

# Estructura de la Materia 2

IGNACIO POGGI

ignaciop.3@gmail.com

4 de noviembre de 2022

## Resumen

Apuntes y ejercicios resueltos de Estructura de la Materia 2 (2º cuatrimestre 2022).

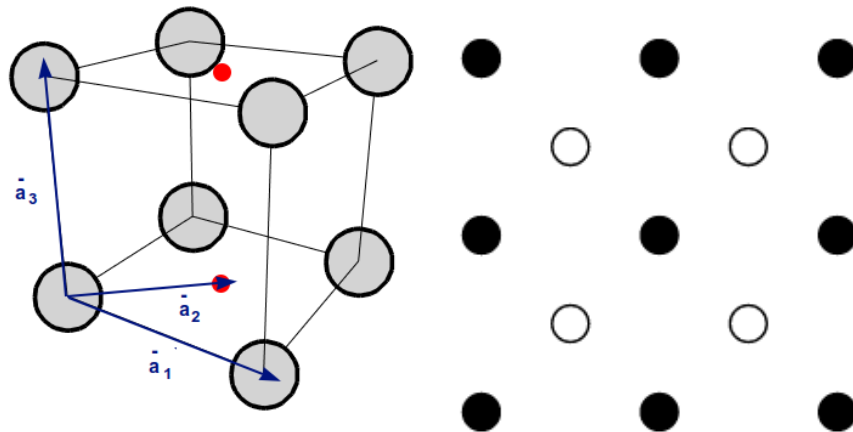
## Índice

<b>1. Guía 1: Redes Cristalinas y Espacio Recíproco</b>	<b>2</b>
1.1. . . . . .	2
1.2. . . . . .	4
1.3. . . . . .	5
1.4. . . . . .	8
1.5. . . . . .	9
1.6. . . . . .	12
1.7. - . . . . .	13
1.8. - . . . . .	13
1.9. . . . . .	13
1.10. . . . . .	15
1.11. . . . . .	17
1.12. . . . . .	17
1.13. . . . . .	20
1.14. . . . . .	21
1.15. . . . . .	22
1.16. . . . . .	23
1.17. . . . . .	23
<b>2. Guía 2: Energía de cohesión</b>	<b>23</b>
2.1. . . . . .	25
2.2. . . . . .	25
2.3. . . . . .	26
2.4. - . . . . .	27
2.5. . . . . .	27
2.6. . . . . .	27
2.7. . . . . .	29
<b>3. Guía 3: Dinámica de redes</b>	<b>31</b>
<b>4. Referencias</b>	<b>32</b>

## 1. Guía 1: Redes Cristalinas y Espacio Recíproco

### 1.1.

- En este ítem nos piden describir una estructura cúbica centrada en la base (SC con puntos adicionales en las caras horizontales de la celda).



(a) Red cúbica centrada en la base con una posible elección de vectores primitivos.

(b) Vista cenital de la red periódica.

Esta red puede pensarse como suma de planos con dos redes SC en dos dimensiones superpuestas, por lo tanto, es red de Bravais (de ahora en adelante, RB).

Una posible elección de vectores primitivos es la siguiente:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

- Para la cúbica centrada en los lados (SC con puntos adicionales en las caras verticales de la celda), es análogo al caso a), describiendo a los vectores primitivos de la siguiente manera:

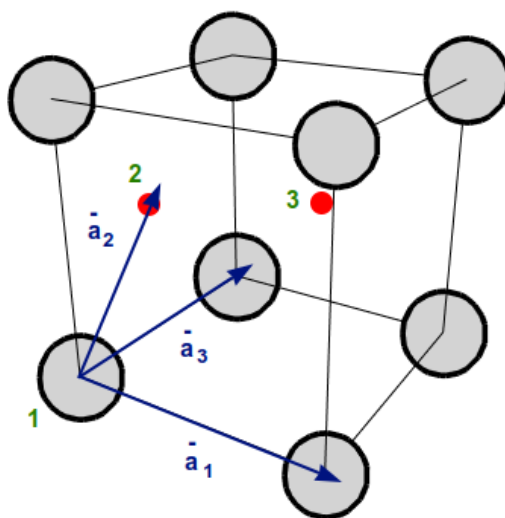


Figura 2: Red cúbica centrada en la base con una posible elección de vectores primitivos.

Observamos que no es una RB (como vemos en la figura (2) en color verde, desde el punto 2, vemos al punto 3; pero desde éste no llegamos a 1). Podemos describir la red como una  $SC + base$ :

$$base = \{\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})\}$$

- Para la red cúbica centrada en las aristas, tenemos el mismo problema que la anterior (desde el punto 2 tengo al punto vecino 3; que no se ve desde 1  $\Rightarrow$  no es RB).

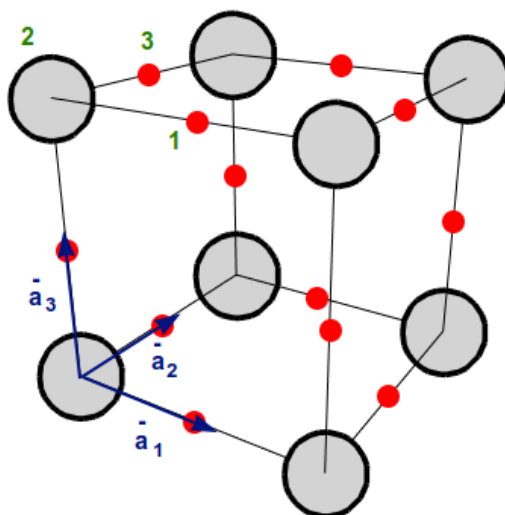


Figura 3: Red cúbica centrada en la base con una posible elección de vectores primitivos.

La describimos así:

$$SC + base = SC + \{\vec{0}, \frac{a}{2}\hat{x}, \frac{a}{2}\hat{y}, \frac{a}{2}\hat{z}\}$$

## 1.2.

**Red BCC (Body Centered Cube):**

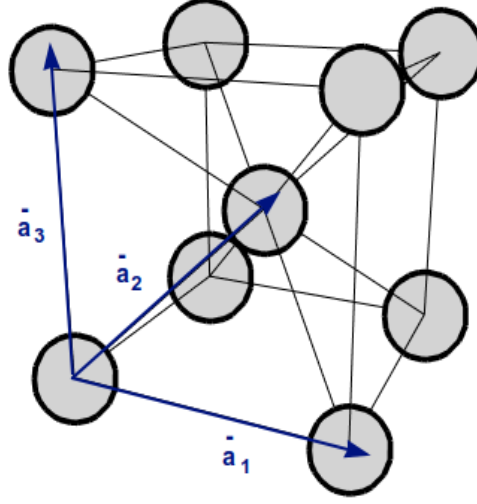


Figura 4: Red BCC con una posible elección de vectores primitivos.

Como vemos en la figura (4), uno de los posibles conjuntos de vectores primitivos para esta red es:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Otra elección:

$$\begin{cases} \vec{a}'_1 = a(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}'_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}'_3 = a(\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

Para hallar el volumen de la celda unidad, utilizamos la relación:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (1)$$

donde los  $\vec{a}_i$  son los vectores primitivos. Entonces:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix} = (\frac{a^2}{2}, -\frac{a^2}{2}, 0) = \frac{a^2}{2}(\hat{x} - \hat{y})$$

$$\Rightarrow \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = (a, 0, 0) \cdot (\frac{a^2}{2}, -\frac{a^2}{2}, 0) = \frac{a^3}{2}$$

$$\Rightarrow V_{BCC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \left| \frac{a^3}{2} \right| = \frac{a^3}{2}$$

Con la otra elección de vectores primitivos  $\vec{a}'_i$ , obtenemos el mismo resultado.

**Red FCC (Face Centered Cube):**

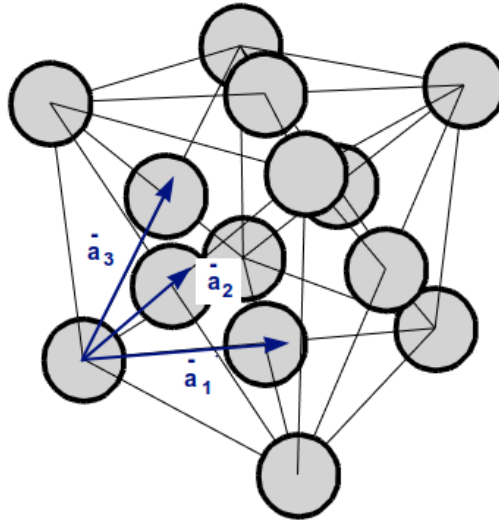


Figura 5: Red FCC con una posible elección de vectores primitivos.

Observamos en la a figura (5), los vectores primitivos para esta red:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

Una elección más turbia sería:

$$\begin{cases} \vec{a}'_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) - a\hat{z} \\ \vec{a}'_2 = a\hat{x} + \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}'_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Luego:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \left(-\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}\right) = \frac{a^2}{4}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$\Rightarrow \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right) \cdot \left(-\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}\right) = -\frac{a^3}{4}$$

Aplicamos (1) para hallar el volumen de esta celda:

$$\Rightarrow V_{FCC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \left| -\frac{a^3}{4} \right| = \frac{a^3}{4}$$

### 1.3.

Los primeros vecinos, por definición, son todos aquellos que están a distancia mínima de un elemento de la red. Se denomina **número de coordinación** al numero total de éstos.

Los segundos y terceros vecinos son los que le siguen en distancia, respectivamente.

**Red cúbica simple:**

Para identificar más fácilmente a los vecinos, veámosla en 2D (teniendo en cuenta que la figura se repite en  $\pm\hat{z}$ , hacía afuera/dentro de la hoja):

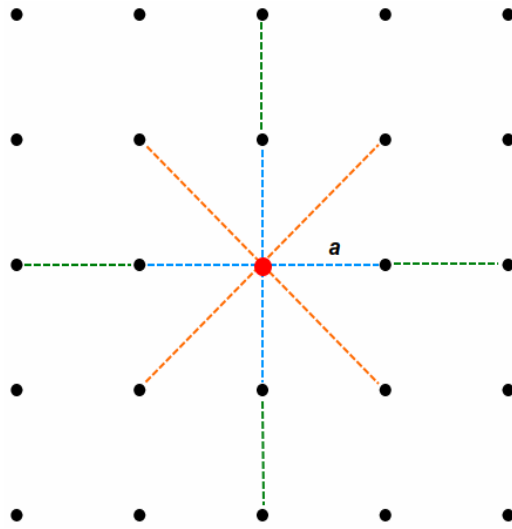
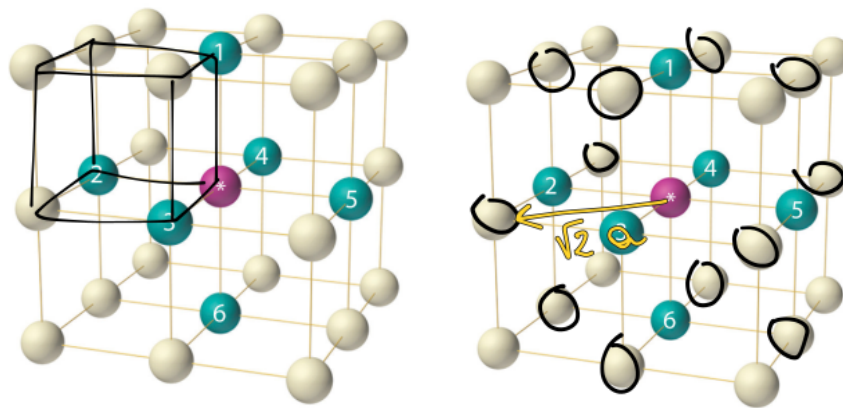


Figura 6: Plano  $xy$  de la red cúbica. Las líneas azules marcan la distancia a primeros vecinos, las naranjas a segundos vecinos; y las verdes a terceros vecinos. El parámetro de red es  $a$ .

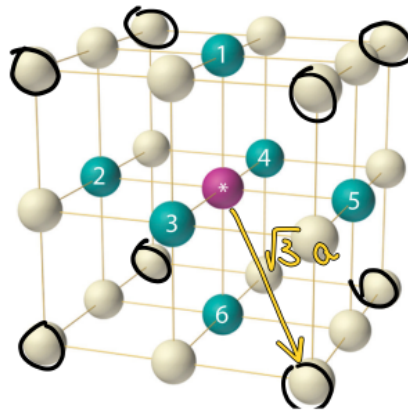
Simplemente contamos los puntos y calculamos las respectivas distancias al elemento elegido (rojo):

$$\begin{aligned} \# \text{ primeros vecinos} &= 6 \text{ (4 en el plano } xy, 1 \text{ en } +\hat{z} \text{ y } 1 \text{ en } -\hat{z}) \Rightarrow d = a \\ \# \text{ segundos vecinos} &= 12 \text{ (4 en el plano } xy, 4 \text{ en } +\hat{z} \text{ y } 4 \text{ en } -\hat{z}) \Rightarrow d = \sqrt{2}a \\ \# \text{ terceros vecinos} &= 8 \text{ (4 en } +\hat{z} \text{ y } 4 \text{ en } -\hat{z}) \Rightarrow d = \sqrt{3}a \end{aligned}$$

En 3D:



(a) Primeros vecinos en color verde. (b) Segundos vecinos marcados en negro.



(c) Terceros vecinos marcados en negro.

Figura 7: Primeros, segundos y terceros vecinos de una red SC tridimensional.

**Red BCC:**

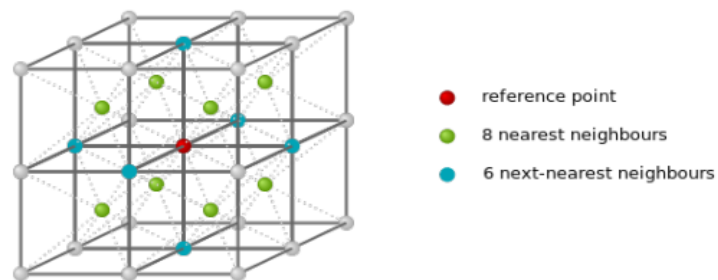


Figura 8: Primeros, segundos y terceros vecinos de una red BCC tridimensional.

**Red FCC:**

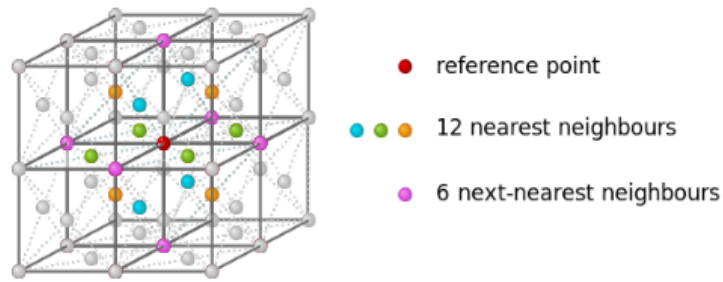


Figura 9: Primeros, segundos y terceros vecinos de una red FCC tridimensional.

#### 1.4.

La fracción de empaquetamiento es la relación entre el volumen de las esferas (átomos) y el volumen de la celda unidad:

$$\rho_X = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_X} \quad (2)$$

donde

$$r = \frac{d_{1^\circ \text{vecinos}}}{2}$$

En la siguiente figura se observan las distribuciones aproximadas para cada red pedida:

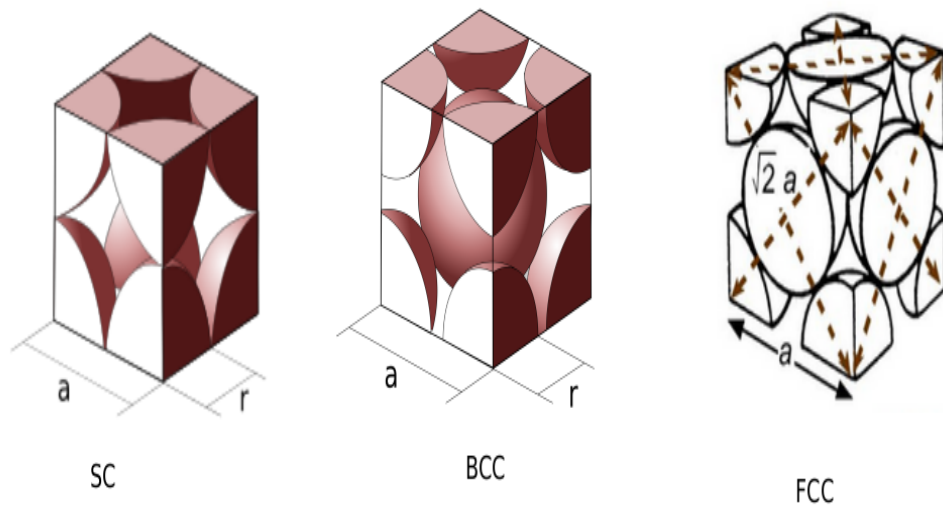


Figura 10: Empaquetamientos de las redes SC, BCC y FCC.

Aplicamos la ecuación (2) a cada red, con los datos de las distancias a primeros vecinos y volumen de cada celda unidad obtenidos en el ejercicio anterior, entonces:

$$\rho_{SC} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{SC}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$$

Esto quiere decir que, aproximadamente, el 52 % de la celda unidad SC está ocupada por átomos.



$$\rho_{BCC} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{BCC}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{4}a)^3}{\frac{a^3}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi \approx 0,68$$

$$\rho_{FCC} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{FCC}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{2}a)^3}{\frac{a^3}{4}} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \approx 0,74$$

Para la red diamante, veamos un esquema para orientarnos un poco mejor:

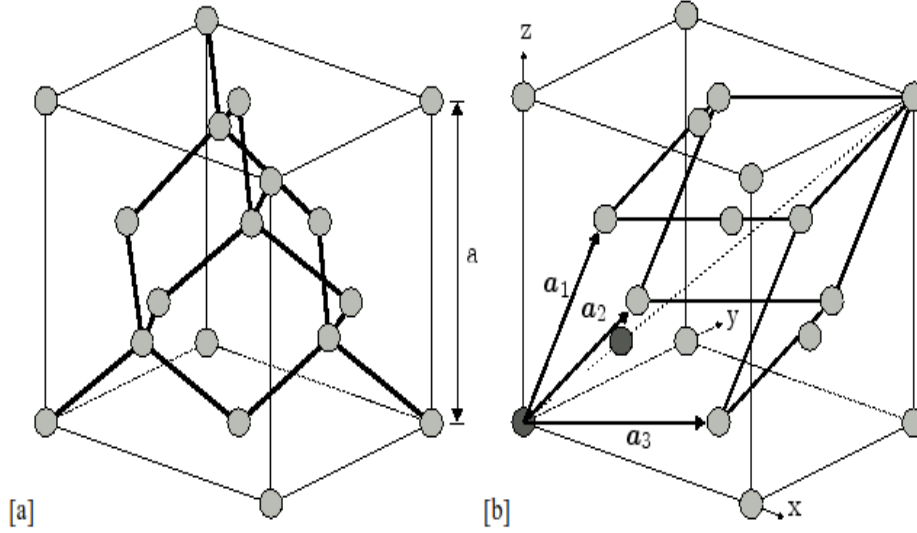


Figura 11: (a) Celda unidad de la estructura de diamante. (b) Se resaltan los vectores primitivos de una FCC, más los dos átomos que conforman la base.

Esta red puede pensarse como dos FCC intercaladas, desplazadas una de la otra sobre la diagonal en  $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ .

Podemos hacer la siguiente elección para los vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases}$$

Entonces:

$$Diamante = FCC + \left\{ \vec{0}, \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right\}$$

Finalmente, calculemos su fracción de empaquetamiento:

$$\rho_{DIAMANTE} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{DIAMANTE}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{8}a)^3}{\frac{a^3}{4}} = \frac{\sqrt{3}^3}{96}\pi \approx 0,17$$

### 1.5.

La estructura subyacente a una HCP (Hexagonal Closed Packed) es una RB hexagonal simple; conformada por varias redes triangulares apiladas. La dirección de apilamiento (usualmente dada por el vector primitivo  $\vec{a}_3$ ) se conoce como **eje c**. Sus vectores primitivos son:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases}$$

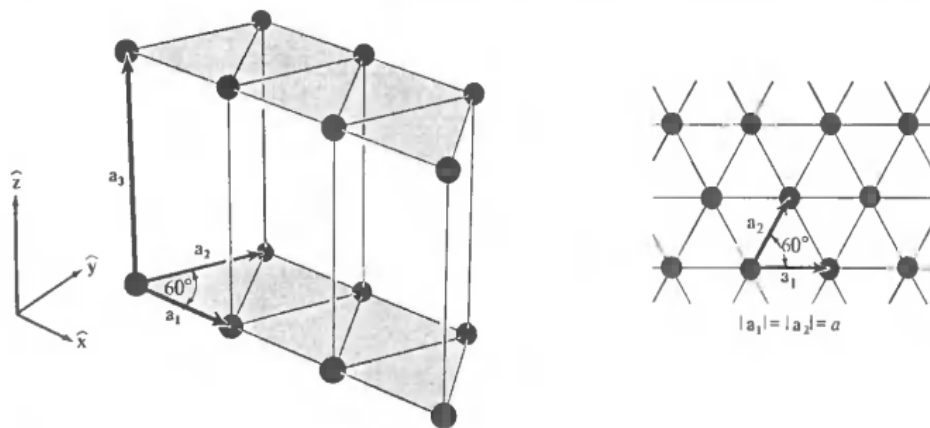


Figura 12: Red hexagonal simple. Los primeros dos vectores generan la red triangular en el plano  $xy$ , el tercero lo apila a una distancia  $c$ .

La red HCP consiste en dos redes hexagonales simples intercaladas, desplazadas una de otra por  $\frac{\vec{a}_1}{3} + \frac{\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2}$ , como muestra la siguiente figura:

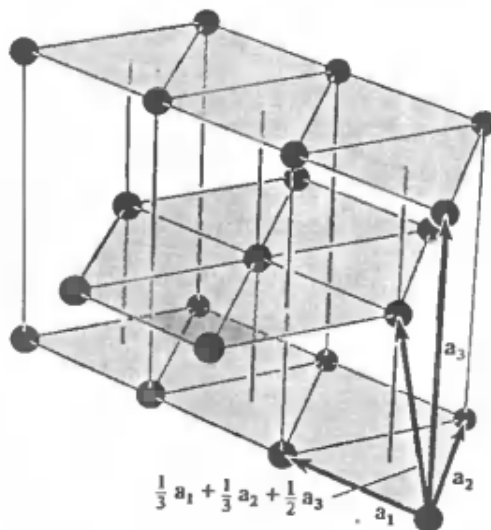


Figura 13: Red HCP

Sus vectores primitivos son:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases}$$

Finalmente, calculemos cual es el valor  $\frac{c}{a}$  para una red HCP ideal. En la siguiente figura, observamos con detalle una parte de la red para facilitar el cálculo:

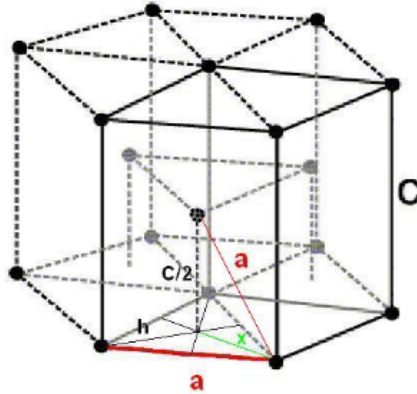


Figura 14: Detalle de una zona de la red HCP.

Aquí,  $h$  es la altura del triángulo equilátero de lado  $a$  (parámetro de red). Luego, tenemos la distancia  $\frac{c}{2}$ , desde el centro de dicho triángulo hasta uno de los puntos de la red triangular intercalada (detalle en figura (13)). Por último,  $x$  es la distancia entre uno de los átomos de la red triangular hasta el centro del mismo. Entonces:

$$h = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = a\sqrt{1 - \frac{1}{4}} = \sqrt{\frac{3}{4}}a$$

$$x = \frac{2}{3}h = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{3}{4}}a = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow \frac{c}{2} = \sqrt{a^2 - x^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}a$$

$$\Rightarrow \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,63$$

Obtenemos un valor muy cercano a las estructuras del Mg y Nd.

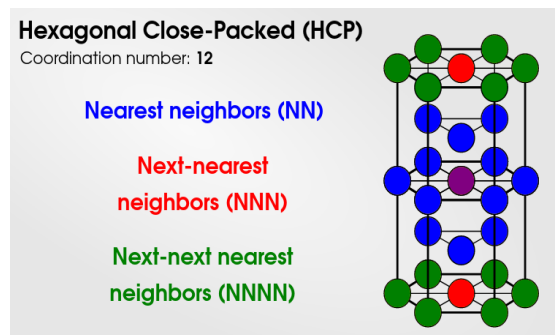


Figura 15: Esquema de la red HCP a primeros, segundos y terceros vecinos.

En el esquema anterior, se muestran los primeros vecinos de la red HCP. En el plano del átomo de referencia (violeta), tenemos 6 primeros vecinos. Los átomos azules también son primeros

vecinos, que pertenecen a las redes hexagonales intercaladas en  $\pm \frac{c}{2}$ , dándonos un total de **12 primeros vecinos**. Luego, hay **2 segundos vecinos**, marcados en rojo; y **12 terceros vecinos** en verde.

### 1.6.

- La red del Cloruro de Sodio (NaCl) puede describirse como dos FCC con una base en un ion Sodio en  $\vec{0}$  y un ion Cloro en  $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  (centro de la celda cúbica):

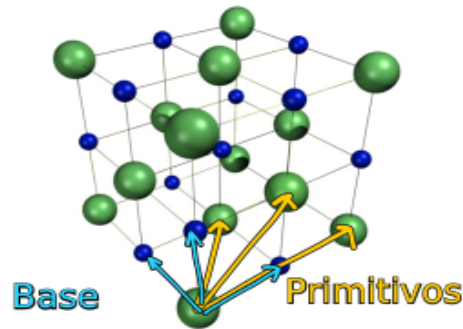


Figura 16: Cloruro de Sodio como dos FCC intercaladas.

Vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{z}) \end{cases}$$

Base:

$$\{\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$$

- Para el Cloruro de Cesio (CsCl), tenemos:

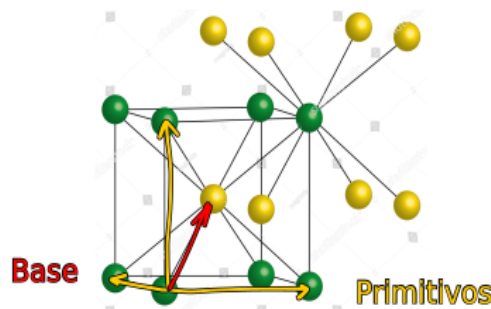


Figura 17: Cloruro de Cesio como dos SC intercaladas.

Vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Base:

$$\{\vec{0}, \frac{a}{2\sqrt{3}}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$$

- Por último, la zincblenda (ZnS) está conformada por una estructura en diamante:

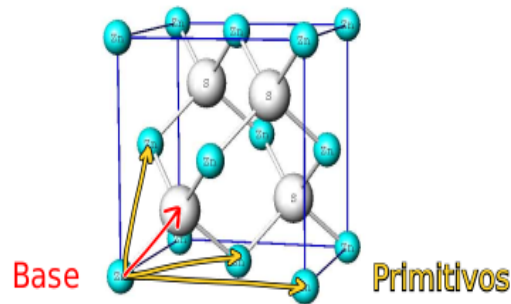


Figura 18: Esquema de la zincblenda.

Vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

Base:

$$\{\vec{0}, \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$$

1.7. -

1.8. -

1.9.

Antes de hacer este ejercicio, repasemos algunas definiciones:

La **red directa** (RD) o red de Bravais se describe como:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3)$$

donde  $n_i \in \mathbb{Z}$  y  $\vec{a}_i$  son los vectores primitivos.

Por otro lado, la **red recíproca** (RR) se describe como los vectores  $\vec{K}$  que cumplen la relación:

$$e^{\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad (4)$$

donde  $\vec{R}$  es la red de Bravais correspondiente. Una manera más sencilla de definirlos es la siguiente:

$$\vec{K} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 \quad (5)$$

Nuevamente,  $l_i \in \mathbb{Z}$  y para  $\vec{b}_i$  se utiliza esta definición:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

satisfaciendo que  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$

De acuerdo con la ecuación (4), la red recíproca de la red recíproca es un conjunto de todos los vectores  $\vec{G}$  que satisfacen:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$$

$\forall \vec{K} \in \text{RR}$ . Como cualquier vector  $\vec{R}$  de la RD tiene esta propiedad (nuevamente, por (4)), todos los vectores de la RD estarán en la RR de la RR.

#### ■ BCC:

Aplicamos las definiciones para  $\vec{b}_i$ , teniendo en cuenta los vectores primitivos de la red BCC:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Sabemos que  $V_{BCC} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{2}$ , luego:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix} = \left(\frac{a^2}{2}, -\frac{a^2}{2}, 0\right) = \frac{a^2}{2}(\hat{x} - \hat{y})$$

$$\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & a \\ a & 0 & 0 \end{vmatrix} = (0, a^2, 0) = a^2\hat{y}$$

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \left(0, -\frac{a^2}{2}, \frac{a^2}{2}\right) = \frac{a^2}{2}(-\hat{y} + \hat{z})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\hat{x}-\hat{y})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{a^2\hat{y}}{\frac{a^3}{2}} = \frac{4\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(-\hat{y}+\hat{z})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

Podemos ver que la RR de una BCC es una FCC de lado  $\frac{4\pi}{a}$ .

■ **FCC:**

Vectores primitivos de la red FCC:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

Sabemos que  $V_{FCC} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4}$ , luego:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \left(-\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}\right) = \frac{a^2}{4}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \begin{vmatrix} 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{vmatrix} = \left(-\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}\right) = \frac{a^2}{4}(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \left(\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}\right) = \frac{a^2}{4}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{4}(-\hat{x}-\hat{y}+\hat{z})}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{4}(-\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{4}(\hat{x}-\hat{y}-\hat{z})}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}) \end{cases}$$

Vemos que la RR de una FCC es una BCC de lado  $\frac{4\pi}{a}$  (pues  $\frac{2\pi}{a} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}$ ).

Algunos ejemplos de redes autorrecíprocas (RD = RR) son la SC y la hexagonal simple, a menos de las constantes de red.

### 1.10.

Para ver las zonas de Brillouin (ZB), primero calculemos la RR de la SC en dos dimensiones:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = a\hat{y} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \end{cases}$$

A continuación, se detallan a modo de receta los pasos para dibujar las primeras ZB de la red:

- Identificar los primeros vecinos en la RR y dibujar una línea perpendicular (plano de Bragg) atravesando el punto medio entre el átomo de referencia y cada uno de sus vecinos. Luego, el área roja que encierra al origen entre los planos de Bragg es la **primera zona de Brillouin (1ZB) o celda de Wigner-Seitz**:

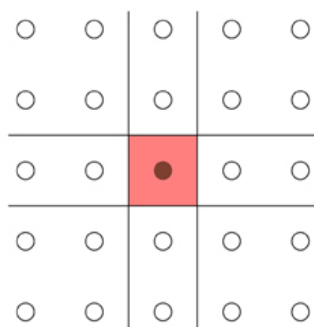


Figura 19: Construcción de la 1ZB para la red SC.

- La **segunda zona de Brillouin (2ZB)** es el espacio de la RR en el cual un punto tiene un plano de Bragg entre éste y el origen. Como muestra la siguiente figura, trazamos los planos de Bragg correspondientes a los segundos vecinos y marcamos el área en amarillo:

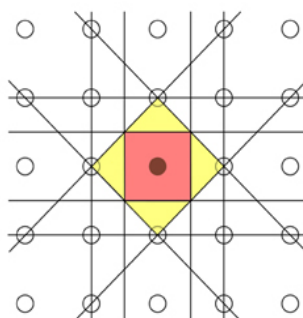


Figura 20: Construcción de la 2ZB para la red SC. Notar los planos de Bragg entre los segundos vecinos y el origen (mostrados en la figura (19)), para poder identificar correctamente la zona.

Sistemáticamente, se construyen así las siguientes zonas de Brillouin, tomando los terceros vecinos, etc. En el siguiente esquema se muestran las tres primeras ZB para la red SC:

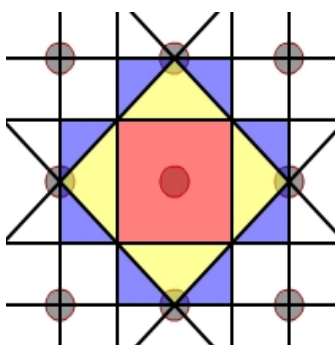


Figura 21: 1ZB (rojo), 2ZB (amarillo) y 3ZB (violeta) de la red SC bidimensional.

Los volúmenes de cada zona serán los mismos, debido a que la RR es periódica, para un punto fuera de la 1ZB existe un único vector de la RR que lo traslade nuevamente hacia la primera zona, por lo tanto todas las zonas tienen el mismo área o volumen.

$$\text{En nuestro caso, } V_{1ZB} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = \frac{4\pi^2}{a^2} = V_{2ZB} = V_{3ZB}$$



### 1.11.

- Vectores primitivos de la red hexagonal:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = -\frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \\ \vec{a}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases}$$

$$\Rightarrow V_{Hexagonal} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

- Vectores de la red recíproca (ver ejercicio 9 para el procedimiento general en detalle):

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{b}_2 = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\hat{z} \end{cases}$$

- Esquema y descripción de la primera zona de Brillouin de la red hexagonal:

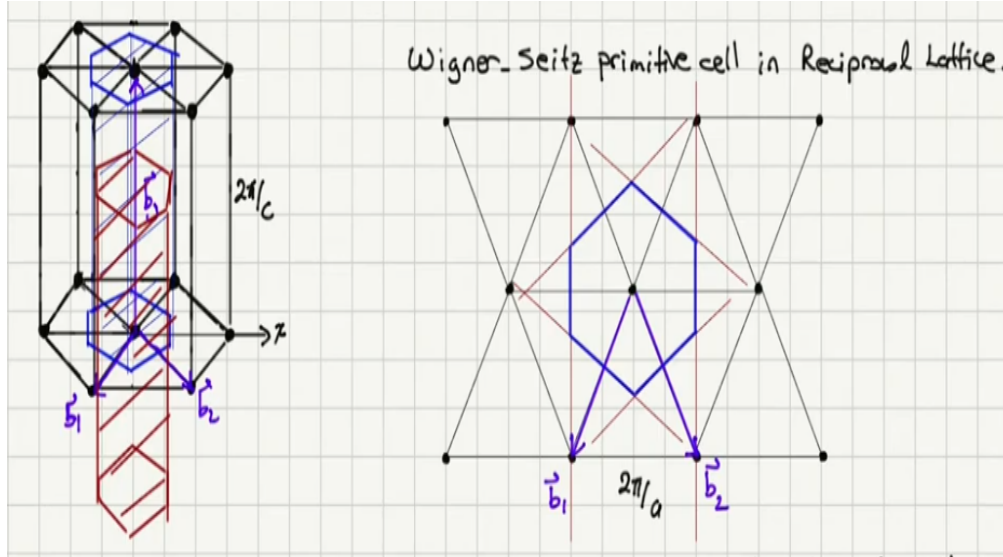


Figura 22: Las bisectrices en los puntos medios de  $\vec{b}_1$ ,  $-\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ,  $-\vec{b}_2$ ,  $\vec{b}_1 - \vec{b}_2$  y  $\vec{b}_2 - \vec{b}_1$  forman un hexágono (mostrados en detalle en la celda de Wigner-Seitz). La 1ZB (prisma sombreado en color rojo) estará dada por éste hexágono y la bisectriz en el punto medio entre  $\vec{b}_3$  y  $-\vec{b}_3$ .

### 1.12.

Los índices de Miller están dados por los coeficientes  $(hkl)$  que acompañan a los  $\vec{b}_i$  en el vector del espacio recíproco  $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ . Si alguno de los índices es negativo, por ejemplo  $h$ , se nota como  $\bar{h}$ .

- Red SC:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

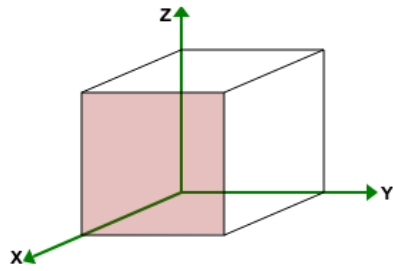
$$\Rightarrow \vec{K}_{hkl} = \frac{2\pi}{a}h\hat{x} + \frac{2\pi}{a}k\hat{y} + \frac{2\pi}{a}l\hat{z}$$

Veamos ahora los  $\vec{K}$  y la distancia entre planos  $d$  para los índices pedidos en el enunciado:

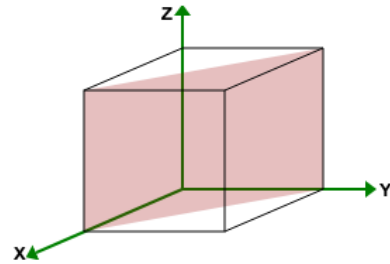
$$(100) \rightarrow \vec{K}_{100} = \frac{2\pi}{a}(1\hat{x} + 0\hat{y} + 0\hat{z}) = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$$

$$(110) \rightarrow \vec{K}_{110} = \frac{2\pi}{a}(1\hat{x} + 1\hat{y} + 0\hat{z}) = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y})$$

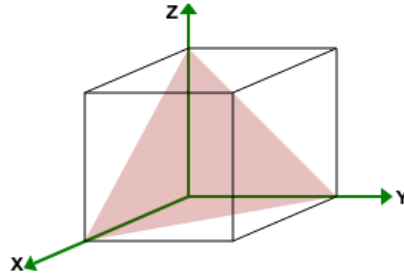
$$(111) \rightarrow \vec{K}_{111} = \frac{2\pi}{a}(1\hat{x} + 1\hat{y} + 1\hat{z}) = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$



(a) Plano (100)



(b) Plano (110)



(c) Plano (111)

Figura 23: Planos dados por los índices de Miller  $(hkl)$ .

Distancia entre planos  $d = \frac{2\pi}{|\vec{K}|}$ :

$$|\vec{K}_{100}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \frac{2\pi}{a} \Rightarrow d_{100} = a$$

$$|\vec{K}_{110}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{2}\frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{\frac{a}{\sqrt{2}}} \Rightarrow d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$|\vec{K}_{111}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{3}\frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{\frac{a}{\sqrt{3}}} \Rightarrow d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

■ Red FCC:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{K}_{hkl} = \frac{2\pi}{a}h(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) + \frac{2\pi}{a}k(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) + \frac{2\pi}{a}l(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$$

$$(100) \rightarrow \vec{K}_{100} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$(110) \rightarrow \vec{K}_{110} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z} - \hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) = -\frac{4\pi}{a}\hat{x}$$

$$(111) \rightarrow \vec{K}_{111} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z} - \hat{x} + \hat{y} - \hat{z} + \hat{x} - \hat{y} - \hat{z}) = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$$

Distancia entre planos  $d = \frac{2\pi}{|\vec{K}|}$ :

$$|\vec{K}_{100}| = \sqrt{\left(-\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(-\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{3}\frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{d_{100}} \Rightarrow d_{100} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$|\vec{K}_{110}| = \sqrt{\left(-\frac{4\pi}{a}\right)^2} = \frac{4\pi}{a} = \frac{2\pi}{d_{110}} \Rightarrow d_{110} = \frac{a}{2}$$

$$|\vec{K}_{111}| = |\vec{K}_{100}| \Rightarrow d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

■ Red BCC:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{K}_{hkl} = \frac{2\pi}{a}h(\hat{x} - \hat{y}) + \frac{4\pi}{a}k\hat{y} + \frac{2\pi}{a}l(-\hat{y} + \hat{z})$$

$$(100) \rightarrow \vec{K}_{100} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y})$$

$$(110) \rightarrow \vec{K}_{110} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + 2\hat{y}) = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y})$$

$$(111) \rightarrow \vec{K}_{111} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + 2\hat{y} - \hat{y} + \hat{z}) = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z})$$

Distancia entre planos  $d = \frac{2\pi}{|\vec{K}|}$ :

$$|\vec{K}_{100}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(-\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{2} \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{d_{100}} \Rightarrow d_{100} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$|\vec{K}_{110}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{2} \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{d_{110}} \Rightarrow d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$|\vec{K}_{111}| = |\vec{K}_{110}| \Rightarrow d_{111} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

### 1.13.

Celda convencional ortorrómbica ( $a = 2\text{\AA}$ ,  $b = 3\text{\AA}$ ,  $c = 4\text{\AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ ):

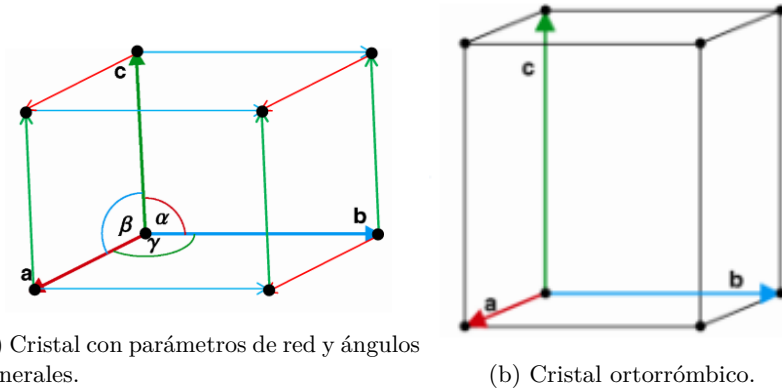


Figura 24: Esquema y caso particular de estructuras cristalinas.

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = 2\text{\AA}\hat{x} \\ \vec{a}_2 = 3\text{\AA}\hat{y} \\ \vec{a}_3 = 4\text{\AA}\hat{z} \end{cases}$$

$$\Rightarrow V_O = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = 24\text{\AA}^3$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{\pi}{\text{\AA}}\hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3\text{\AA}}\hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{\pi}{2\text{\AA}}\hat{z} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{K}_{112} = 1\vec{b}_1 + 1\vec{b}_2 + 2\vec{b}_3 = \frac{\pi}{\text{\AA}}\hat{x} + \frac{2\pi}{3\text{\AA}}\hat{y} + \frac{\pi}{\text{\AA}}\hat{z}$$

Luego

$$|\vec{K}_{112}| = \sqrt{\left(\frac{\pi}{\text{\AA}}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{3\text{\AA}}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{\text{\AA}}\right)^2} = \sqrt{\frac{22}{3}} \frac{\pi}{\text{\AA}} = \frac{2\pi}{d_{112}}$$

$$\Rightarrow d_{112} = \sqrt{\frac{6}{11}}\text{\AA} \approx 0,74\text{\AA}$$

### 1.14.

Veamos primero  $\vec{K}_{100}$  y  $\vec{K}_{001}$  para los siguientes vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow V_{FCC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{4}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{cases}$$

Luego,  $\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = h\frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) + k\frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) + l\frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{K}_{100} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{K}_{001} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{cases}$$

Ahora, calculemos los índices de Miller para los  $\vec{a}'_i$  definidos en el enunciado:

$$\begin{cases} \vec{a}'_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}'_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}'_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow V_{FCC} = |\vec{a}'_1 \cdot (\vec{a}'_2 \times \vec{a}'_3)| = \frac{a^3}{4}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{b}'_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}'_2 = \frac{4\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}'_3 = \frac{4\pi}{a}\hat{z} \end{cases}$$

Entonces,  $\vec{K}'_{h'k'l'} = h'\vec{b}'_1 + k'\vec{b}'_2 + l'\vec{b}'_3 = h'\frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) + k'\frac{4\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}) + l'\frac{4\pi}{a}\hat{z}$

Finalmente, comparamos en cada dirección los  $\vec{K}_{hkl}$  y  $\vec{K}'_{h'k'l'}$ :

■  $\vec{K}_{100}$ :

$$\hat{x})h'\frac{2\pi}{a} = -\frac{2\pi}{a} \Rightarrow h' = -1$$

$$\hat{y})h'\frac{2\pi}{a} + k'\frac{4\pi}{a} = \frac{2\pi}{a} \Rightarrow k' = 0$$

$$\hat{z})h'\frac{2\pi}{a} - k'\frac{4\pi}{a} + l'\frac{4\pi}{a} = \frac{2\pi}{a} \Rightarrow l' = 1$$

Por lo tanto, (100) corresponden a  $(\bar{1}01)$ .

■  $\vec{K}_{001}$ :

$$\begin{aligned}\hat{x})h'\frac{2\pi}{a} &= \frac{2\pi}{a} \Rightarrow h' = 1 \\ \hat{y}) - h'\frac{2\pi}{a} + k'\frac{4\pi}{a} &= \frac{2\pi}{a} \Rightarrow k' = 1 \\ \hat{z})h'\frac{2\pi}{a} - k'\frac{4\pi}{a} + l'\frac{4\pi}{a} &= -\frac{2\pi}{a} \Rightarrow l' = 0\end{aligned}$$

Entonces, (001) corresponden a (110).

### 1.15.

El factor de estructura se define como:

$$S_{\vec{K}} = \sum_j f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \quad (6)$$

donde  $\vec{K} \in \text{RR}$ , y  $\vec{d}_j$  es el  $j$ -ésimo vector de la base de la red.

Escribimos a la red FCC como SC +  $\{\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})\}$ . Reemplazando esto en la ecuación (6) teniendo en cuenta que los  $f_j(\vec{K})$  son todos iguales (mismo tipo de átomo en toda la red) y además  $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z})$ , obtenemos:

$$\begin{aligned}S_{\vec{K}} &= \sum_{j=1}^4 f e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} = f \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} = f \left( 1 + e^{i\vec{K} \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})} + e^{i\vec{K} \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})} + e^{i\vec{K} \cdot \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})} \right) \\ \Rightarrow S_{\vec{K}} &= f \left( 1 + e^{i\pi(n_2 + n_3)} + e^{i\pi(n_1 + n_3)} + e^{i\pi(n_1 + n_2)} \right) = f \left( 1 + (-1)^{n_2 + n_3} + (-1)^{n_1 + n_3} + (-1)^{n_1 + n_2} \right)\end{aligned}$$

En conclusión,  $S_{\vec{K}} = 4f$  si los  $n_i$  son todos pares o impares. En cualquier otro caso,  $S_{\vec{K}} = 0$ .

Si tomamos  $f = 1$ , obtenemos el resultado del enunciado.

Si se remueven los puntos tales que  $S_{\vec{K}} = 0$ , nos queda una red BCC de parámetro  $\frac{4\pi}{a}$ , ya que es la RR de una FCC con parámetro  $a$ .

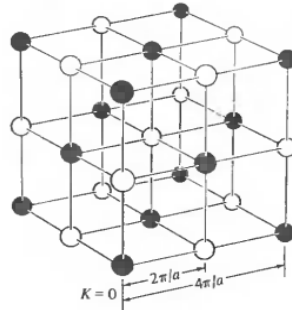


Figura 25: Los puntos en negro son los que cumplen que  $S_{\vec{K}} = 0$  (algun  $n_i$  par y los demás pares, o viceversa), por lo tanto se remueven de la red; quedando solo los puntos en blanco (todos los  $n_i$  con la misma paridad) conformando una BCC.

1.16.

1.17.

Si asumimos que los iones de la base no son idénticos, el factor de estructura está dado por la forma general vista en la ecuación (6), donde  $f_j(\vec{K})$  está completamente determinado por la estructura interna del ión en la posición  $d_j$  de la base.

Dicho valor  $f_j(\vec{K})$  es proporcional a la transformada de Fourier de la distribución de carga del ión correspondiente, es decir:

$$f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int d\vec{r} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \rho_j(\vec{r}) \quad (7)$$

Ahora bien, el enunciado nos dice que, a su vez, el ión  $i$ -ésimo está formado por  $m_i$  partículas puntuales de carga  $-z_{ij}e$ , localizadas en posiciones  $\vec{b}_{ij}$ , por lo tanto la ecuación (7) para cada ión se transforma en la siguiente suma discreta:

$$f_i(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \sum_{j=1}^{m_i} e^{i\vec{K} \cdot \vec{b}_{ij}} (-z_{ij}e) = \sum_{j=1}^{m_i} z_{ij} e^{i\vec{K} \cdot \vec{b}_{ij}} \quad (8)$$

$$\Rightarrow S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} = \sum_{j=1}^n \left( \sum_{l=1}^{m_i} z_{jl} e^{i\vec{K} \cdot \vec{b}_{jl}} \right) e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} = \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^{m_i} z_{jl} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{b}_{jl} + \vec{d}_j)}$$

*Nota: Creo que por este camino llego a algo parecido a lo que pide el enunciado, hay que jugar un poco con los índices y tratar de llevarlo a la forma de la ecuación (6).*

## 2. Guía 2: Energía de cohesión

Los cristales moleculares están formados por gases nobles que son átomos con capa llena. Debido a las fluctuaciones cuánticas en la distribución de carga de estos átomos, se inducen dipolos, que interactúan según la ley de van der Waals-London y puede modelarse como un potencial atractivo  $r^{-6}$ .

Además, a medida que los átomos se acercan, sus nubes electrónicas comienzan a solaparse. Por el principio de exclusión de Pauli, esto puede suceder solo si se promueven electrones a niveles de mayor energía desocupados, produciéndose un aumento de la energía total del sistema que se manifiesta como una contribución repulsiva en el potencial dado por  $r^{-12}$ .

Ambos términos forman el **potencial de Lennard-Jones 6-12**, dado por:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

que describe la interacción entre un par de partículas. Aquí,  $r$  es la distancia entre átomos y  $\sigma$  y  $\epsilon$  son constantes empíricas de distancia y energía proporcionales a la distancia de equilibrio y la intensidad de la interacción, respectivamente. Luego, la interacción de un átomo en el origen con los demás es:

$$\Phi(r) = \sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(R) \quad (10)$$

donde  $\vec{R} \in \text{RD}$  y  $R = |\vec{R}|$ . Para no contar dos veces la misma interacción, multiplicamos  $U_{tot}$  por  $\frac{N}{2}$ :

$$U_{tot} = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(R) \quad (11)$$

La energía por átomo entonces estará dada por  $u = \frac{U_{tot}}{N}$ :

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(R) = 2\epsilon \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (12)$$

Simplifiquemos un poco más la ecuación anterior. Siempre podemos escribir la distancia a cualquier punto de la red como un producto de la distancia a primeros vecinos  $R_1 = r$  por un factor  $\alpha(\vec{R}) \Rightarrow R = \alpha(\vec{R})r$ . Reemplazando en (12) obtenemos la siguiente expresión:

$$u = 2\epsilon \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[ \left( \frac{\sigma}{\alpha(\vec{R})r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\alpha(\vec{R})r} \right)^6 \right] = 2\epsilon \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[ \frac{1}{\alpha(\vec{R})^{12}} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})^6} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (13)$$

$$\Rightarrow 2\epsilon \left[ \left( \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^{12}} \right) \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^6} \right) \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = 2\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (14)$$

donde  $A_n = \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n}$  es la suma de red.

Una forma más intuitiva para las  $A_n$  se obtiene separando esta suma en vecinos. Si llamamos  $\{\vec{R}_i\}$  al conjunto de vectores que describen los  $i$ -ésimos vecinos, como la distancia a todos los  $i$ -ésimos vecinos es la misma, podemos denotar  $\alpha_i = \alpha(\vec{R}_i)$ . Entonces:

$$A_n = \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n} = \sum_{\{\vec{R}_1\}} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n} + \sum_{\{\vec{R}_2\}} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n} + \sum_{\{\vec{R}_3\}} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n} + \dots \quad (15)$$

$$\Rightarrow A_n = \sum_{\{\vec{R}_1\}} \frac{1}{\alpha_1^n} + \sum_{\{\vec{R}_2\}} \frac{1}{\alpha_2^n} + \sum_{\{\vec{R}_3\}} \frac{1}{\alpha_3^n} + \dots = \frac{1}{\alpha_1^n} \sum_{\{\vec{R}_1\}} 1 + \frac{1}{\alpha_2^n} \sum_{\{\vec{R}_2\}} 1 + \frac{1}{\alpha_3^n} \sum_{\{\vec{R}_3\}} 1 + \dots \quad (16)$$

$$\Rightarrow A_n = \#_1 + \frac{\#_2}{\alpha_2^n} + \frac{\#_3}{\alpha_3^n} \dots \quad (17)$$

donde  $\#_j$  es el número de  $j$ -ésimos vecinos y  $\alpha_1 = 1$  por definición (a medida que aumenta  $n$ , los ordenes superiores de la suma de vecinos se vuelven menos relevantes).

Para finalizar esta introducción, sabemos que la configuración más estable para la estructura es la que minimiza la energía de cohesión por átomo  $u$ . El mínimo se da en la distancia de equilibrio  $r_0$ , que es la distancia a primeros vecinos:

$$0 = \frac{du}{dr} \Big|_{r=r_0} = 2\epsilon \left[ -12A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{13} + 6A_6 \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^7 \right] \Rightarrow 2A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 = A_6$$



$$\Rightarrow r_0 = \left( \frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma$$

Por lo tanto, la energía de cohesión de equilibrio por partícula es  $u(r = r_0)$ :

$$u(r_0) = 2\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{A_6}{2A_{12}} \right)^2 - A_6 \left( \frac{A_6}{2A_{12}} \right) \right] = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} \quad (18)$$

## 2.1.

Simplemente, reemplazamos los datos del enunciado en la ecuación (18) para cada estructura del Ne:

$$\Rightarrow \begin{cases} u_{SC} = -0,01764 \text{ eV} \\ u_{BCC} = -0,02553408089 \text{ eV} \\ u_{FCC} = -0,02669161706 \text{ eV} \\ u_{HCP} = -0,02669429758 \text{ eV} \end{cases}$$

Vemos que la de menor energía es la HCP, aunque la observada experimentalmente es la FCC.

En la siguiente tabla se detallan los primeros y segundos vecinos para estas estructuras:

	<b>FCC</b>	<b>HCP</b>
1º vecinos	12	12
2º vecinos	6	2

Vemos que la FCC tiene más densidad de segundos vecinos que la HCP, por lo tanto es de esperarse que la suma de red sea mayor, y por ende su energía de cohesión también (un caso donde teoría  $\neq$  práctica).

## 2.2.

Para átomos iónicos, se propone el siguiente potencial:

$$\phi(r) = -\alpha \frac{q^2}{r} + \frac{C}{r^m} \quad (19)$$

donde  $\alpha$  es la constante de Madelung,  $q$  es la carga del átomo y  $c$  y  $m$  parámetros fenomenológicos. Procediendo de la misma manera que antes, obtenemos que la energía de cohesión por átomo es:

$$u = \frac{1}{2} \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{q(\vec{r})q(\vec{r} + \vec{R})}{R} + \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{C}{R^n} \right] \quad (20)$$

En este problema, el Sodio tiene una estructura BCC (8 primeros vecinos) con los parámetros dados en el enunciado. Reemplazándolos en (20), obtenemos el siguiente potencial:

$$u(r) = -\alpha \frac{e^2}{r} + 8 \frac{e^2}{r^m}$$

$$\frac{du}{dr} = -\frac{m8e^2}{r^{m+1}} + \alpha \frac{e^2}{r^2} = 0$$

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_0} \Rightarrow \frac{m8e^2}{r_0^{m+1}} = \alpha \frac{e^2}{r_0^2} \Rightarrow \frac{m8}{r_0^m} = \frac{\alpha}{r_0} \Rightarrow \frac{8m}{\alpha} = r_0^{m-1}$$

Evaluando en  $u(r = r_0)$ ,

$$u(r_0) = -\alpha \frac{e^2}{r_0} + 8 \frac{e^2}{r_0^m}$$

$$u(r_0) = \left( \frac{8m}{\alpha} \right)^{m-1} e^2 \left[ -\alpha + 8 \left( \frac{8m}{\alpha} \right)^{\frac{1}{m}} \right]$$

### 2.3.

Vamos a utilizar el potencial definido en la ecuación (19) para ver la energía de cohesión por partícula. Sabemos que  $\phi_{repulsivo} = \frac{A}{R^n}$  entre primeros vecinos, entonces la energía coulombiana será:

$$u = -\frac{q^2}{R} \left[ 1 + \frac{(2)1}{3} - \frac{(2)1}{2} + (1)1 + \frac{(2)1}{5} - \frac{(2)1}{4} + \frac{(2)1}{7} - \frac{(2)1}{6} + \dots \right] = -2\frac{q^2}{R} \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \dots \right]$$

$$\Rightarrow u = -2\frac{q^2}{R} \ln(2)$$

Nota: esto sale de  $\sum \frac{1}{\alpha(\vec{R}+\vec{d})} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})}$ , con  $\alpha(\vec{R}+\vec{d})$  la posición de los iones negativos y  $\alpha(\vec{R})$  la de los positivos. Juntamos ambos potenciales y obtenemos:

$$u = \frac{2A}{R^n} - 2\frac{q^2}{R} \ln(2)$$

Derivamos esta ecuación y la igualamos a 0 para hallar  $R_0$ :

$$\frac{du}{dR} = \frac{-2An}{R^{n+1}} + \frac{2\ln(2)}{R^2} q^2 = 0 \Rightarrow \frac{A}{R_0^n} = \frac{\ln(2)}{nR_0} q^2$$

Luego:

$$u(r = R_0) = 2\frac{\ln(2)}{nR_0} q^2 - 2\frac{\ln(2)}{R_0} q^2 = 2\frac{\ln(2)}{R_0} q^2 \left( \frac{1}{n} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow U(r = R_0) = Nu(r = R_0) = 2N\frac{\ln(2)}{R_0} q^2 \left( \frac{1}{n} - 1 \right)$$

Ahora, se comprime al cristal de forma tal que  $R_0 \rightarrow R_0(1 - \delta)$  y queremos calcular el trabajo realizado  $W = -\Delta U(r = R_0)$ . La diferencia de energía será:

$$\Delta U = U(R_0(1 - \delta)) - U(R_0) = \frac{2AN}{R_0(1 - \delta)} - 2N\frac{q^2}{R_0(1 - \delta)} \ln(2) - 2N\frac{\ln(2)}{R_0} q^2 \left( \frac{1}{n} - 1 \right)$$

Nos quedaremos a orden 2 en el término infinitesimal, es decir:  $(1 - \delta)^{-1} \approx 1 + \delta + \delta^2 \Rightarrow (1 - \delta)^{-n} \approx 1 + n\delta + \frac{n(n+1)}{2}\delta^2$ , entonces:

$$\Delta U = \frac{2AN}{R_0^n} \left( 1 + n\delta + \frac{n(n+1)}{2}\delta^2 \right) - 2N \frac{q^2}{R_0} \ln(2) (1 + \delta + \delta^2) - 2N \frac{\ln(2)}{R_0} q^2 \left( \frac{1}{n} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \Delta U^{(2)} = \frac{2AN}{R_0^n} \left( \frac{n(n+1)}{2}\delta^2 \right) - 2N \frac{q^2}{R_0} \ln(2) \delta^2 = 2N \frac{q^2}{R_0} \ln(2) \delta^2 \left[ \frac{n+1}{2} - 1 \right] = 2N \frac{q^2}{R_0} \ln(2) \delta^2 [n - 1]$$

Finalmente, el trabajo realizado es:

$$W \approx -\Delta U^{(2)} = -2N \frac{q^2}{R_0} \ln(2) \frac{\delta^2}{2} [n - 1] = C \frac{\delta^2}{2}$$

## 2.4. -

## 2.5.

Para la red panal de abejas, tenemos 3 primeros y 6 segundos vecinos, como muestra la siguiente figura:

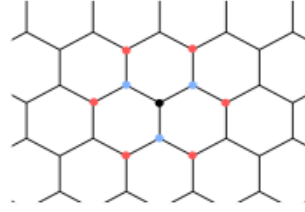


Figura 26: Primeros (en azul) y segundos vecinos (en rojo) en la red panal de abejas bidimensional.

Luego, la energía por sitio será:

$$u = \frac{1}{2} \left[ \sum_{\vec{R}_{1^{os}vecinos}} \phi(|\vec{R}|) + \sum_{\vec{R}_{2^{os}vecinos}} \phi(|\vec{R}|) \right] = \frac{1}{2} \left[ 3\phi(\vec{R}_{1^{os}vecinos}) + 6\phi(\vec{R}_{2^{os}vecinos}) \right]$$

Los valores para  $\vec{R}_{1^{os}vecinos}$  y  $\vec{R}_{2^{os}vecinos}$  salen por trigonometría. Finalmente, hay que reemplazar y minimizar  $u$  respecto de  $a$ .

## 2.6.

Para la interacción entre cada par de iones tenemos que:

$$\Phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{\gamma}{r_{ij}^n} \quad (21)$$

Luego la energía total (a primeros vecinos, 6 en el caso del NaCl) será:

$$u = u^{Coulomb} + u^{core} = -\frac{e^2}{r} \left[ \frac{1}{\alpha(\vec{d})} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{1}{\alpha(\vec{R} + \vec{d})} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})} \right] + \sum_{ij} \frac{\gamma}{r_{ij}^n}$$

$$\Rightarrow u(r) = -\alpha \frac{e^2}{r} + 6 \frac{\gamma}{r^n} \quad (22)$$

Ahora derivamos la ecuación (22) e igualamos a 0 para hallar la distancia de equilibrio, y luego con eso la energía de cohesión:

$$\frac{du(r)}{dr} = 0 \Rightarrow \alpha \frac{e^2}{r^2} - 6n\gamma r^{-n-1} = 0 \quad (23)$$

$$\Rightarrow \frac{n6\gamma}{r_0^{n+1}} = \alpha \frac{e^2}{r_0^2} \Rightarrow \frac{n6\gamma}{\alpha e^2} = r_0^{n-1}$$

Por otro lado, por el enunciado sabemos que el módulo de bulk es  $B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = v \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)$ , con  $v = \frac{V}{N} = \frac{a^3}{8}$  (esto lo vimos en los ejercicios de la guía anterior).

Teniendo en cuenta además que  $r = \frac{a}{2}$  (luego  $r = v^{\frac{1}{3}}$ ) y  $\frac{\partial u}{\partial v} = \frac{\partial u}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial v}$ , entonces:

$$u(v) = \frac{6\gamma}{v^{\frac{n}{3}}} - \alpha \frac{e^2}{v^{\frac{1}{3}}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial u(v)}{\partial v} = -\frac{n}{3} \frac{6\gamma}{v^{\frac{n}{3}+1}} + \frac{1}{3} \alpha \frac{e^2}{v^{\frac{4}{3}}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 u(v)}{\partial v^2} = \left( -\frac{n}{3} - 1 \right) \left( -\frac{n}{3} \right) \frac{6\gamma}{v^{\frac{n}{3}+2}} - \frac{4}{3} \frac{1}{3} \alpha \frac{e^2}{v^{\frac{4}{3}+1}}$$

Reemplazamos lo anterior en la definición de  $B$ , nos queda lo siguiente:

$$B = v \frac{\partial^2 u(v)}{\partial v^2} = \left( \frac{n}{3} - 1 \right) \left( -\frac{n}{3} \right) \frac{6\gamma}{v^{\frac{n}{3}+1}} - \frac{4}{9} \alpha \frac{e^2}{v^{\frac{4}{3}}} = \left( \frac{n}{3} + 1 \right) \frac{n}{3} \frac{6\gamma}{v^{\frac{n}{3}+1}} - \frac{4}{9} \alpha \frac{e^2}{v^{\frac{4}{3}}}$$

Volviendo a  $v = r^3$ :

$$B = \left( \frac{n}{3} + 1 \right) \frac{n}{3} \frac{6\gamma}{r^n r^3} - \frac{4}{9} \alpha \frac{e^2}{r^4}$$

Por último, tenemos las siguientes dos ecuaciones con dos incógnitas  $(n, \gamma)$ :

$$\begin{cases} B(r_0) = \left( \frac{n}{3} + 1 \right) \frac{n}{3} \frac{6\gamma}{r_0^{n+3}} - \frac{4}{9} \alpha \frac{e^2}{r_0^4} \\ \frac{n6\gamma}{\alpha e^2} = r_0^{n-1} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 B(r_0) &= \frac{1}{3} \left(1 + \frac{n}{3}\right) r_0^{n-1} \frac{\alpha e^2}{r_0^n r_0^3} - \frac{4}{9} \alpha \frac{e^2}{r_0^4} = \left(1 + \frac{n}{3}\right) \frac{\alpha e^2}{3r_0^4} - \frac{4}{9} \alpha \frac{e^2}{r_0^4} = \alpha \frac{e^2}{r_0^4} \left(\frac{n-1}{9}\right) \\
 &\Rightarrow \frac{9B(r_0)r_0^4}{\alpha e^2} + 1 = n
 \end{aligned}$$

El valor de  $\gamma$  sale reemplazando este  $n$  en la segunda ecuación.

## 2.7.

Para este ejercicio, consideramos dos osciladores armónicos idénticos como dipolos oscilantes unidimensionales, separados una distancia  $R$ . Cada uno de esos dipolos está conformado por un par de cargas opuestas  $\pm e$  separadas en  $x_1$  y  $x_2$ , respectivamente, como muestra la siguiente figura:

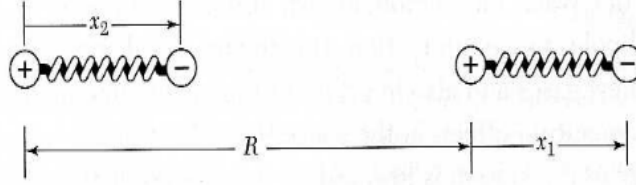


Figura 27: Coordenadas unidimensionales de los dos dipolos

El Hamiltoniano del sistema sin perturbar será la suma de cada oscilador armónico, es decir:

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2} f x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2} f x_2^2 \quad (24)$$

donde  $p_i$  denota el momento del oscilador  $i$ -ésimo y  $f = m\omega_0$  una constante de fuerza (ley de Hooke).

Si ahora tenemos en cuenta la interacción coulombiana entre las cuatro cargas, utilizando la figura (27) como referencia para las posiciones de cada una, obtenemos:

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad (25)$$

Suponiendo  $|x_i| \ll R$  y aproximando (25) al orden más bajo, nos queda:

$$H_1 \approx -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (26)$$

En este punto, y como nos sugiere el enunciado, tomamos las siguientes transformaciones (simétrica y antisimétrica) a coordenadas normales:

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2)$$

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)$$

Reescribiéndolas en función de las coordenadas originales:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a)$$

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a)$$

Junto con las correspondientes a los momentos  $p_i$ :

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a)$$

$$p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a)$$

Por lo tanto, el Hamiltoniano total  $H = H_0 + H_1$ , luego de aplicadas estas cuatro transformaciones de momento y posición, adquiere la siguiente forma desacoplada:

$$H = \left[ \frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( f - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[ \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( f + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (27)$$

Diagonalizando (27) salen las frecuencias del sistema:

$$\omega = \left[ \frac{f \pm \frac{2e^2}{R^3}}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \approx \omega_0 \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \left( \frac{2e^2}{fR^3} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{2e^2}{fR^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (28)$$

donde los signos corresponden a la frecuencia  $\omega_s$  y  $\omega_a$  de cada modo (simétrico y antisimétrico, respectivamente) y  $\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$ .

Por último, la energía fundamental del sistema compuesto es  $\frac{1}{2}\hbar(\omega_a + \omega_s)$ . Debido a la interacción, dicha energía disminuye su valor desde  $2 \cdot \frac{1}{2}\hbar\omega_0$  (no acoplado) en:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta\omega_a + \Delta\omega_s) = -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left( \frac{2e^2}{fR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6}$$

Observamos que se obtiene la llamada *interacción de van der Waals*.

### 3. Guía 3: Dinámica de redes

*Notación utilizada en esta guía:*

En las guías anteriores tratamos a las redes como objetos estáticos, en un estado promedio. Ahora estudiaremos la dinámica de las redes a través de sus vibraciones (modos normales), partiendo de un enfoque clásico y cuantizando los estados para encontrar sus propiedades termodinámicas.

Supongamos que los átomos realizan únicamente pequeñas oscilaciones  $\vec{u}$  con respecto a sus posiciones promedio  $\vec{R}$  tal que podemos aproximar la energía total por el siguiente potencial armónico:

$$U(\{\vec{r}_{m,\alpha}\}) = U(\{\vec{R}_{m,\alpha} + \vec{u}_{m,\alpha}\}) \approx U_a(\{\vec{u}_{m,\alpha}\}) = U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{m,n,\alpha,\beta,i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{m,\alpha}^i \partial r_{n,\beta}^j} u_{m,\alpha}^i u_{n,\beta}^j$$

## 4. Referencias