

## Capacitats calorífiques en sòlids. Model d'Einstein.

És un fet experimental que, a temperatura ambient, els calors molars dels elements en estat sòlid presenten un valor de 6 cal/mol·K (Llei de Dulong i Petit). A molt baixes temperatures aquesta capacitat calorífica comença a minvar i, finalment, s'anul·la a  $T = 0K$ . També és conegut que les discrepàncies més grans amb aquesta llei la presenten els elements amb menor pes atòmic.

Amb l'objectiu d'explicar aquests resultats Einstein va proposar un model que es basa amb les següents hipòtesis:

- En els sòlids no hi ha translació ni rotació de les seves individualitats. Aleshores únicament la vibració contribueix a la capacitat calorífica.
- El àtoms d'una xarxa vibren independentment uns dels altres. Cada vibració atòmica es descompon a la vegada en tres modes normals també independents i que representen oscil·lacions al llarg dels tres eixos.
- Les vibracions són harmòniques. A més a més, com el model és homogèni i isòtrop, els tres modes normals de cada àtom oscil·len amb la mateixa freqüència de vibració  $\nu$ . Com també és la mateixa, la freqüència en que oscil·len tots els àtoms de la xarxa.

Aleshores aquest model no és més que la col·lecció d'àtoms independents oscil·lant segons tres modes normals. La funció de partició serà doncs,

$$f_v = f_x \cdot f_y \cdot f_z; \quad \text{amb} \quad f_x = f_y = f_z = \frac{1}{1 - e^{-\Theta/T}}, \quad \text{i} \quad \Theta = h\nu/k \quad (1)$$

En altres paraules, hi ha tres contribucions iguals a la capacitat calorífica:  $c_v = c_v(x) + c_v(y) + c_v(z) = 3c_v(x)$ . Per substitució de la funció de partició en la fórmula que relaciona la capacitat calorífica molar d'un mode normal i la funció de partició,

$$c_v(x) = 2RT \left( \frac{\partial \ln f_x}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln f_x}{\partial T^2} \right)_v, \quad (2)$$

obtenim, després d'operar, que

$$c_v = 3Ru^2 \frac{e^u}{(e^u - 1)^2} \quad \text{amb} \quad u = \frac{\Theta}{T}. \quad (3)$$

La representació d'aquesta funció és una corba que arranca de zero si  $T = 0$ , creix fortament en un petit interval de temperatures i, després, tendeix asimptòticament a  $3R \approx 6$  cal/mol·K. La constant  $\Theta$  s'anomena temperatura caracterísitica d'Einstein del sòlid.

Acudint a la fórmula (3) veiem que (a) En el límit  $T \gg \Theta$ , el quocient  $\Theta/T \rightarrow 0$  i  $c_v \rightarrow 3R$ . (b) En el límit  $T \ll \Theta$ , el quocient  $\Theta/T \rightarrow \infty$  i  $c_v \rightarrow 0$ , cosa que descriu el comportament experimental de manera correcta.

Cal notar que des de la dependència de la freqüència amb la massa i la constant de força,  $\nu = \sqrt{k/m}$ , podem inferir una proporcionalitat directa entre la temperatura caracterísitica d'Einstein,  $\Theta = h\nu/kT$ , i la rel quadrada de la constant de força, així com una proporcionalitat inversa amb la rel quadrada de la massa. En altres paraules, els sòlids amb els enllaços més forts i les masses atòmiques més petites presentaran una major temperatura caracterísitica d'Einstein. Aleshores, compostos com ara el diamant amb una massa atòmica molt petita (12) i forts enllaços covalents, presenten una temperatura caracterísitica d'Einstein  $\Theta$  gran, mentre que altres com el plom, amb una massa atòmica molt gran (207.2) i amb enllaços que presenten una petita constant de força (l'enllaç metal·lic permet una maleabilitat, cosa que denota poca cohesió entre àtoms) presenten una temperatura caracterísitica d'Einstein  $\Theta$  petita. En conseqüència, el diamant, amb una  $\Theta$  gran, començarà a tenir una discrepància significativa entre la seva capacitat calorífica molar i allò que indica la llei de Dulong i Petit a una temperatura més elevada que el plom. En altres paraules, a temperatures elevades tots dos tenen una capacitat calorífica molar d'acord amb la llei de Dulong i Petit. Aleshores, comencem a baixar la temperatura fins que, a una certa temperatura, el diamant començarà a discrepar amb aquesta llei mentre que el plom encara mostrarà un acord perfecte. Aquesta predicció del model torna a estar en perfecte acord amb l'experimentació.

En general el model d'Einstein mostra un acord molt bo amb l'experimentació, excepte que a temperatures molt baixes no reproduceix be la dependència cúbica amb la temperatura de la capacitat calorífica ( $c_v \propto T^3$ ). La millora del model d'Einstein fou proporcionada per Debye, en considerar que els modes normals de vibració en el sòlid s'extenen en tota la xarxa i que presenten diferents freqüències de vibració. El model de Debye, que estudiarem en l'apartat següent, fins i tot presenta, a temperatures molt baixes, una bona dependència (cúbica) de la capacitat calorífica amb la temperatura.

## Capacitats calorífiques en sòlids. Model de Debye.

Hem vist que en model d'Einstein s'assumeix que tots els àtoms d'un cristall vibren amb una mateixa freqüència i que aquesta freqüència és la mateixa per a cadascuna de les tres direccions de l'espai. El model de Debye considera l'existència dels modes normals del cristall i, aleshores, suma les contribucions d'aquests modes normals. En altres paraules, si escrivim la capacitat calorífica molar d'un sòlid com la suma de les contribucions  $c_v(\nu_i)$  de les diferents freqüències que, eventualment, poden estar  $g(\nu_i)$  vegades degenerades,

$$c_v = \sum_i g(\nu_i) c_v(\nu_i), \quad (4)$$

on

$$c_v(\nu_i) = k u_i^2 \frac{e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} ; \quad u_i = \frac{h\nu_i}{kT}, \quad (5)$$

el model d'Einstein assumeix que  $g(\nu_i) = 3N_A \delta_{\nu_i, \nu_E}$ . Aleshores la capacitat calorífica molar  $c_v$  és simplement:

$$c_v = \sum_i 3N_A c_v(\nu_i) \delta_{\nu_i, \nu_E} = 3R u_E^2 \frac{e^{u_E}}{(e^{u_E} - 1)^2}. \quad (6)$$

En el model de Debye, considerem que el sòlid és un medi continu i elàstic. Hi ha  $3N_A$  modes normals de vibració amb freqüències que van des d'un valor mínim  $\nu_m \approx 0$  fins a un valor màxim  $\nu_M$  (que, òbviament, ha de ser finit). Aquest valor màxim és diferent en els diferents materials i depen de les forces d'enllaç entre àtoms de cada cristall particular. En conseqüència les diferents freqüències formen un quasi continu i quan parlem de degeneració  $g(\nu)d\nu$  ens referim al nombre de freqüències que hi ha entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ . Aquesta ve calculada a l'apèndix i val:

$$g(\nu)d\nu = \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) 4\pi V \nu^2 d\nu = AV \nu^2 d\nu \quad (7)$$

on  $V$  és el volum molar del cristall,  $v_t$  és la velocitat a la qual es propaga l'ona elàstica transversal<sup>1</sup> a través del cristall i  $v_l$  és la velocitat a la qual es propaga l'ona elàstica longitudinal<sup>2</sup>. El fet que hi ha un factor 2 sobre  $v_t$  i un factor 1 sobre  $v_l$  deriva del fet que hi ha dues direccions transversals linealment independents i sols una longitudinal.

La capacitat calorífica molar segons el model de Debye és doncs:

$$c_v = \int_0^{\nu_M} AV \nu^2 c_v(\nu) d\nu. \quad (8)$$

Podem determinar fàcilment  $\nu_M$  si ens adonem que la suma de degeneracions és el nombre total de modes normals<sup>3</sup>. Aleshores,

$$3N_A = \int_0^{\nu_M} g(\nu) d\nu = AV \int_0^{\nu_M} \nu^2 d\nu = \frac{AV \nu_M^3}{3} \quad (9)$$

aleshores  $\nu_M^3 = \frac{9N_A}{AV}$ , amb la qual cosa la degeneració queda,

$$g(\nu) = \nu^2 \frac{9N_A}{\nu_M^3} = \left( \frac{kT}{h} \right)^2 u^2 \frac{9N_A}{\nu_M^3} \quad (10)$$

<sup>1</sup>El medi vibra perpendicular a la direcció de propagació de l'ona elàstica.

<sup>2</sup>El medi vibra en la mateixa direcció de propagació de l'ona elàstica.

<sup>3</sup>El nombre de modes vibracionals d'un sistema de  $N$  partícules és  $3N - 6 \approx 3N$  atés que el nombre d'àtoms del cristall  $N$  és molt gran.

on hem tingut en compte la definició de  $u$ , Eq. (5).

Substituint  $c_v(\nu)$ , Eq. (5), i  $g(\nu)$ , Eq. (10) en Eq. (8) obtenim:

$$c_v = \frac{9R}{\nu_M^3} \int_0^{\nu_M} u^4 \left(\frac{kT}{h}\right)^2 \frac{e^u}{(e^u - 1)^2} \left(\frac{kT}{h}\right) du = 9R \left(\frac{kT}{\nu_M h}\right)^3 \int_0^{u_M} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \mathcal{I} \quad (11)$$

on definim la temperatura característica de Debye  $\Theta_D = h\nu_M/k$ . Podem escriure, doncs, que  $u_M = \Theta_D/T$ .

En el límit d'altres temperatures ( $u \rightarrow 0$ ) podem desenvolupar l'integrand de la integral  $\mathcal{I}$  en sèrie Taylor:

$$\frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} = \frac{u^4(1 + u + u^2 + \dots)}{(u + u^2 + \dots)^2} \approx u^2. \quad (12)$$

Aleshores, en aquest límit, l'Eq. (11) se simplifica:

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} u^2 du = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3R \approx 6 \text{ cal/molK} \quad (13)$$

En el límit de baixes temperatures (si  $T \rightarrow 0$ , aleshores,  $u \rightarrow \infty$ ) podem calcular l'integral:

$$\int_0^{u_M} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du \approx \int_0^{\infty} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du = \frac{4}{15} \pi^4. \quad (14)$$

Aquesta darrera integral no és elemental de fer (Vegeu e.g. Arfken p.336 on la calcula en termes de la funció  $z$  de Riemann). La podeu calcular però sense problemes fent ús d'un programa de càlcul simbòlic com ara el Mathematica. Portant l'Eq. (14) a l'Eq. (11) obtenim

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{4}{15} \pi^4 = \frac{36}{15} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \quad (15)$$

equació que revela una proporcionalitat amb  $T^3$  en el límit de baixes temperatures, com es comprova experimentalment que succeeix.

## Apèndix: Degeneració de les ones longitudinals d'un cristall

L'equació de l'amplitud  $\Psi$  d'una ona longitudinal que es propaga en un cristall és  $\Psi = A \sin \vec{k} \vec{r}$  amb  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  i  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ . Considerem, per simplificar, que el nostre cristall té forma cúbica d'aresta  $L$ . La condició de contorn en cada paret per a les ones elàstiques estacionàries és que la seua amplitud siga nula, aleshores:  $k_i L = n_i \pi$ , amb  $n_i = 0, 1, 2, \dots$

El nombre d'ones estacionàries amb una freqüència menor que  $\nu_0$  la podem calcular de manera anàloga a quan contavem estats quàntics d'una partícula en una caixa cúbica amb una energia menor que  $E_0$ :

$$N(\nu < \nu_0) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{3/2} = \frac{4\pi}{24} \frac{L^3 k^3}{\pi^3} = \frac{4\pi}{24} \frac{V k^3}{\pi^3}. \quad (16)$$

Si tenim en compte que  $1/\lambda = \nu_l \cdot \nu$  i  $1/\lambda = 2\pi/|k|$ , trobem que  $|k| = 2\pi\nu/\nu_l$ . Aleshores,

$$N(\nu < \nu_0) = \frac{4}{3} \pi V \frac{\nu^3}{\nu_l^3}. \quad (17)$$

Entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  hi ha doncs,

$$g(\nu) d\nu \equiv dN(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{\nu_l^3} V d\nu. \quad (18)$$

## Vibracions en cristalls reals.

El model d'Einstein considera una única freqüència de vibració de la xarxa (que es correspon amb una densitat tipus funció delta  $g(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$ ). Per la seva banda el model de Debye considera un sòlid homogeni elàstic que pot permetre la propagació de qualsevol ona sense dispersió (les velocitats de propagació longitudinal i transversal  $v_l$  i  $v_t$  són constants i independents de la freqüència). Sols introdueix una restricció, que el medi homogeni no permeta la propagació de freqüències que superen una freqüència màxima  $\nu_M$  (o, equivalentment, una longitud d'ona mínima  $\lambda_m$ ). Podem interpretar aquesta restricció com una modelització del fet que un sòlid real, que no és homogeni sinó 'granulos', i.e., no és un continu sinó una xarxa d'àtoms discrets de constant de xarxa  $a$ , no té manera de permetre la propagació d'ones amb  $\lambda < a$ .

Pel seu caràcter de medi homogeni, aquest model inclou únicament l'anomenada branca acústica vibracional, és a dir, modela les vibracions d'una xarxa real ('granulada') en la que les cel·les elementals són a la vegada primitives. No pot modelar aquelles xarxes anomenades 'amb base', en les que cada punt de la xarxa representa una estructura complexa, com ara una molècula o simplement un grup d'àtoms. L'existència d'enllaços forts entre els grups d'àtoms que hi ha en un punt de la xarxa i enllaços menys forts entre àtoms pertanyents a dos punts veïns de la xarxa, dóna lloc a bandes de vibració en distintes regions de l'espectre. Aquells modes normals en els que la base de la xarxa és mou sense distorsió conformen l'anomenada branca acústica. El modes de major freqüència, que alteren la geometria de la base, conformen les anomenades bandes òptiques. Curiosament, aquestes últimes s'extenen en un rang de freqüències relativament estret i ajusten millor a un model tipus Einstein ( $g(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$ ) que al model de Debye ( $g(\nu) = A\nu^2$  per a  $\nu < \nu_M$  i zero en altre cas).

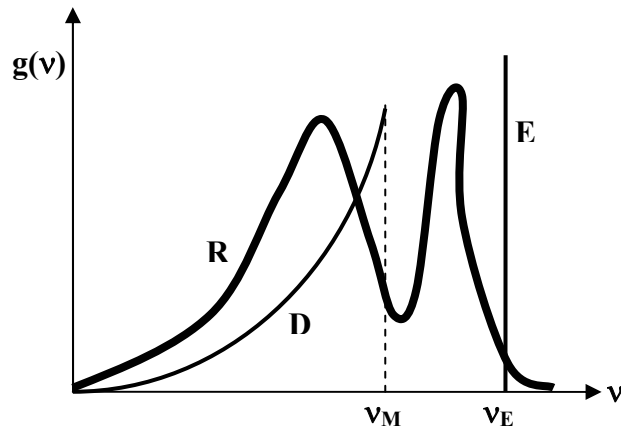


Figure 1: Densitat  $g(\nu)$  proporcionada pels model d'Einstein (E), Debye (D) i una densitat que podria correspondre a un cas 'real' (R). En la figura  $\nu_M$  representa la màxima freqüència del model de Debye i  $\nu_E$  la (única) freqüència del model d'Einstein.

En la figura 1 comparem la densitat  $g(\nu)$  que proporcionen els models d'Einstein i Debye amb el que podria ser la d'un cristall real amb branques acústiques i òptiques separades. En els propers apartats farem una incursió en la propagació d'ones en un medi homogeni i en una xarxa monodimensional sense base (en les que cada cel·la elemental és també primitiva) i una xarxa amb base (formada per dos àtoms). Veurem com, a diferència del sòlid homogeni, la propagació d'ones en xarxes és dispersiva (velocitat de propagació funció de la freqüència) i que la presència de base en la xarxa origina l'aparició de bandes òptiques. Finalment compararem qualitativament la dependència amb la temperatura que proporciona el model de Debye i un model 'real' com el representat en la figura 1.

## Ones viatgeres en una varilla homogènia i en una xarxa atòmica 1D.

La propagació longitudinal en una varilla homogènia ve descrita per l'equació de D'Alembert  $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ , on la velocitat de propagació  $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$  és una constant, de manera que, com mostrem en la figura adjunta, la relació entre  $\omega$  i  $k$  és lineal ( $v = \omega/k \rightarrow \omega = kv$ ). En altres paraules, les ones es propaguen sense dispersió.

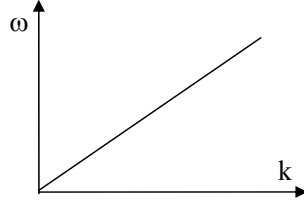


Figure 2: Propagació en un medi homogeni. Relació relació  $\omega(k)$  lineal.

Si mirem però l'estructura microscòpica de la varilla observem que, en realitat, no és homogènia, atès que presenta la 'granulositat' dels seus àtoms. De manera simple considerem una cadena d'àtoms idèntics de massa  $m$  separats una distància  $a$  (distància que anomenem constant de xarxa). Considerem que els àtoms estan units per nuvols electrònics que es comporten com motlles elàstiques de constant de força  $\beta$ .

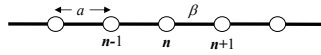


Figure 3: Xarxa 1D. Cadena d'àtoms idèntics de massa  $m$  separats una distància  $a$ .

Anomenem  $u_n$  al desplaçament del  $n$ -èssim àtom des de la corresponent posició d'equilibri. Quan la xarxa vibra  $u_n$  canvia de valor:  $u_n(x, t)$ . La força que actua en l'àtom  $n$  en un instant és:

$$\begin{aligned} F_n &= \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) \\ \rightarrow m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \end{aligned} \quad (1)$$

Comprovarem ara que  $u_n = u_0 e^{i(kx_n - \omega t)}$ , on  $x_n = an$ , és una solució particular de l'equació (1). Amb aquesta finalitat substituïm aquest valor en l'esmentada equació, obtenint:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u_n &= \beta(e^{ika} + e^{-ika} - 2)u_n \\ \rightarrow -m\omega^2 &= 2\beta(\cos ka - 1) = -4\beta \sin^2 \frac{ka}{2} \\ \rightarrow \omega &= \pm 2(\beta/m)^{1/2} \sin \frac{ka}{2} \end{aligned} \quad (2)$$

En altres paraules,  $u_n = u_0 e^{i(kx_n - \omega t)}$  és una solució particular de l'equació (1) sota la restricció expressada per l'equació (2). La longitud d'ona d'aquesta solució particular és, recordem,  $\lambda = 2\pi/k$ . La freqüència és sempre positiva, aleshores  $k$  estarà restringida a l'interval  $0 < k < 2\pi/a$ . Ara be, tot i que també  $k > 0$ , sol representar-se  $\omega$  vs.  $k$  en l'interval  $-\pi/a < k < \pi/a$ , com mostrem en la figura 4.

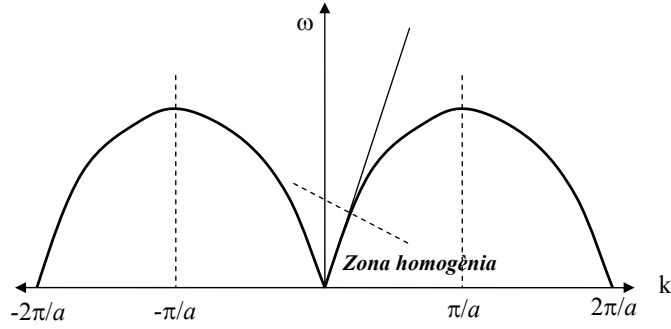


Figure 4: Freqüència  $\omega$  vs.  $k$  en una xarxa atòmica 1D.

La figura 4 mostra que en la regió de valors petits de  $k$  (o de llarga longitud d'ona  $\lambda$ ) la xarxa atòmica presenta una relació  $\omega(k)$  pràcticament lineal, com en la varilla homogènia. En créixer  $k$  i fer-se la longitud d'ona  $\lambda$  més petita, l'ona que es propaga comença a sentir la 'granulositat' de la xarxa i la velocitat de propagació passa a ser funció de la freqüència, fins un límit  $k = 2\pi/a$ , que correspon a una longitud d'ona  $\lambda = a$ , més enllà de la qual no hi ha propagació (es produeix la condició de ressonància i l'ona viatgera és dispersada).

Calculem les velocitat de propagació de fase  $v_f = \omega/k$  i de grup  $v_g = d\omega/dk$ ,

$$v_f = \frac{\omega}{k} = a(\beta/m)^{1/2} \frac{\sin(ka/2)}{(ka/2)} = v_s \left| \frac{\sin(ka/2)}{(ka/2)} \right| \quad (3)$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a(\beta/m)^{1/2} \cos(ka/2) = v_s |\cos(ka/2)|, \quad (4)$$

on hem anomenat  $v_s = a(\beta/m)^{1/2}$ . Representem en la figura 5 aquestes dues velocitats en funció de  $k$ . Si la longitud d'ona  $\lambda$  és gran, cosa que implica una  $k$  petita, aleshores,  $v_f \approx v_g \approx v_s$ . És a dir, les ones es propaguen sense dispersió per la xarxa (límit clàssic o regió d'homogenitat).

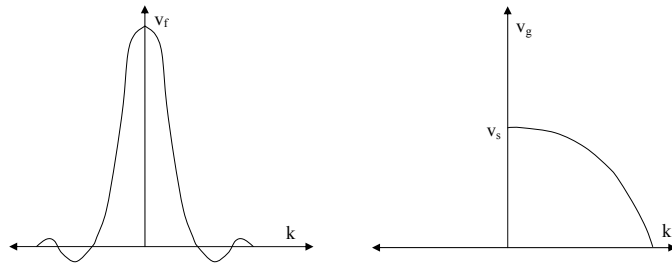


Figure 5: Velocitats de fase i de grup.

La solució general de l'equació (1) serà doncs, amb la restricció descrita per l'eq. (2),

$$u_n = \sum_k A_k e^{i(kan - \omega_k t)}. \quad (5)$$

## Ones estacionàries (modes normals) en una xarxa atòmica 1D.

Considerem com abans vibracions longitudinals. Recordem que el modes normals són aquelles coordenades que fan diagonal la matriu de segones derivades de l'energia potencial i permeten considerar el moviment oscil·latori harmònic complex del sistema com una superposició de moviments harmònics simples i independents.

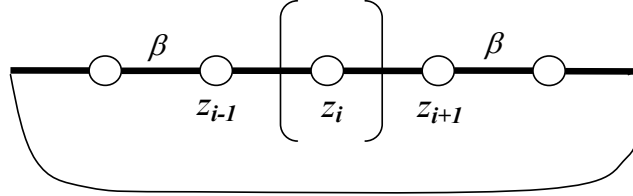


Figure 6: Xarxa atòmica 1D i cel·la unitat (entre parèntesis).

Considerem com indica la Figura 6 una cadena quasi-infinita lineal d'àtoms idèntics que es tanca sobre ella mateixa (condició de contorn de von Karman). L'energia potencial del sistema la podem escriure com,

$$V(z_1, z_2, z_3, \dots) = \sum_i \frac{1}{2} \beta (z_{i+1} - z_i)^2 = \frac{\beta}{2} \sum_i (z_{i+1} - z_i)^2 \quad (6)$$

Les primeres derivades resulten,

$$\frac{\partial V}{\partial z_i} = \frac{\beta}{2} [-(z_{i+1} - z_i) + (z_i - z_{i-1})] = \frac{\beta}{2} (z_{i+1} + z_{i-1} - 2z_i) \quad (7)$$

I les segones,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_j \partial z_i} = \begin{cases} j = i - 1 & -\beta \\ j = i & 2\beta \\ j = i + 1 & -\beta \\ \text{altre } j & 0 \end{cases} \quad (8)$$

Aleshores la matriu de derivades segones resulta

$$\mathbf{V} = \beta \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ -1 & \dots & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

Procedim doncs a la seua diagonalització:  $\mathbf{V}\mathbf{v} = \epsilon\mathbf{v}$  que podem reescriure com  $(\mathbf{V} - \epsilon\mathbf{1})\mathbf{v} = 0$ . En altres paraules, cal fer zero el determinant  $[\mathbf{V} - \epsilon\mathbf{1}]$ . Estudiem casos particulars. Considerem ara per ara que  $\beta = 1$  i anomenem  $y = 2 - \epsilon$ . Si el nombre d'àtoms de la xarxa és  $N = 1$ , tenim simplement,

$$[y] = 0 \rightarrow y = 0 \quad (10)$$

Si el nombre d'àtoms de la xarxa és  $N = 2$ , tenim

$$\begin{bmatrix} y & -1 \\ -1 & y \end{bmatrix} = 0 \rightarrow y^2 - 1 = 0 \quad (11)$$

Si el nombre d'àtoms és  $N = 3$ ,

$$\begin{bmatrix} y & -1 & -1 \\ -1 & y & -1 \\ -1 & -1 & y \end{bmatrix} = 0 \rightarrow y^3 - 3y - 2 = 0 \quad (12)$$

La família de polinomis que obtenim tenen totes les seues solucions acotades en l'interval  $[-2, 2]$ . Hom pot comprovar (per substitució en els diferents polinomis que van obtenint-se com a resultat d'igualar els determinants a zero) que aquestes solucions són

$$y_i = 2 \cos\left(2\pi \frac{i}{N}\right); \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (13)$$

Desfent el canvi  $y = 2 - \varepsilon$  i tenim en compte el factor  $\beta$  que multiplica, obtenim les solucions (que anomenem  $\beta_i$ )

$$\beta_i = 2\beta[1 - \cos(\frac{2\pi i}{N})] = 4\beta \sin^2(\frac{\pi i}{N}) \quad (14)$$

on hem fet ús de la relació trigonomètrica  $\sin^2 x = (1 - \cos 2x)/2$ . Si anomenem  $\omega_i = \sqrt{\frac{\beta_i}{m}}$ , podem escriure que,

$$\omega_i = 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi i}{N}\right) \quad (15)$$

Finalment, tenint en compte que  $a = L/N$ ,  $\lambda_i = L/i$  i que  $k_i = 2\pi/\lambda_i$ , trobem la mateixa relació  $\omega(k)$  que havíem trobat en la secció anterior:

$$\omega_i = 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2} \sin\left(\pi \frac{L}{\lambda_i} \frac{a}{L}\right) = 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{k_i a}{2}\right). \quad (16)$$

## Xarxa lineal biatòmica 1D (xarxa amb base).

Considerem la cadena de molècules biatòmiques que mostra la figura 7. Amb l'objecte de simplificar, assumim que totes les masses són idèntiques.

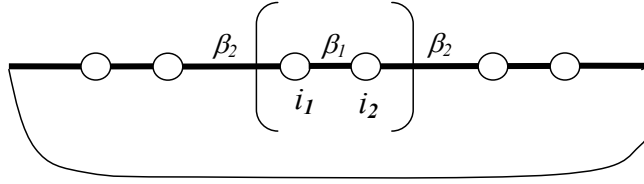


Figure 7: Xarxa atòmica 1D amb base i cel·la unitat (entre parèntesis).

L'energia potencial del sistema serà,

$$V = \sum_i^{\infty} \left[ \frac{1}{2} \beta_2 (z_{i,1} - z_{i-1,2})^2 + \beta_1 (z_{i,2} - z_{i,1})^2 + \frac{1}{2} \beta_2 (z_{i+1,1} - z_{i,2})^2 \right] \quad (17)$$

Les primeres derivades resulten,

$$\frac{\partial V}{\partial z_{i1}} = \beta_2 (z_{i,1} - z_{i-1,2}) \cdot 2 - 2\beta_1 (z_{i,2} - z_{i,1}) \quad (18)$$

$$\frac{\partial V}{\partial z_{i2}} = \beta_2 (z_{i+1,1} - z_{i,2}) \cdot 2 + 2\beta_1 (z_{i,2} - z_{i,1}) \quad (19)$$

Aleshores les segons,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i1}^2} = 2(\beta_2 + \beta_1) \quad (20)$$



$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i2}^2} = 2(\beta_2 + \beta_1) \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i-1,2} \partial z_{i,1}} = -2\beta_2 \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i,2} \partial z_{i,1}} = -2\beta_1 \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i,1} \partial z_{i,2}} = -2\beta_1 \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i+1,1} \partial z_{i,2}} = -2\beta_2 \quad (25)$$

donen lloc a la matriu de derivades segones

$$\mathbf{V} = 2 \begin{bmatrix} (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\beta_2 \\ -\beta_1 & (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\beta_2 & (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -\beta_2 & (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_1 \\ -\beta_1 & \dots & \dots & \dots & \dots & -\beta_2 & (\beta_1 + \beta_2) \end{bmatrix} \quad (26)$$

que procedim a diagonalitzar numèricament per a valor grans del nombre  $N$  d'àtoms. Els resultats indiquen que hi ha dues regions on s'agrupen els autovalors formant dues bandes, òptica (superior) i acústica (inferior), com es pot veure en la Figura 8.

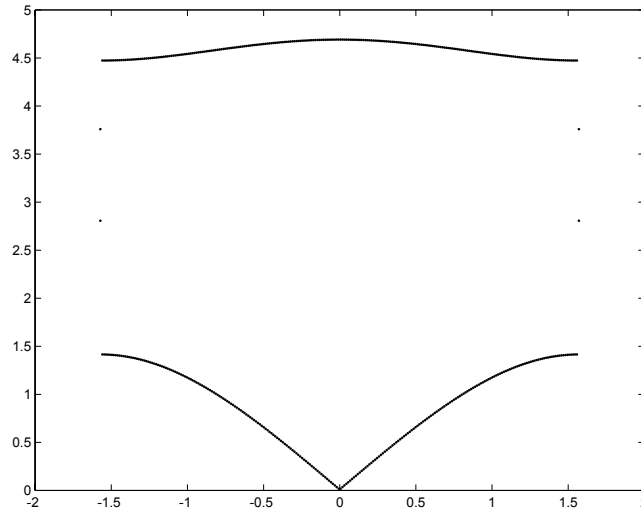


Figure 8: Branques òptica (superior) i acústica (inferior).

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Obtencio numèrica de les branques òptica i acústica %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%n ha de ser parell per al model de cadena de diatòmiques
```

```
n=250;
```

```
%conts de força
```

```
k1=1;k2=10;
```

```
%construccio de la matriu
```

```
%extradiagonals
```

```
di=[ones(n-1,1);0]*(-k1);
```

```
for i=2:2:n-1
```

```
    di(i)=-k2;
```

```
end
```

```
ds=[0;ones(n-1,1)]*(-k1);
```

```
for i=3:2:n-1
```

```
    ds(i)=-k2;
```

```
end
```

```
%diagonal
```

```
d= [ones(n,1)]*(k1+k2);
```

```
%boundary conditions
```

```
bi= [-k1;zeros((n-1),1)];
```

```
bs= [zeros((n-1),1);-k2];
```

```
%formacio matriu sparse
```

```
M=spdiags([bi di d ds bs],[-(n-1),-1,0,1,(n-1)],n,n);
```

```
%formacio matriu full
```

```
MM=full(M);
```

```
%diagonalització
```

```
[evec,eval]=eig(MM);
```

```
%dibuixa autovalors (bandes acústica i òptica)
```

```
omega=real(sqrt(diag(eval)));
```

```
if k1==k2
```

```
    pinta1
```

```
else
```

```
    pinta2
```

```
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% pinta1.m %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
omega1=sort(omega);
```

```
omega1b=sort(omega1*(-1))*(-1);
```

```
tot=[omega1b;omega1];
```

```
abcis=zeros(n,1);
```

```
for i=1:2*n
```

```
    abcis(i)=-pi/2+(i-1)*pi/(2*n-1);
```

```
end
```

```
plot(abcis,tot, '.');
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% pinta2.m %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
omega0=sort(omega);
```

```
omega1=omega0(1:n/2);
```

```
omega2=omega0(n/2+1:n);
```

```
omega2b=sort(omega2*(-1))*(-1);
```

```
omega1b=sort(omega1*(-1))*(-1);
```

```
inf=[omega1b;omega1];
```

```
sup=[omega2;omega2b];
```

```
aux=[sup,inf];
```

```
abcis=zeros(n,1);
```

```
for i=1:n
```

```
    abcis(i)=-pi/2+(i-1)*pi/(n-1);
```

```
end
```

```
plot(abcis,aux, '.');
```

```
ClearAll["Global`*"]
```

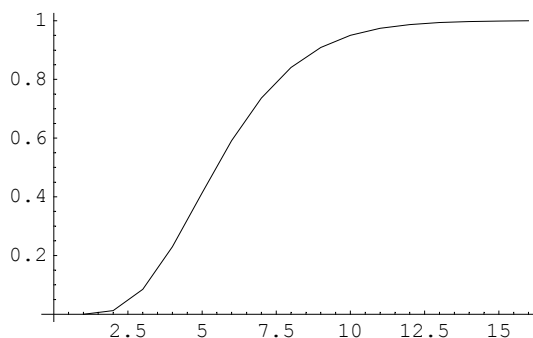
```
(* Model de Debye degeneració cristall perfecte:  $g(u)=u^2$  *)
```

```
l1ist = {}; For[x = 0, x ≤ 15, x++,
```

```
int = NIntegrate[ $\frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2}$ , {u, 0, x}];
```

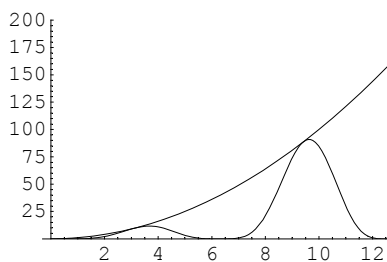
```
l1ist = AppendTo[l1ist, int];
```

```
ListPlot[l1ist/l1ist[[Length[l1ist]]], PlotJoined → True]
```



```
(* degeneració reflexant 2 bandes:  $g(u)=\text{Sin}[u/2]^4 u^2$  *)
```

```
Plot[{x^2, Sin[x/2]^4 x^2}, {x, 0, 8 Pi / 2}, PlotRange → {0, 200}]
```



```
lim = 8 Pi / 2; l1ist = {}; For[x = 0, x ≤ lim, x += 0.1,
```

```
int = NIntegrate[ $\frac{\text{Sin}[u/2]^4 u^4 e^u}{(e^u - 1)^2}$ , {u, 0, x}];
```

```
l1ist = AppendTo[l1ist, int];
```

```
ListPlot[l1ist/l1ist[[Length[l1ist]]], PlotJoined → True, PlotRange → {0, 1}]
```

