente sólo tienen soluciones analíticas mediante drásticas aproximaciones al fenómeno real. Igualmente, la posibilidad de que el estudiante disponga de una herramienta que le permita conocer, de forma amena y rápida, el efecto producido por un cambio en las condiciones del problema es muy atractiva, ya que amplía las posibilidades de una mejor comprensión del fenómeno. Se introduce así una componente autointeractiva en el proceso de aprendizaje, que era impensable hasta hace poco tiempo.

TITULAR DEL PROYECTO: Manuel Jiménez Melendo. Dpto. de Física de la Materia Condensada. Facultad de Física. Universidad de Sevilla. Avda. Reina Mercedes. 41012 SEVILLA. Tel.: (95) 4552891 (Ext. 164).

En el presente trabajo tratamos de resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de las partículas reticulares de un sólido cristalino considerando las fuerzas restauradoras que actúan sobre ellas debido al enlace químico, con objeto de generar las curvas de dispersión de las vibraciones reticulares. Este problema lleva adicionalmente a consideraciones sobre las condiciones para la propagación de ondas en una red periódica, su contenido energético y el carácter específico de las ondas reticulares, que forman parte de la "Dinámica reticular", un tópico esencial dentro de la Física del Estado Sólido. Sin embargo, la complejidad matemática (que no tanto conceptual) hace virtualmente imposible resolver analíticamente la ecuación dinámica más que en casos extremos (red monodimensional en la aproximación de primeros vecinos), lo que limita las posibilidades de adquisición de conocimientos de los estudiantes en esta materia. El programa calcula los espectros de vibración de las ondas reticulares y de las magnitudes asociadas a cristales de una, dos y tres dimensiones, considerando las interacciones entre partículas reticulares hasta el grado que se desee. La comparación de los resultados calculados con las predicciones de los modelos teóricos permitirá una mayor comprensión del origen de las aproximaciones realizadas y de su rango de validez a los estudiantes de Física del Estado Sólido.

1. VIBRACIONES RETICULARES EN UN SÓLIDO CRISTALINO

Si se suministra energía térmica a una partícula reticular (átomo o ión), se distribuye rápidamente sobre toda la red por interacción mutua entre las partículas. Las excitaciones locales darán lugar, pues, a vibraciones colectivas de todo el sistema de partículas. Este problema, que en principio es muy complejo, se puede simplificar mediante dos suposiciones básicas: (1) la posición de equilibrio sobre la cual oscila cada átomo es un nudo reticular de Bravais; y (2) los átomos oscilan sobre su posición de equilibrio con una amplitud pequeña comparada con la distancia interatómica.

Consideremos un cristal con N celdas unidad primitivas en un volumen V , con una base formada por p átomos. Definimos la posición de equilibrio del átomo α de la base en la celda unidad n como: $\vec{R}_{n\alpha} = \vec{R}_n + \vec{R}_\alpha$, donde \vec{R}_n define el origen de la celda n -ésima ($n = 1, 2, \dots$) y \vec{R}_α la posición de equilibrio del átomo α -ésimo de la base ($\alpha = 1, 2, \dots, p$) medida a partir de dicho origen. El desplazamiento instantáneo del átomo $n\alpha$ respecto de su posición de equilibrio es $\vec{u}_{n\alpha}(t)$, de forma que la posición instantánea $\vec{r}_{n\alpha}$ de dicho átomo es

$$\vec{r}_{n\alpha} = \vec{R}_{n\alpha} + \vec{u}_{n\alpha}.$$

El hamiltoniano H del cristal contiene un término de energía cinética T de las partículas reticulares y otro de energía potencial U de interacción entre ellas. El primer término tiene la forma:

$$T = \sum_{n,\alpha,i} \frac{1}{2} M_\alpha \dot{u}_{n\alpha i}^2$$

donde M_α es la masa del átomo α -ésimo de la base, y el índice i distingue las tres coordenadas cartesianas ($i = 1, 2, 3$). En la aproximación de pequeñas amplitudes de vibración respecto de

posición media de equilibrio, la energía potencial se puede desarrollar en potencias del vector desplazamiento instantáneo, en la forma:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{R}) + \sum_{n,\alpha,i} \frac{\partial U(\vec{r})}{\partial R_{n\alpha i}} \cdot u_{n\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,\alpha,i \\ n',\alpha',i'}} \frac{\partial^2 U(\vec{r})}{\partial R_{n\alpha i} \partial R_{n'\alpha' i'}} \cdot u_{n\alpha i} \cdot u_{n'\alpha' i'} + \dots \quad (2)$$

El primer término del desarrollo es una constante, ya que corresponde a la energía potencial del cristal en equilibrio. Podemos omitir este término, ya que no contribuye a la dinámica de las vibraciones reticulares. El segundo término del desarrollo es lineal en $u_{n\alpha i}$, que es nulo ya que desarrollamos sobre las posiciones de equilibrio. El tercer término es cuadrático en $u_{n\alpha i}$, y es el único que se retiene en la aproximación armónica. Con esta aproximación, el hamiltoniano del sólido se puede resolver en una suma de términos independientes con la forma de hamiltonianos de osciladores armónicos. Esta es la base de la cuantización de las vibraciones reticulares y de su descripción como un gas de fonones (excitaciones elementales) que no interaccionan entre sí. La mayoría de los fenómenos asociados con el subsistema reticular se pueden explicar dentro de este simple formalismo. Sin embargo, otros fenómenos (conductividad térmica, dilatación, etc.) requieren la presencia de términos superiores (anarmónicos) en el desarrollo de la energía potencial del cristal.

Dentro de la aproximación armónica, la ecuación de movimiento de la partícula $n\alpha$ es:

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{n\alpha i} = - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha i}} = - \sum_{n',\alpha',i'} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{n\alpha i} \partial R_{n'\alpha' i'}} \cdot u_{n'\alpha' i'} = - \sum_{n',\alpha',i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \cdot u_{n'\alpha' i'} \quad (3)$$

donde $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ es la fuerza en la dirección i sobre el átomo α en la celda unidad n cuando el átomo α' de la celda n' se desplaza una distancia unidad en la dirección i' . Φ es una matriz de $3pN$ filas y columnas denominada matriz de constantes de fuerza, cuyas componentes se pueden calcular fácilmente para un potencial de pares de partículas separadas una distancia

$\rho = |\vec{R}_{n'\alpha'} - \vec{R}_{n\alpha}|$ mediante la expresión:

$$- \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \frac{R_{n'\alpha' i'} - R_{n\alpha i}}{\rho} \cdot \left(U'' - \frac{U'}{\rho} \right) \cdot \frac{R_{n'\alpha' i'} - R_{n\alpha i}}{\rho} + \frac{U'}{\rho} \delta_{ii'} \quad (4)$$

donde U' y U'' son la primera y segunda derivada de la energía potencial. La expresión (4) también puede utilizarse para el potencial coulombiano, sustituyendo la energía potencial por una efect de la forma (Venkataraman, 1975):

$$U(\rho) = \frac{q \cdot q'}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \operatorname{erfc}(y)$$

donde $y = \eta \cdot \rho$, con $\eta \sim 1/(\text{dimensión de la celda unidad})$.

La ecuación (3) tiene soluciones de la forma:

$$u_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \cdot v_{n\alpha i} \cdot e^{-i\omega t}$$

donde se ha introducido el factor $1/\sqrt{M_\alpha}$ por conveniencia, y $v_{n\alpha i}$ es la parte independiente

del tiempo. La simetría de traslación requiere que las constantes de fuerza $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ no depend de los índices de celda n y n' de forma separada, sino sólo de su diferencia $n-n'$. Es decir:

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

Con esta condición, y utilizando el teorema de Bloch para la solución independiente del tiempo

$$v_{n\alpha i} = c_{\alpha i} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$$

las ecuaciones de movimiento (3) se pueden escribir en la forma:

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha', i'} \left[\sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha} \cdot M_{\alpha'}} \cdot \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n - n') \cdot e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} \right] \cdot c_{\alpha' i'}$$

Ya que el sumatorio sobre n' se puede cambiar a otro sobre $n'-n$, se tiene finalmente:

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha', i'} D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\vec{q}) \cdot c_{\alpha' i'} \quad (1)$$

con $D_{\alpha i}^{\alpha i'}(\vec{q})$ definido por la ecuación (9). D es una matriz de $3p$ filas y columnas, denominada matriz dinámica. La ecuación (10) tiene $3p$ autovalores de Ω^2 para cada vector de onda \vec{q} . Ya que D es hermítica, los $\Omega_j(\vec{q})$ ($j = 1, 2, \dots, 3p$) sólo pueden ser reales o imaginarios puros. Esta última posibilidad se puede eliminar, ya que conduciría a desplazamientos $u_{n\alpha i}$ continuamente crecientes o decrecientes con el tiempo (ecuación 6). Para cada autovalor $\Omega_j(\vec{q})$ existen tres autovectores $c_{\alpha i} = e_{\alpha i}^j(\vec{q})$ que se pueden combinar en un vector, definido excepto por un factor común que se puede escoger de forma que los $\bar{e}_{\alpha}^j(\vec{q})$ estén normalizados (y sean ortogonales entre sí). Por tanto, el desplazamiento asociado a una frecuencia dada $\Omega_j(\vec{q})$ viene dado por:

$$\bar{u}_{n\alpha}^j(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} \cdot \bar{e}_{\alpha}^j(\vec{q}) \cdot e^{i[\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega_j(\vec{q})t]} \quad (11)$$

a partir del cual se construyen las soluciones generales.

Como se indicó anteriormente en la Introducción, la ecuación (10) tiene una solución analítica simple sólo en el caso monodimensional con base monoatómica o diatómica, y en la aproximación de primeros vecinos. Esta es la situación que se resuelve habitualmente en las aulas y que aparece en los libros de texto de Física del Estado Sólido. El problema con más dimensiones y/o más vecinos es virtualmente inabordable por su complejidad matemática. Esta misma limitación de cálculo impide también el estudio de las vibraciones reticulares en los cristales iónicos (incluso en una dimensión), ya que el largo alcance de las fuerzas coulombianas requiere la resolución de la ecuación (10) con un gran número de vecinos.

Con el fin de salvar estos obstáculos, se ha desarrollado un programa que permite acceder de forma rápida y gráfica a las relaciones de dispersión, así como a otras magnitudes asociadas (densidad de estados y capacidad calorífica), en cristales de una, dos y tres dimensiones, con base monoatómica o diatómica, en la aproximación de vecinos que se desee. Además, permite la visualización del movimiento de las partículas reticulares (en una y dos dimensiones) en los modos normales escogidos por el usuario, que puede ser de gran ayuda para comprender el movimiento colectivo de las partículas reticulares asociado a una excitación elemental.

2. METODOLOGÍA

El lenguaje de programación escogido para el desarrollo de nuestro trabajo ha sido FORTRAN, ampliamente difundido entre la comunidad científica debido a su elevada velocidad de ejecución y capacidad para efectuar cálculos de gran precisión, así como a las potentes librerías matemáticas disponibles en este lenguaje. El programa trabaja en cualquier ordenador personal

compatible IBM. El programa se ha desarrollado con Microsoft Fortran PowerStation v1.0, q está diseñado para trabajar en DOS. Sin embargo, el programa también se ejecuta correctamente bajo Windows 95 con un parche gráfico suministrado Microsoft. El cálculo de los autovalores autovectores de la ecuación (10) se realiza con las rutinas adecuadas del paquete matemático LAPACK (Anderson y otros, 1995), que se han mostrado muy eficientes.

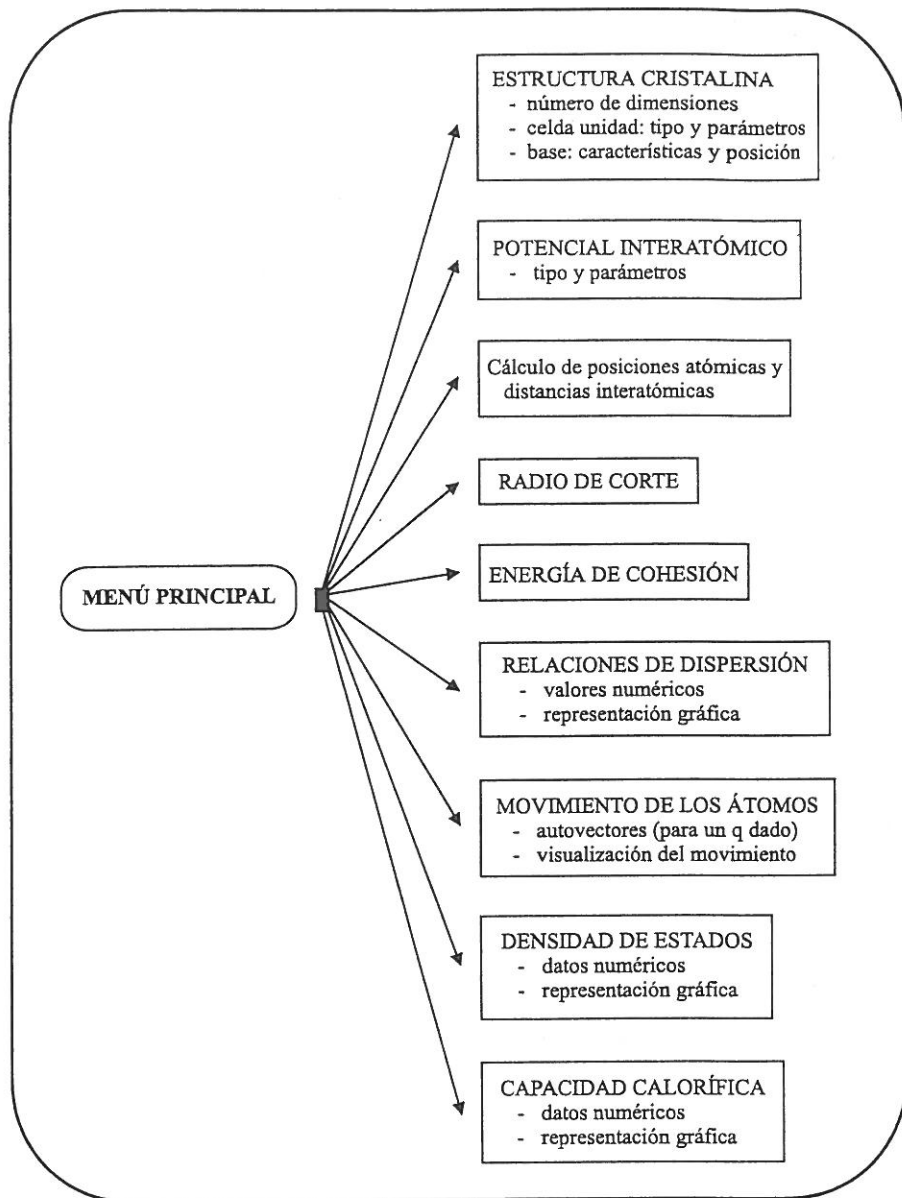


Figura 1. Esquema del programa FONON para el cálculo de las relaciones de dispersión de las vibraciones reticular

En la figura 1 se muestra el esquema de las distintas unidades funcionales en que se ha estructurado el problema. Con el programa principal se inicializan las constantes y variables, y se presenta un menú que permite acceder a las demás unidades y se encarga de la comunicación entre las unidades del nivel inferior. El programa principal también desactiva las subrutinas que no sean accesibles en cada momento. Todos los datos introducidos por el usuario, así como los valores de las diferentes magnitudes calculadas por el programa, se muestran en pantalla y se guardan en un fichero ASCII previamente definido por el usuario.

El programa comienza solicitando al usuario que defina la estructura cristalina (número de dimensiones, tipo de celda, parámetros reticulares, número de átomos de la base, masa y carga de los átomos, y posición de los mismos dentro de la celda unidad). El programa permite definir celdas primitivas y múltiples para los sistemas cristalinos ortogonales (cuadrado y rectangular en dos dimensiones, y ortorrómbico, tetragonal y cúbico en tres dimensiones). Con estos datos, el programa calcula y muestra las posiciones atómicas (el límite se ha establecido en 1000 átomos) y las distancias interatómicas.

A continuación, el programa solicita al usuario que elija un tipo de potencial de interacción (Lennard-Jones, Born-Mayer, Gilbert, coulombiano y serie geométrica simple) y que introduzca los parámetros correspondientes, así como el radio de corte, es decir, el número de vecinos que se han de tener en cuenta en el cálculo de las relaciones de dispersión. Con estos datos, el programa calcula las constantes de fuerza y resuelve el problema de autovalores para determinar las curvas de dispersión, que se muestran tanto en forma numérica como gráfica. También se puede visualizar el movimiento colectivo de los átomos (en una y dos dimensiones) para un vector de onda dado. Por último, el programa calcula la capacidad calorífica a volumen constante en función de la temperatura. Para ello, el programa previamente calcula la función densidad de estados mediante un sistema de muestreo de la primera zona de Brillouin desarrollado por Filippini y otros (1976).

La validez del programa se ha verificado contrastando los datos obtenidos para sólidos reales iónicos y de gases inertes con los resultados de la literatura (Bilz and Kress, 1979). Es de destacar que el programa es muy interactivo, ya que permite variar sólo algún dato del problema sin necesidad de introducir los demás de nuevo. Esto permite observar rápidamente el efecto de dicho cambio sobre las soluciones del problema.

3. RESULTADOS

En esta sección se va a ilustrar la aplicación del programa FONON a una red bidimensional cuadrada de parámetro $a = 3 \text{ \AA}$, con una base de dos átomos de masas 20 y 15 una, situados en las coordenadas fraccionarias (0,0) y (1/2,1/2), respectivamente. Se ha utilizado un potencial de interacción simple, con una constante de fuerza de 20 N/m para primeros vecinos y una razón de 1/5 para los sucesivos vecinos. En esta situación, aparentemente tan simple, el cálculo matemático es tan laborioso que hace virtualmente imposible su resolución analítica.

La figura 2 muestra las relaciones de dispersión obtenidas para esta estructura a lo largo de las direcciones [1,0] y [1,1], para dos radios de corte diferente, 4 \AA (que incluye hasta los segundos vecinos) y 10 \AA (que incluye hasta los 12° vecinos). La estructura es inestable en la aproximación de primeros vecinos, como lo demuestra las frecuencias imaginarias obtenidas para esta situación. Se obtienen dos ramas acústicas y dos ramas ópticas (longitudinal y transversal),

como era de esperar. Entre ambos tipos de ramas se presenta un rango de frecuencias prohibidas. Se observa que el único efecto del radio de corte es aumentar ligeramente los valores de frecuencia cuando se considera mayor número de átomos, pero se mantiene la misma forma de curvas de dispersión. Este resultado muestra que, para el caso de potenciales de corto alcance, suficiente con considerar la presencia de sólo algunos vecinos en la ecuación dinámica.

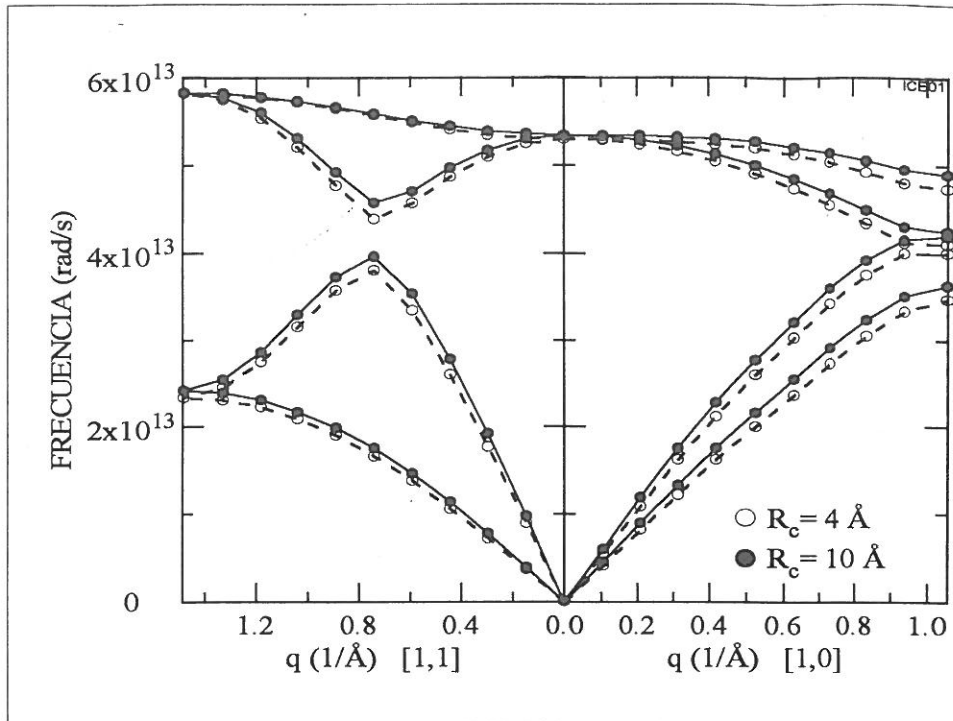


Figura 2. Curvas de dispersión para una red bidimensional cuadrada de parámetro reticular $a = 3 \text{ \AA}$ y base diatómica (texto para los detalles de la base), con dos radios de corte distintos

En la figura 3 se muestra la función densidad de estados $D(\omega)$ frente a la frecuencia ω para un radio de corte de 10 \AA . También se muestra el resultado predicho por el modelo de Debye ($D(\omega) \propto \omega$) con una temperatura de Debye $\theta_D = 438 \text{ K}$. A partir de esta magnitud se calcula capacidad calorífica en función de la temperatura (figura 4). Se observa que, para altas temperaturas, C_V tiende al valor clásico de la ley de Dulong y Petit $4Nk = 33.2 \text{ J/mol.K}$, donde k es la constante de Boltzmann, y varía como T^2 a bajas temperaturas, de acuerdo con el modelo de Debye, ya que a estas temperaturas sólo los modos normales de menor energía están excitados, para los cuales la relación de dispersión es lineal (figura 2). Del ajuste de los datos obtenidos para el cristal bidimensional con la expresión derivada del modelo de Debye para bajas temperaturas se ha obtenido el valor de 438 K para la temperatura de Debye.

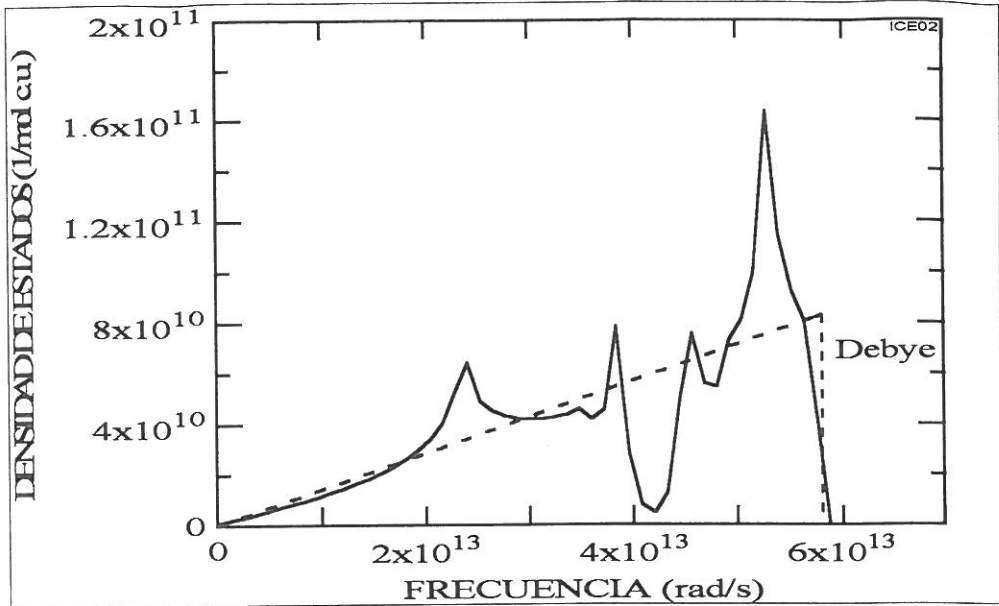


Figura 3. Densidad de estados $D(\omega)$ en función de la frecuencia ω para una red cuadrada diatómica. También se muestra la función $D(\omega)$ predicha por el modelo de Debye con una temperatura $\theta_D = 438$ K, deducida del ajuste de la capacidad calorífica a bajas temperaturas (ver figura 4)

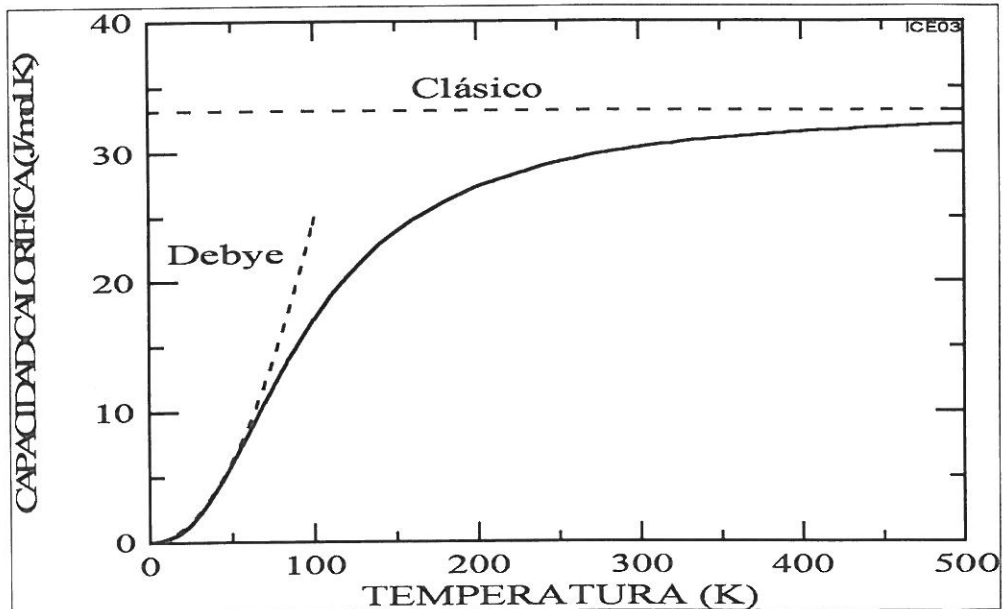


Figura 4. Capacidad calorífica molar de una red bidimensional cuadrada con base diatómica, comparada con la ley clásica de Dulong y Petit y con la curva predicha por el modelo de Debye. Del ajuste de bajas temperaturas se deduce que $\theta_D = 438$ K

BIBLIOGRAFÍA

- ANDERSON, E., BAI, Z., BISCHOF, C., DEMMEL, J., DONGARRA, J., DU CROZ GREENBAUM, A., HAMMARLING, S., MCKENNEY, A., OSTROUCHOV, S. SORENSEN, D. (1995). *LAPACK User's Guide, Second Edition*. Philadelphia, Society Industrial and Applied Mathematics.
- BILZ, H. y KRESS, W. (1979). *Phonon Dispersion Relations in Insulators*. Berlin. Springer Verlag.
- BOARDMAN, A.D., COOPER, G.S. y SWAGE, J. (1989). The place of computers in the teaching of physics. *European Journal of Physics*, 10, 161-172.
- FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, C.M., SIMONETTA, M. y SUFFRITTI, G.B. (1976). Lattice Dynamical Applications to Crystallographic Problems: Consideration of the Brillouin Zone Sampling. *Acta Crystallographica, A* 32, 259-264.
- VALDÉS, R. y VALDÉS, P. (1994). Utilización de los ordenadores en la enseñanza de la Física. *Revista Española de Física*, 8, 50-52.
- VENKATARAMAN, G., FELDKAMP, L.A. y SAHNI, V.C. (1975). *Dynamics of Perfect Crystals*. Cambridge, M.I.T. Press.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece los valiosos comentarios y sugerencias del Dr. A. Criado Vega Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla, así como la ayuda económica del Instituto de Ciencias de la Educación de la Universidad de Sevilla.