



Vibraciones reticulares

Los átomos en un sólido están oscilando en torno a sus posiciones de equilibrio con una amplitud que depende de la temperatura. Como hemos mencionado en el apartado previo estas vibraciones van a ser responsables de un buen número de propiedades del sólido. En los cristales estas oscilaciones son denominadas «**vibraciones reticulares**» y en este apartado vamos a estudiarlas y ver su efecto en algunas propiedades.

La teoría de las vibraciones reticulares se basa en tres conceptos claves: **Simetría, aproximación adiabática y aproximación armónica.**

Simetría:

Como en toda la FES el concepto de simetría, es decir la presencia de una estructura ordenada, va a ser clave para poder encontrar los modos normales de vibración del sólido. Como veremos la aplicación de este concepto permite simplificar considerablemente el cálculo de los modos normales de vibración.

En los cálculos que vamos a realizar supondremos un cristal ideal sin defectos con sus átomos vibrando, siendo sus posiciones medias las de equilibrio en la estructura cristalina, y suponiendo que los desplazamientos son pequeños frente a las distancias interatómicas.



Aproximación adiabática:

En nuestro modelo supondremos al sólido constituido por una agrupación de masas puntuales (cores de los átomos) inmersas en un potencial efectivo (consecuencia de las interacciones mutuas) el cual va a dar cuenta de sus movimientos. En este modelo separamos el movimiento de los cores de los átomos del de los electrones de valencia usando para ello la aproximación adiabática. En esencia estaremos despreciando la interacción electrones -cores. Aunque en ciertos sistemas (algunos metales) esta aproximación no siempre puede ser aplicada, se ha comprobado que para muchos de los cálculos que realizaremos es válida y siempre es válida en materiales aislantes.

Según esto supondremos que el movimiento de los iones puede ser descrito formalmente sin hacer referencia explícita a los electrones de valencia. Al ser el core mucho más pesado se va a mover mucho más lentamente y por eso se puede suponer que los electrones de valencia «ven» al core inmóvil en cada instante. Cuando el core se mueve los electrones siguen el movimiento adiabáticamente sin que se produzcan transiciones abruptas.



Aproximación armónica:

Supuesto que existe un potencial efectivo entre los cores podremos desarrollarlo en serie de Taylor de los desplazamiento en torno a las posiciones de equilibrio de cada ión. Como no vamos a conocer la forma explícita de este potencial trataremos de obtener conclusiones sin tener esta información. De los términos de este desarrollo nos quedaremos con el término cuadrático en los desplazamientos (**aproximación armónica**) que como veremos va a implicar que el movimiento de los cores es el de **un conjunto de osciladores armónicos acoplados**.

Esta aproximación será válida para determinar lo que llamaremos **espectro de la red** y que serían los modos normales de vibración del sólido, y nos permitirá determinar el calor específico. Sin embargo para otras características como la dilatación térmica, fusión, etc necesitaremos recurrir a **«potenciales anarmónicos»**



FES. Vibraciones reticulares

Nuestro objetivo en este apartado es determinar las vibraciones de un sólido cristalino, para ello usaremos la aproximación adiabática y la armónica y además tendremos en cuenta que el sistema tiene orden y que por tanto los desplazamientos de los cores deben cumplir el Teorema de Bloch. La formulación usada se basa en la **«Mecánica Clásica»** y se usa la **formulación de Lagrange**

El átomo (o ión) s , de masa M_s , contenido en la celdilla cristalográfica l , está sometido a *desplazamientos instantáneos* u_{sl} ; por tanto tiene una *energía cinética*

$$T = \sum_{s,l} \frac{1}{2} M_s |\dot{u}_{sl}|^2$$

Por otra parte se supone que existe una función potencial U que expresa la *energía (potencial)* del cristal en función de las posiciones de los átomos (o de los desplazamientos de sus posiciones periódicas - “estáticas”, esto es para pequeños desplazamientos en cualquier dirección $u \downarrow, \forall j \in 1, 2, 3$):

$$\begin{aligned} U(u) = & U_0 + \left[\frac{\partial U}{\partial u_{sl}^1} u_{sl}^1 + \frac{\partial U}{\partial u_{sl}^2} u_{sl}^2 + \frac{\partial U}{\partial u_{sl}^3} u_{sl}^3 \right]_0 \\ & + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{sl}^1 \partial u_{s'l'}^1} u_{sl}^1 u_{s'l'}^1 + \frac{\partial^2 U}{\partial u_{sl}^{12}} (u_{sl}^1)^2 + \dots \right]_0 \\ & + \frac{1}{3!} \left[\frac{\partial^3 U}{\partial u_{sl}^1} (u_{sl}^1)^3 + \dots \right]_0 \end{aligned}$$

Desarrollo en serie de Taylor del potencial efectivo que ven los iones en torno a sus posiciones de equilibrio (0)



En un notación mas concisa el potencial sería

$$U(u) = U_0 + \sum_{s l j} \left[\frac{\partial U}{\partial u_{s l}^j} \right]_0 u_{s l}^j + \frac{1}{2} \sum_{s l j, s' l' j'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{s l}^j \partial u_{s' l'}^{j'}} \right]_0 u_{s l}^j u_{s' l'}^{j'}$$

Donde el primer término del desarrollo es contante y por tanto no nos va influir en el desarrollo posterior y el segundo término debe ser nulo porque desarrollamos el potencial en torno a la posición de equilibrio de los cores, luego

$$\left[\frac{\partial U}{\partial u} \right] \rightarrow 0$$

con lo cual la aproximación a considerar es

$$U(u) = \frac{1}{2} \sum_{s l j, s' l' j'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{s l}^j \partial u_{s' l'}^{j'}} \right]_0 u_{s l}^j u_{s' l'}^{j'}$$

Recordemos que los sub-índices indican: **j**: direcciones espaciales, **s**: átomos en cada celdilla, **l**: posición de la celdilla y **u** indica el desplazamiento del átomo.



Aplicamos ahora la formulación de Lagrange de la Mecánica Clásica para obtener las ecuaciones de movimiento

$$L = T - U$$
$$= \left\{ \sum_{s,l} \frac{1}{2} M_s |\dot{u}_{sl}|^2 - \frac{1}{2} \sum_{s,l,j,s',l',j'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 u_{sl}^j u_{s'l'}^{j'} \right\}$$

luego las ecuaciones del movimiento están dadas por

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) = \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \right) \rightarrow$$
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}} \right) = \left(\frac{\partial L}{\partial u} \right) \rightarrow$$
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{u}} \left\{ \sum_{s,l} \frac{1}{2} M_s |\dot{u}_{sl}|^2 - \frac{1}{2} \sum_{s,l,j,s',l',j'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 u_{sl}^j u_{s'l'}^{j'} \right\} \right) =$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial u_j} \left\{ \sum_{s,l} \frac{1}{2} M_s |\dot{u}_{sl}|^2 - \frac{1}{2} \sum_{s,l,j,s',l',j'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 u_{sl}^j u_{s'l'}^{j'} \right\} \right)$$

$$M_s \ddot{u}_{sl}^j = - \sum_{s',l',j'} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 u_{s'l'}^{j'}$$



donde

$$\left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{s l}^j \partial u_{s' l'}^{j'}} \right]_0 \equiv G_{s l s' l'}^{j j'} = G_{s s'}(\mathbf{h})$$

Las ecuaciones de movimiento pueden ser interpretadas de la siguiente forma. En el primer término tenemos la masa por la aceleración del core s de la celdilla l para una dirección j dada. En el segundo término tenemos que cada sumando es la fuerza que actúa sobre el core en posición s y celdilla l debido al desplazamiento $u_{s' l'}$ del átomo en posición s' de la celdilla l' .

Las fuerzas descritas previamente no pueden depender de las posiciones absolutas l y l' , deben depender de las distancias entre átomos por eso se introduce la variable $\mathbf{h}=\mathbf{l}-\mathbf{l}'$ y la expresión se puede escribir en forma vectorial del siguiente modo

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{s l} = - \sum_{s' \mathbf{h}} \mathbf{G}_{s s'}(\mathbf{h}) \cdot \mathbf{u}_{s' l + \mathbf{h}}$$

Tenemos **un total de $3nN$ ecuaciones acopladas**. Donde 3 (es por las dimensiones del espacio), n es el número de átomos en cada celdilla primitiva y N es el número de celdillas totales



FES. Vibraciones reticulares

Dada que tenemos un cristal ordenado las soluciones (desplazamientos) deben cumplir el teorema de Bloch. Proponemos por tanto soluciones que los cumplan:

$$u_{s,l}(t) = e^{iql} u_{s,0}(t)$$

Donde usamos el símbolo \mathbf{q} como vector de ondas de las ondas cristalinas para distinguirlodel \mathbf{k} usado para los electores

$$M_s \ddot{u}_{s,0} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = - \sum_{s' \mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) \cdot \mathbf{u}_{s',0} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}}. \quad (2.9)$$

El factor $\exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}$ se cancela. Para demostrar que el origen era totalmente arbitrario, pero que se trata de una solución con un valor definido de \mathbf{q} , escribamos

$$\mathbf{u}_{s,0} = \mathbf{U}_{s,\mathbf{q}}. \quad (2.10)$$

Tenemos entonces

$$\begin{aligned} M_s \ddot{\mathbf{U}}_{s,\mathbf{q}} &= - \sum_{s'} \left\{ \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} \right\} \cdot \mathbf{U}_{s',\mathbf{q}} \\ &= - \sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{s',\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde aparece la transformada Fourier del tensor de fuerza \mathbf{G}

$$\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}}. \quad (2.12)$$

Con este razonamiento hemos logrado reducir el número de ecuaciones a $3n$ en lugar de las $3nN$ iniciales. **Vemos como las consideraciones de invariancia traslacional permiten simplificar considerablemente el cálculo de los modos normales de vibración.** Como vemos es suficiente tener información sobre el comportamiento de una celdilla para determinar la dinámica de todo el sistema. Es cierto que hay que hacer el cálculo completo para cada valor posible de \mathbf{q} (y hay N posibles en virtud de las condiciones de contorno) pero en la práctica se puede calcular para unos pocos y el resto se pueden interpolar



FES. Vibraciones reticulares

Con todo lo dicho el procedimiento ahora es sencillo e idéntico al de la teoría elemental de vibraciones. Suponemos que \mathbf{U}_{sq} contiene un factor del tipo $\exp(i\omega t)$.

$$w_q^2 M_s \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{s0} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ \dots G_{ss'} \dots \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{s'0} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

que desarrolladas son :

$$w^2 M_1 \bar{u}_{10} = [G_{11}(q) \bar{u}_{10} + G_{12}(q) \bar{u}_{20} + G_{13}(q) \bar{u}_{30} + \dots]$$

$$w^2 M_2 \bar{u}_{20} = [G_{21}(q) \bar{u}_{10} + G_{22}(q) \bar{u}_{20} + G_{23}(q) \bar{u}_{30} + \dots]$$

$$w^2 M_3 \bar{u}_{30} = [G_{31}(q) \bar{u}_{10} + G_{32}(q) \bar{u}_{20} + G_{33}(q) \bar{u}_{30} + \dots]$$

...

y su solución implica que :

$$\begin{vmatrix} G_{11}(q) - w^2 M_1 & G_{12}(q) & G_{13}(q) & \dots \\ G_{21}(q) & G_{22}(q) - w^2 M_2 & G_{23}(q) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0$$

es decir

$$\sum_{s'j'} \{ \mathbf{G}_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) - v^2 M_s \delta_{ss'} \delta_{jj'} \} U_{s',q}^{jj'} = 0,$$

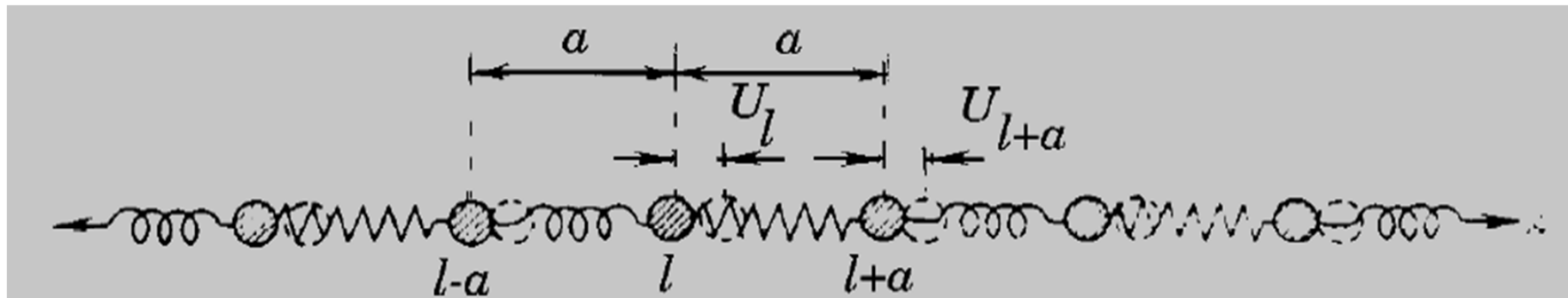
Donde las incógnitas son las \mathbf{U}_{sq} . En definitiva lo que tenemos es que hallar los $3n$ modos normales de vibración de los n átomos de cada celdilla, suponiendo que interactúan con el tensor de fuerzas $G_{ss'}(\mathbf{q})$. Este tensor es diferente del $G_{ss'}(\mathbf{h})$ y es diferente para cada valor de \mathbf{q} , para todos los valores de s y s' este tensor resume las interacciones de todos los átomos de tipo s , es decir todos los que están en el lugar indicado por s en cada celda, con todos los átomos de tipo s' , teniendo en cuenta las fases relativas de sus desplazamientos.



Vibraciones reticulares en sólidos simplificados

Cadena lineal mono-atómica con un átomo por celdilla.

El número de ecuaciones será (**dimensión x número de átomos por celdilla**) :
1 dimensión y un átomo por celdilla, por tanto una sola ecuación



La energía potencial está dada por

$$U = \sum_l \frac{1}{2} \alpha (u_l - u_{l'})^2$$

Donde α es la constante de fuerza a primeros vecinos dada por

$$\alpha = \frac{\partial^2 U}{\partial^2 u_l}$$

Y se ha supuesto interacción a primeros vecinos



FES. Vibraciones reticulares

Usando la formulación de Lagrange de la mecánica clásica la ecuación de movimiento será:

$$M \ddot{u}_l = -\alpha (2 u_l - u_{l+a} - u_{l-a})$$

Expresión a la que también se puede llegar usando la Ley de Newton y calculando la fuerza que sufre el core en posición l mediante la ley de Hooke

Se buscan soluciones que cumplan el Teorema de Boch.

$$u_l(t) = u_q e^{i(q l a - \omega t)}$$

$$\begin{aligned} M \ddot{u}_l &= -\alpha (2 u_l - u_{l+a} - u_{l-a}) \rightarrow \\ M u_q \omega^2 e^{i(q l a - \omega t)} &= \alpha \left(2 u_q e^{i(q l a - \omega t)} - u_q e^{i(q (l+a) - \omega t)} - u_q e^{i(q (l-a) - \omega t)} \right) \rightarrow \\ M \omega^2 &= \alpha (2 - e^{i q a} - e^{-i q a}) \rightarrow \\ M \omega_q^2 &= 4 \alpha \sin^2 \left(q \frac{a}{2} \right) \end{aligned}$$



Relación de dispersión para una cadena lineal mono-atómica

$$\omega_q = \left(\frac{4\alpha}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left(q \frac{a}{2} \right)$$

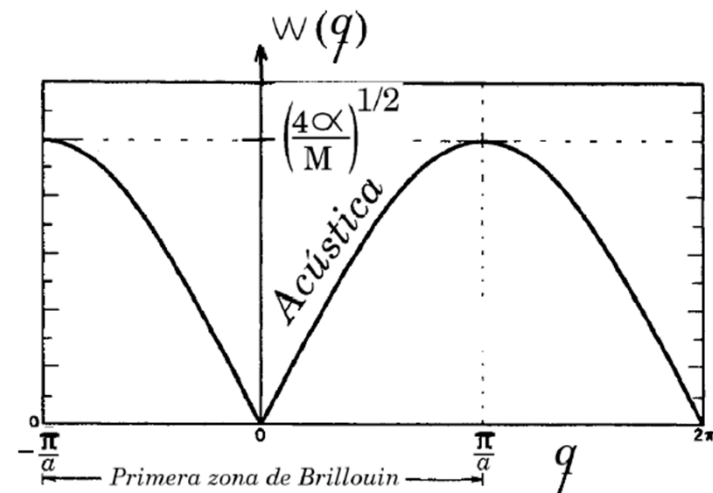
El resultado ilustra varios aspectos importantes de la teoría:

1. Todas las vibraciones posibles están dadas por valores de q contenidos en la primera zona de Brillouin, es decir $-\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a}$

Cualquier valor de q fuera de ese intervalo reproduce los mismos desplazamientos y da lugar a las mismas frecuencias

$$u_l = u_q e^{i(q+g)l} = u_q e^{ial}$$

Hay exactamente N soluciones distintas, correspondientes a los N valores permitidos de q en la primera zona de Brillouin





2. Para valores pequeños de q (es decir $qa \ll 1$, y por tanto largas longitudes de onda en comparación con el parámetro de red) se obtiene la relación:

$$\begin{aligned} \omega_q &= \left(\frac{4\alpha}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(q\frac{a}{2}\right) \\ &\approx \left(\frac{4\alpha}{M}\right)^{\frac{1}{2}} q\frac{a}{2} \\ &= \left(\frac{\alpha}{M}\right)^{\frac{1}{2}} qa \\ \omega_q &\equiv v_0 q \end{aligned}$$

Lo que da cuenta de una proporcionalidad entre la frecuencia y el número de onda, que es una propiedad conocida de las ondas elásticas que se propagan en un medio continuo. Si la longitud de onda es muy superior a la distancia entre átomos la cadena se comporta como una cuerda elástica con masa en mecánica clásica.



3. Para valores de $q=\pi/a$ la solución es una onda estacionaria y no una onda progresiva

$$u_l = u_q e^{i(q l a - \omega t)} = u_q (-1)^l e^{i \omega t}$$

la velocidad de grupo de las ondas elásticas en los límites de la zona de Brillouin tiende a cero :

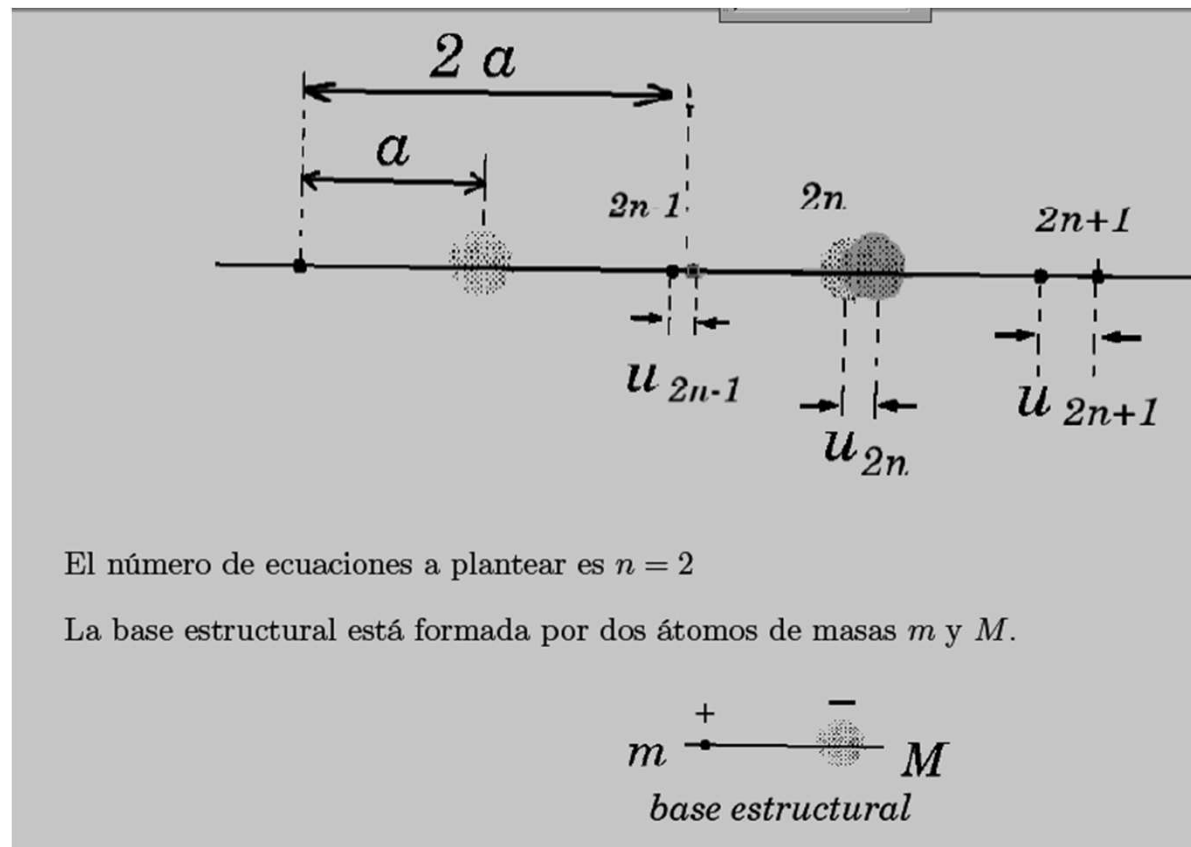
$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = \frac{a}{2} \left(\frac{4\alpha}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \left(q \frac{a}{2} \right) \Big|_{q \approx \frac{\pi}{a}} \longrightarrow 0$$



Vibraciones reticulares en sólidos simplificados

Cadena lineal mono-atómica con dos átomos por celdilla.

El número de ecuaciones será (**dimensión x número de átomos por celdilla**) :
1 dimensión y dos átomos por celdilla, por tanto dos ecuaciones





$$m\ddot{u}_{2n+1} = \alpha u_{2n+2} + \alpha u_{2n} - 2\alpha u_{2n+1}$$

$$M\ddot{u}_{2n} = \alpha u_{2n+1} + \alpha u_{2n-1} - 2\alpha u_{2n}$$

Se proponen soluciones que cumplan el Tm de Bloch y de pulsación ω

$$u_{2n} = Ae^{i(q2an-\omega t)}$$

$$u_{2n+1} = Be^{i(q2an-\omega t)}$$

$$u_{2n+2} = Ae^{i(q2a(n+1)-\omega t)}$$

$$u_{2n-1} = Be^{i(q2a(n-1)-\omega t)}$$

Y sustituyendo en las ecuaciones de movimiento se llega a:

$$\alpha A(1 + e^{i2qa}) + B(\omega^2 m - 2\alpha) = 0$$

$$A(\omega^2 M - 2\alpha) + B\alpha(1 + e^{-i2qa}) = 0$$

Para que el sistema tenga solución el determinante de los coeficientes debe ser nulo



Resolviendo el determinante se obtiene la relación de dispersión:

$$\omega^2 = \mp \alpha \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \alpha \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{Mm} \right]^{\frac{1}{2}}$$

la solución para la rama acústica (en \pm se selecciona el signo $-$ en la (ec.1)) es

$$\begin{aligned} q = 0 &\rightarrow \omega(q) = 0 \\ q = \pm \frac{\Pi}{2a} &\rightarrow \omega(q) = \left(\frac{2\alpha}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

que depende del átomo de mayor masa.

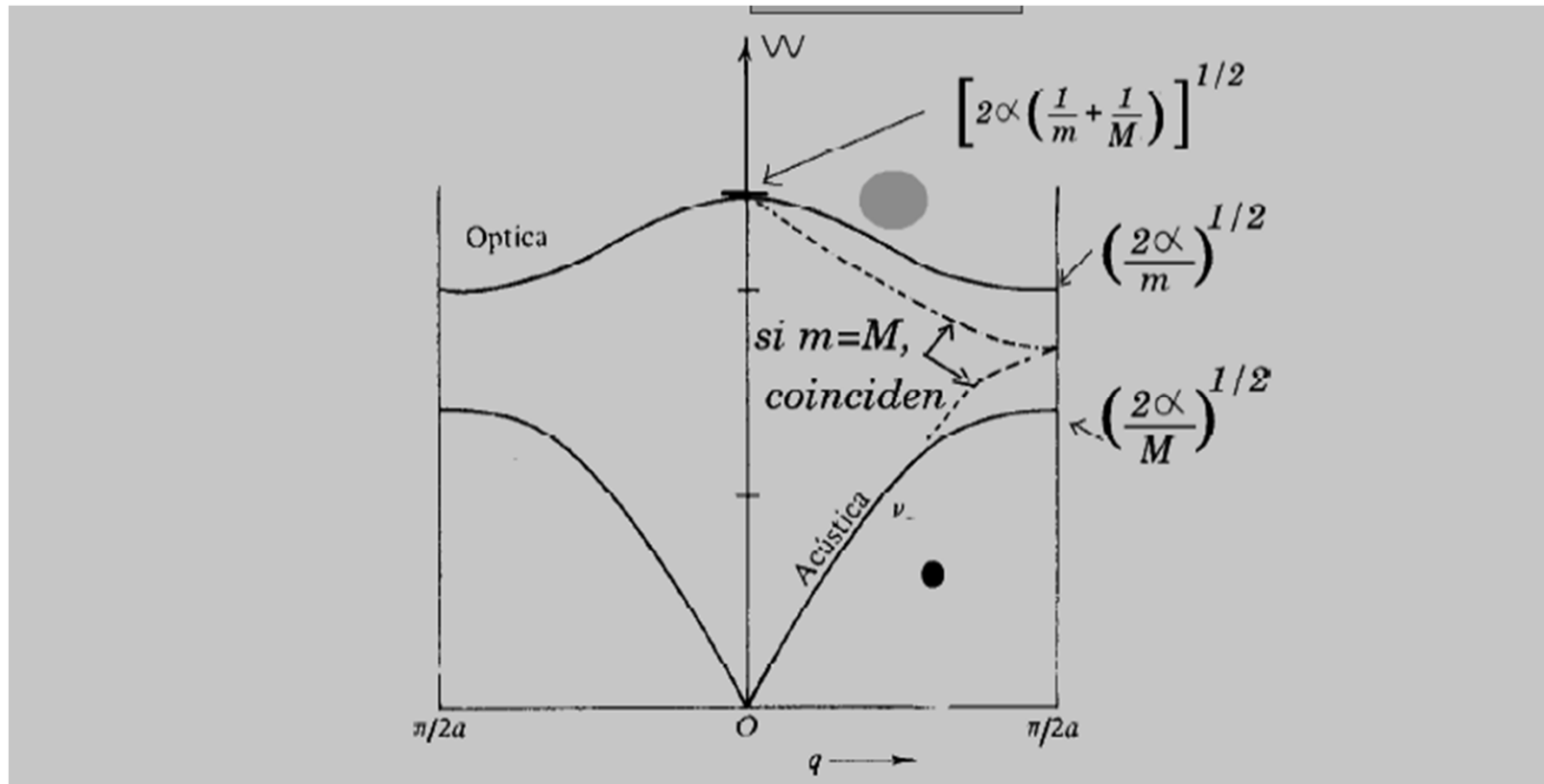
la solución para la rama óptica (en \pm se selecciona el signo $+$ en la ec.1) es

$$\begin{aligned} q = 0 &\rightarrow \omega(q) = \left[2\alpha \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\ q = \pm \frac{\Pi}{2a} &\rightarrow \omega(q) = \left(\frac{2\alpha}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

que depende del átomo de menor masa.



FES. Vibraciones reticulares



La separación entre ambas ramas (acústica y óptica) depende de la diferencia de masa entre ambos iones.

Es interesante la aparición de una banda de frecuencias prohibidas, las ondas cuya frecuencia esté en este rango se amortiguan y no se pueden propagar.



FES. Vibraciones reticulares

Evaluamos a continuación las amplitudes de los desplazamientos de los átomos de masa m (B) y de los átomos de masa M (A)

Solución seleccionando el signo +:

$$\left. \begin{array}{l} q = 0 \\ \omega = 2\alpha \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \end{array} \right\} \rightarrow \frac{A}{B} = -\frac{m}{M}$$

$$\left. \begin{array}{l} q = \pm \frac{\pi}{2a} \\ \omega = \left(\frac{2\alpha}{m} \right)^{1/2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B \neq 0 \end{array} \rightarrow \frac{A}{B} = 0$$

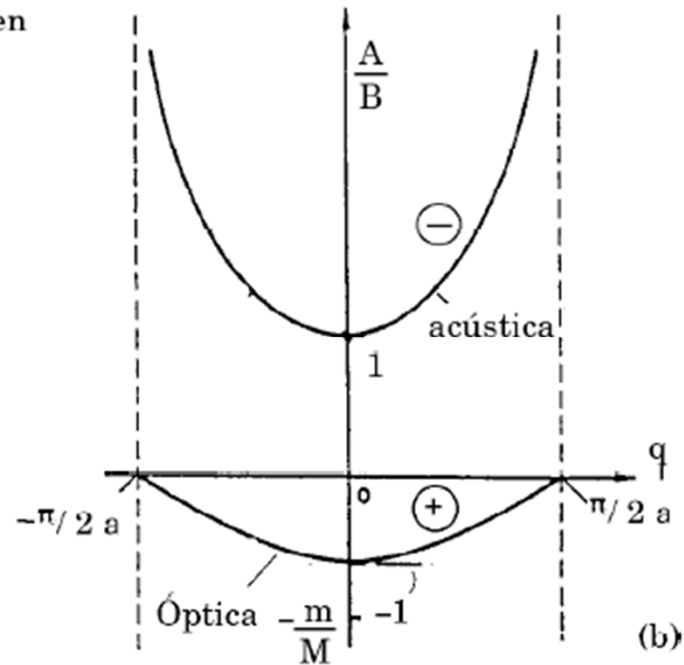
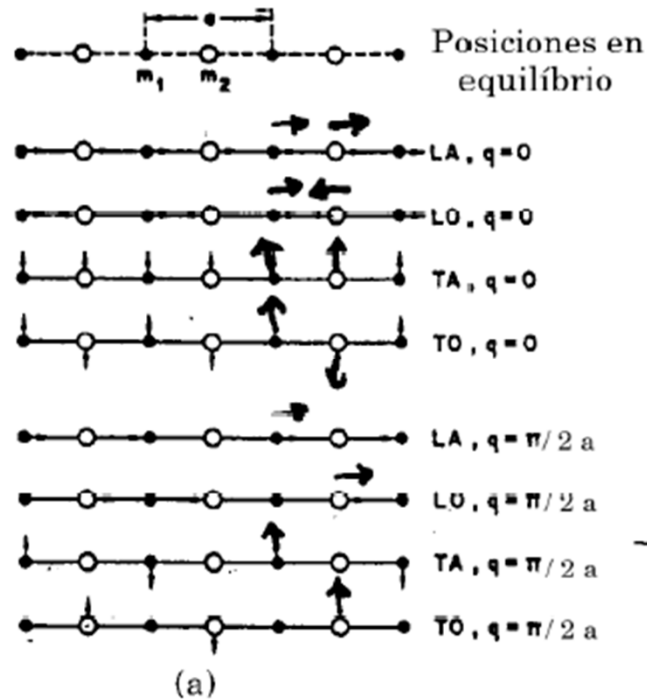
Solución seleccionando el signo -:

$$\left. \begin{array}{l} q = 0 \\ \omega = 0 \end{array} \right\} \rightarrow A = B$$

$$\left. \begin{array}{l} q = \pm \frac{\pi}{2a} \\ \omega = \left(\frac{2\alpha}{M} \right)^{1/2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} A \neq 0 \\ B = 0 \end{array} \rightarrow \frac{A}{B} \rightarrow \infty$$



FES. Vibraciones reticulares



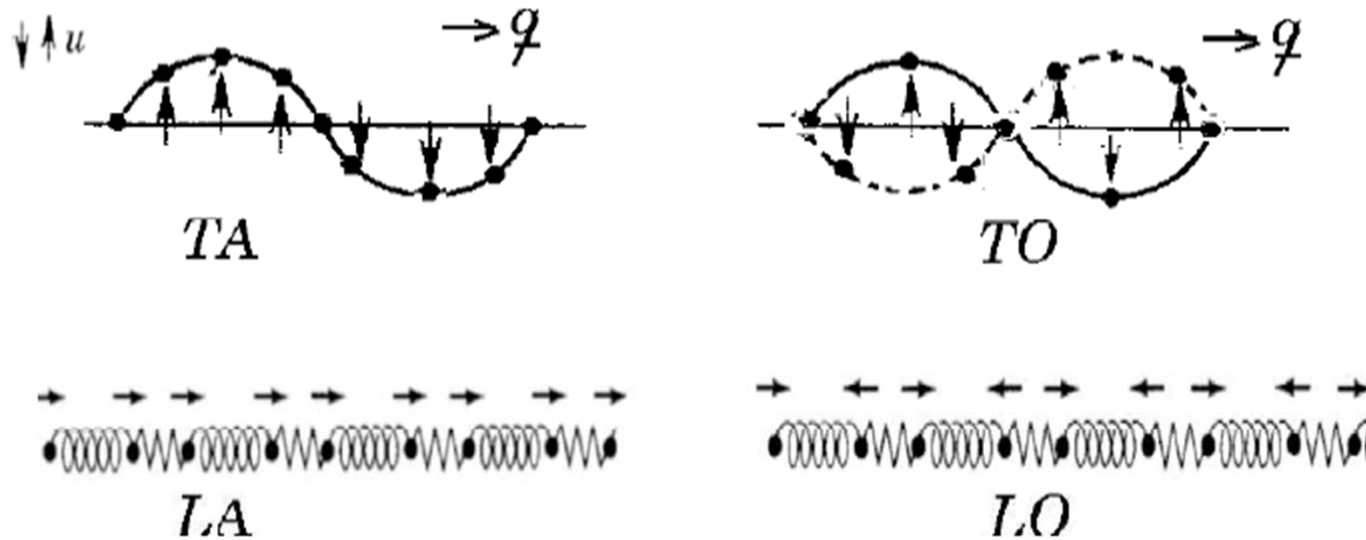
Por tanto en modo acústico tenemos que los átomos se desplazan en la misma dirección y sentido. En el modo óptico, el desplazamiento de los átomos es en sentido opuesto.

Los modos ópticos y acústicos pueden ser longitudinales (L) o transversales (T).

En los longitudinales el desplazamiento atómico está en la misma dirección de q
En los transversales el desplazamiento atómico está en dirección perpendicular a q



FES. Vibraciones reticulares



- Modo transversal acústico (TA)
- Modo longitudinal acústico (LA)
- Modo transversal óptico (TO)
- Modo longitudinal óptico (LO)

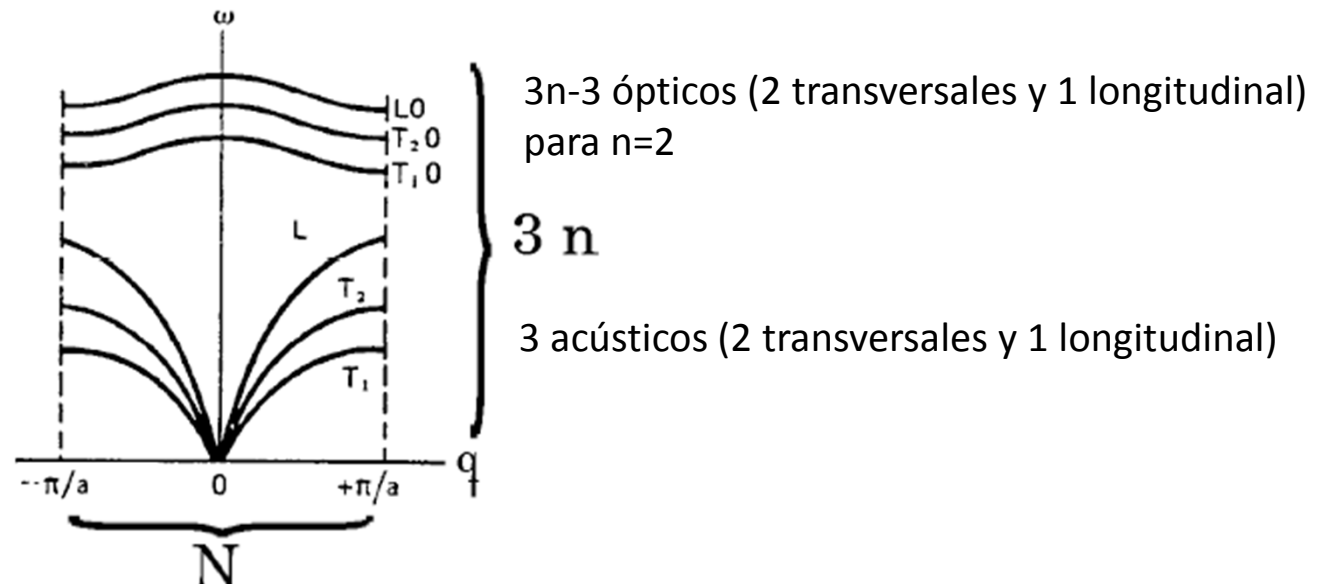


Modos acústicos y ópticos en sólidos tridimensionales

En un sistema 3D se tienen $3n$ modos normales de vibración para cada q , donde n es el número de átomos por celdilla.

Si el cristal tiene un solo átomo por celdilla solo tendremos tres modos de vibración que serán acústicos, dos de los cuales son transversales y uno longitudinal. En casos de mucha simetría los modos pueden ser degenerados, es decir tener la misma relación de dispersión.

En los casos en los que hay más de un átomo por celdilla aparecen los modos ópticos que como hemos dicho se caracterizan porque los cores se desplazan en sentidos diferentes.



En clases de problemas se hará el cálculo exacto de $w(q)$ para casos 3D



Modos acústicos y ópticos en sólidos con otras dimensiones

En función de la dimensión del sistema el número de modos cambia.

Así en un sistema 2D, el número total de modos será $2n$, con n el número de átomos por celdilla, de los cuales 2 será acústicos y $2n-2$ ópticos.

En un sistema de 1D, el número total de modos será $1n$, con n el número de átomos por celdilla. De estos modos 1 será acústico y $n-1$ serán ópticos.



Propiedades ópticas en el infrarrojo.

Con los resultados obtenidos para la cadena lineal con dos átomos por celdilla es posible tener una primera aproximación a las propiedades ópticas de aislantes diatómicos iónicos simples. A sí vamos a considerar la respuesta de un cristal lineal con dos átomos por celdilla (cuyos cores se pueden considerar cargados positiva y negativamente de forma alternativa) a una radiación electromagnética en la parte IR del espectro; es decir con frecuencia del orden de $3 \cdot 10^{12}$ Hz, $\lambda=10^{-2}$ cm.

El vector de onda asociado a esta radiación ($q=2\pi/\lambda$) es del orden de 600 cm^{-1} , muy inferior al valor de q para el límite de zona ($q=\pi/a$) del orden de 10^8 cm^{-1} , por lo que supondremos que $q \sim 0$, lo que simplifica significativamente los cálculos.

Aplicamos un campo eléctrico externo con la forma $E=E_0 e^{i\omega t}$ y suponemos que este es el único efecto a considerar sobre el movimiento de los iones (no consideramos el efecto sobre las capas electrónicas)

En estas condiciones las ecuaciones ya estudiadas para la cadena lineal monoatómica se ven modificadas por la inclusión del campo (y asumiendo $q=0$) de la forma que sigue:



FES. Vibraciones reticulares

$$\begin{aligned}A(2\alpha - \omega^2 M) - B 2\alpha + eE_0 &= 0 \\ -A(2\alpha) + B (2\alpha - \omega^2 m) - eE_0 &= 0\end{aligned}$$

Calculando las amplitudes de los desplazamientos de ambos átomos se obtiene

$$\begin{aligned}A &= \frac{eE_0/m}{\omega^2 - \omega_0^2} \\ B &= \frac{-eE_0/M}{\omega^2 - \omega_0^2}\end{aligned} \quad \omega_0^2 = \frac{2\alpha}{\mu} \quad \text{Con } \mu \text{ la masa reducida}$$

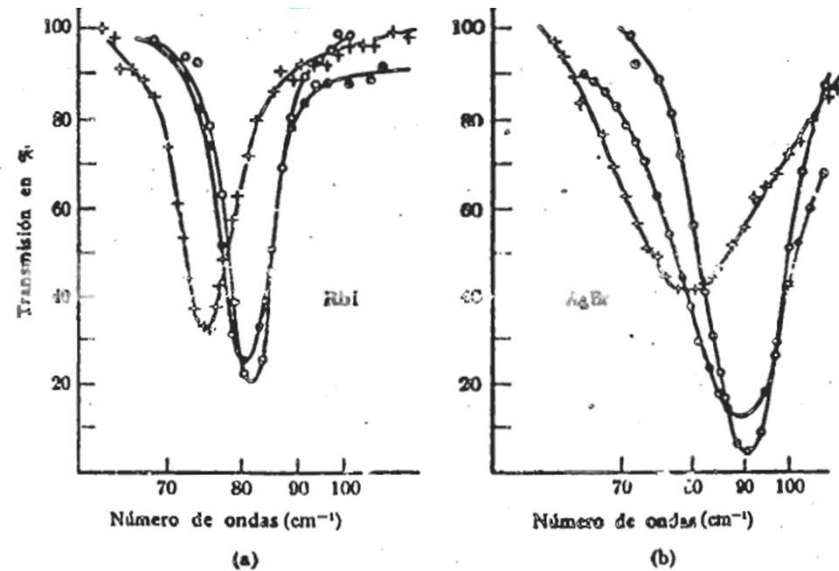
De acuerdo con las ecuaciones es de esperar que la absorción en el IR pase por un máximo (resonancia) cuando estemos en las proximidades de la frecuencia ω_0

Por ejemplo para el ClNa $\alpha=1,5 \cdot 10^4$ dinas/cm, por lo que $\omega_0^2=12,8 \cdot 10^{26}$ (rad/s)² lo que corresponde a una longitud de onda $\lambda=50 \cdot 10^{-4}$ cm similar a la del máximo de absorción medido experimentalmente que es $\lambda=61 \cdot 10^{-4}$ cm



FES. Vibraciones reticulares

Diremos que en general los cristales iónicos poseen la propiedades característica de tener una absorción máxima en el IR asociada con el movimiento en sentidos opuestos de los iones de distinto signo. La intensidad de la reflexión en la superficie del cristal tienen también un máximo, para frecuencias similares a las de la absorción máxima. La longitud de onda del máximo de reflexión se conoce con el nombre de longitud de onda Reststrahlen



La transmisión de capas muy delgadas de RbI aparece en (a) y de AgBr en (b). Temperaturas de +300°K; o, 100°K; •, 4.2°K. (Según Jones [7].)