

Estructura del programa

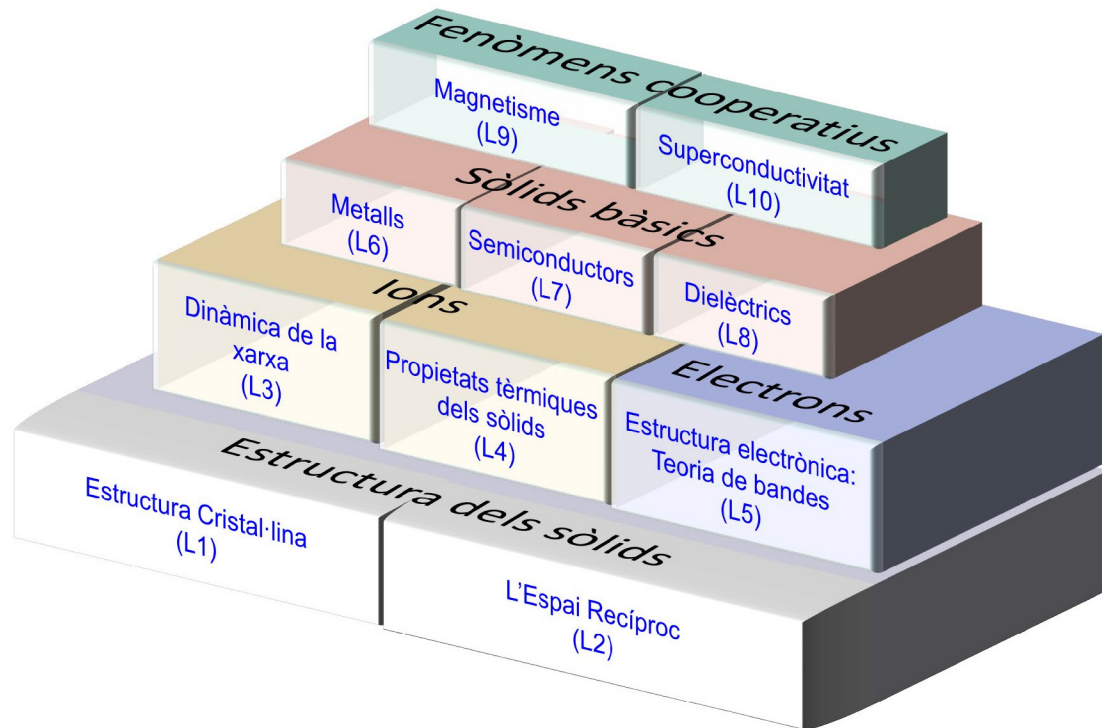


Figura I. Estructura del curs d'Introducció a la Física de l'Estat Sòlid.

El programa d'aquest curs introductori a la física de l'estat sòlid s'ha dividit en quatre blocs (figura I). El primer bloc (L1-L2) se centra en l'estudi les propietats estructurals, dels sòlids cristal·lins. El segon bloc se centra en l'estudi de les propietats vibracionals i tèrmiques dels sòlids (L3 i L4) d'una banda, i de les seues propietats electròniques (L5) per un altre. Aquest estudi es durà a terme en el marc de l'aproximació adiabàtica, en el context de la qual els hamiltonians dels ions i dels electrons es desacoblen. Una vegada hem estudiat els components bàsics dels sòlids cristal·lins, podem afrontar el tercer bloc (L6-L8), que se centra en l'estudi de les propietats diferenciadores dels sòlids cristal·lins coneguts com a metalls, semiconductors i aïllants (dielèctrics). Finalment, el quart bloc (L9-L10) estudia dues interaccions de molts cossos particularment rellevants en la física de l'estat sòlid, com són el magnetisme i la superconductivitat.

1. Estructura cristal·lina

Aquesta lliçó, de caràcter general i introductori a la cristal·lografia, pretén introduir el concepte de sòlid cristal·lí. Començarem definint el concepte d'ordre estructural de curt i llarg abast, remarcant que els sòlids cristal·lins es caracteritzen pel seu caràcter ordenat a llarga distància. S'analitzaran les simetries a les quals donen lloc la condició d'ordre de llarg abast i es definiran els conceptes de xarxes de Bravais, d'estructura cristal·lina i de cel·la unitat primitiva. Es descriuran les 14 xarxes de Bravais que existeixen en els 7 sistemes cristal·lins tridimensionals. A continuació, s'abordarà la qüestió de quants grups espacials existeixen. Per a això, s'introduiran els conceptes d'element de simetria i de grup puntual cristal·logràfic, raonant que la combinació de les 14 xarxes de Bravais, amb les 32 classes cristal·lines, dona lloc a 230 grups espacials. Finalment, s'analitzaran exemples d'estructures d'interès fonamental i tecnològic. Es practicarà la determinació de coordinació atòmica, d'identificació d'elements de simetria i de xarxes de Bravais, així com de fraccions d'empaquetament.

1.1. Sòlids cristal·lins, policristal·lins i amorfs: ordre a curta i llarga distància

El concepte d'ordre atòmic és fonamental per a comprendre l'estructura de la matèria sòlida. Aquesta tendència a l'ordre atòmic és afavorida per la direccionalitat de l'enllaç químic i pel guany d'energia (i disminució d'entropia) que comporta la seua formació. Si imaginem un cos gasós al qual progressivament disminuïm la temperatura, podríem arribar a una temperatura en què l'aparició d'un cert ordre atòmic de curt abast seria energèticament estable. El sistema, en aquest cas, podria transitar a l'estat líquid, però el canvi més dramàtic, el que comporta un salt brusc d'entropia, un **cert ordre de més llarg abast i la ruptura d'una simetria** (de translació i rotació dels líquids i gasos, en aquest cas), es produeix quan baixem més la temperatura i el sistema transita a l'**estat sòlid**. És clar que en la formació d'aquest sòlid i el seu grau d'ordre intervenen factors externs com la pressió i la velocitat de solidificació, a més de la de l'eventual presència d'àtoms aliens al cos (impureses). Amb aquests factors, i tenint en compte que, quan el cos s'acosta a la temperatura de solidificació, comença a formar-se el sòlid simultàniament en diferents punts del sistema, podem tenir sòlids amb graus d'ordre de diferent abast, que donen lloc als materials **cristal·lins**, **policristal·lins** o **amorfs** (figura 1.1).

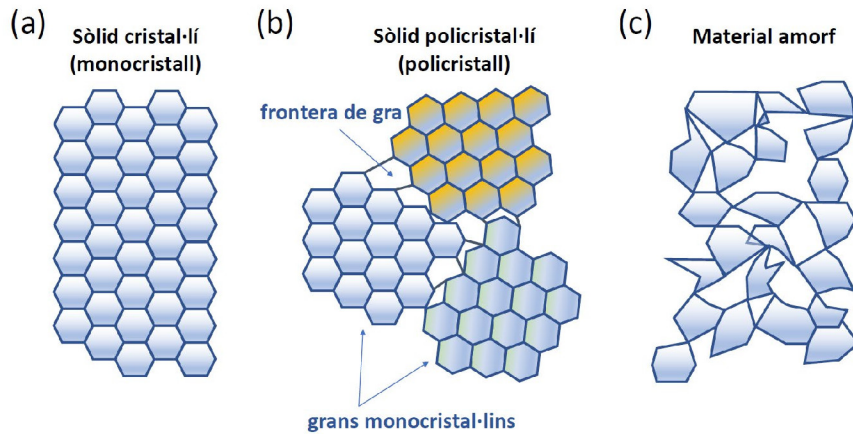


Figura 1.1. Il·lustració d'un material bidimensional amb estructura hexagonal que dona lloc a (a) un cristall (o monocristall), (b) un policristall i (c) a un material amorf. Noteu que un material policristal·lí és format per grans monocristal·lins de petita grandària, típicament d'uns pocs micròmetres o fins i tot mil·límetres, separats els uns dels altres per regions desordenades que es coneixen com a fronteres de gra. Els materials amorfs, com el vidre (SiO_2 amorf) són isòtrops en totes les direccions de l'espai i el seu paràmetre d'ordre és menut i comparable a la distància interatòmica.

1.2. Xarxes cristal·lines

En aquest apartat, introduïrem l'element que serà la base de partida dels materials que estudiarem en aquest curs, com els que es mostren en la figura 1.2: el **cristall** o monocristall. A la vista dels exemples d'estructures cristal·lines que es mostren en la figura 1.2, resulta evident que dins del concepte de cristall subjau la premissa d'ordre estructural de llarg abast. Un cristall es pot considerar com un sòlid amb un patró que es repeteix periòdicament al llarg de l'espai (en tres, dues o una dimensió si parlem d'un cristall tridimensional, bidimensional o monodimensional, respectivament). Pel que fa al patró que es repeteix al llarg de l'espai, aquest pot consistir en un àtom sol o d'un grup d'àtoms. En moltes situacions reals, l'ordre de llarg abast es manifesta macroscòpicament en sòlids amb formes regulars ben definides.

A l'hora de tractar matemàticament els cristalls, és convenient definir els següents conceptes:

1.2.1. Xarxa de Bravais

Una **xarxa de Bravais** (o xarxa puntual) és un objecte matemàtic que consisteix en el conjunt infinit de punts discrets de l'espai les posicions dels quals (\vec{r}) són descrites, en el cas d'una xarxa tridimensional, per:

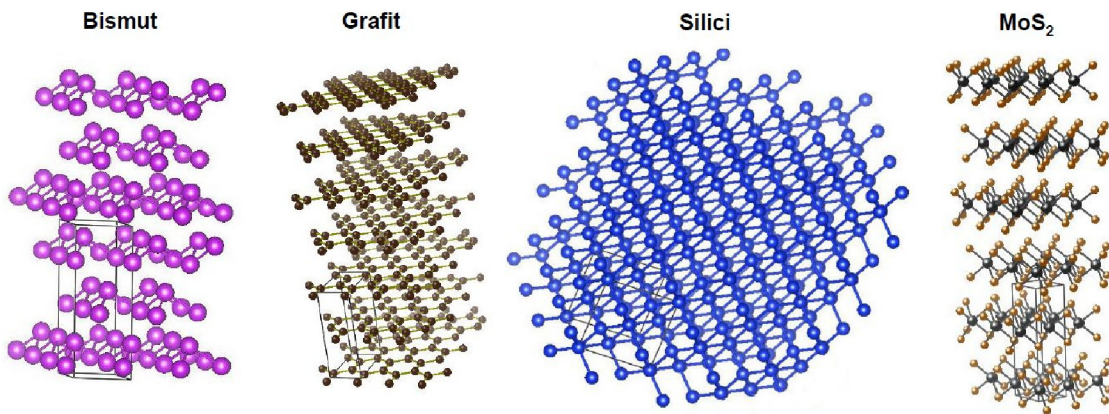


Figura 1.2. Exemples de materials amb ordre intern de llarg abast (monocristalls).

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

on els coeficients n_i ($i=1,2,3$) adopten tots els valors enters possibles per a generar tots els punts de la xarxa de Bravais. Els vectors \vec{a}_i es denominen **vectors base primitius**.

A conseqüència d'aquesta definició, es pot inferir que qualsevol vector generat per l'addició o subtracció de dos vectors que determinen dos punts qualssevol de la xarxa de Bravais és també un vector que determina un punt de la xarxa de Bravais. Una implicació important d'aquest fet és que tots els punts de la xarxa de Bravais són equivalents i indistingibles entre si, en el sentit que tots els punts de la xarxa veuen el mateix entorn d'aquesta. En altres paraules, la xarxa de Bravais és invariable sota l'operació de translació pel vector \vec{R} .

Per descomptat, per a generar una xarxa de Bravais donada, existeix una infinita varietat de combinacions de vectors base primitius \vec{a}_i que es poden triar, tal com es mostra en la figura 1.3 per a dues xarxes bidimensionals. No obstant això, en determinades ocasions i per conveniència, es pot usar un altre conjunt diferent de vectors \vec{a}_i que generen la mateixa xarxa de Bravais però amb coeficients n_i fraccionaris. Aquest tipus de bases vectorials (que es denominen bases vectorials no primitives) normalment s'adopten per a posar de manifest alguna classe de simetria inherent a l'estructura del cristall que facilite la descripció de les seues propietats físiques.

1.2.2. Cel·la unitat

Una xarxa de Bravais es pot considerar com un conjunt de cel·les idèntiques, definides pel vector \vec{a}_i , que omplien l'espai apilades per translacions \vec{R} sense deixar buits entre elles i sense solapaments de cel·les. Tal cel·la és anomenada **cel·la unitat**. Si els

vectors que donen lloc a la cel·la són, a més, primitius, aleshores la cel·la s'anomena **cel·la unitat primitiva**.

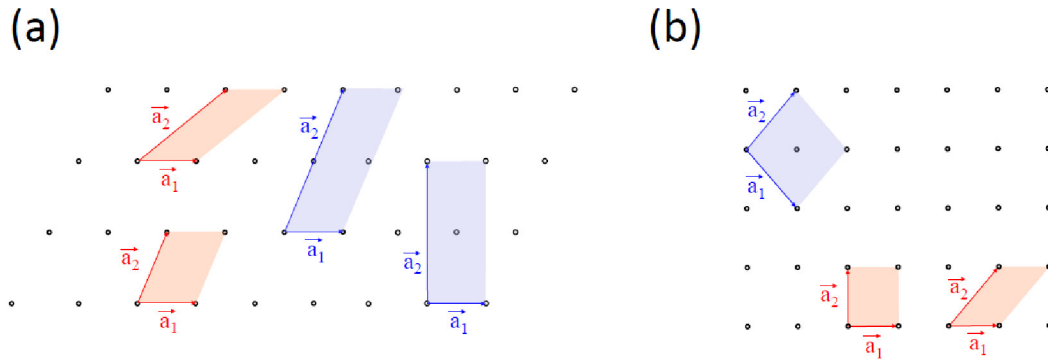


Figura 1.3. (a) i (b) Dos exemples de xarxes de Bravais bidimensionals. En tots dos exemples, s'assenyalen diverses eleccions de possibles bases vectorials primitives (en color roig) i no primitives (en color blau). Per a cada elecció, s'ha ombrejat la cel·la unitat resultant en cada cas. Noteu que les cel·les unitat primitives, al contrari que les cel·les unitat no primitives, engloben un únic punt de la xarxa de Bravais.

La figura 1.3 il·lustra diferents exemples de cel·les unitat primitives (àrees ombrejades en color taronja) i cel·les unitat no primitives (ombrejades en color blau) de les xarxes de Bravais dibuixades.

Es compleix (vegeu figura 1.3) que a cada cel·la unitat primitiva li correspon un únic punt de la xarxa de Bravais. A més, el volum de cada cel·la és proporcional al nombre de punts de la xarxa de Bravais que engloba. Per a il·lustrar aquest fet general, fixeu-vos que les cel·les unitat no primitives mostrades en la figura 1.3 posseeixen una àrea que duplica el de les cel·les unitat primitives que es mostren, ja que engloben dos punts de la xarxa de Bravais.

Aquesta propietat de les cel·les unitat permet definir, per a cada xarxa de Bravais, un tipus particular de cel·la unitat primitiva característica d'aquesta xarxa que es coneix com a **cel·la de Wigner-Seitz**. La cel·la de Wigner-Seitz és el volum de l'espai que es troba més prop d'un punt donat de la xarxa de Bravais que de cap altre. Noteu que, per la seua definició, es tracta d'una cel·la unitat primitiva i posseeix totes les característiques d'aquestes, a més de posseir la peculiaritat de reflectir les possibles simetries de rotació compatibles amb la xarxa, com veurem més endavant. Una manera de determinar la cel·la de Wigner-Seitz d'una xarxa de Bravais (com les de la figura 1.4) consisteix a fixar-se en un punt de la xarxa donat i dibuixar els segments que uneixen aquest punt de la xarxa amb els seus primers veïns. A continuació, es tracen els plans

mediatrius de tots els segments dibuixats. El mínim volum de l'espai tancat pels plans mediatrius és la cel·la de Wigner-Seitz.

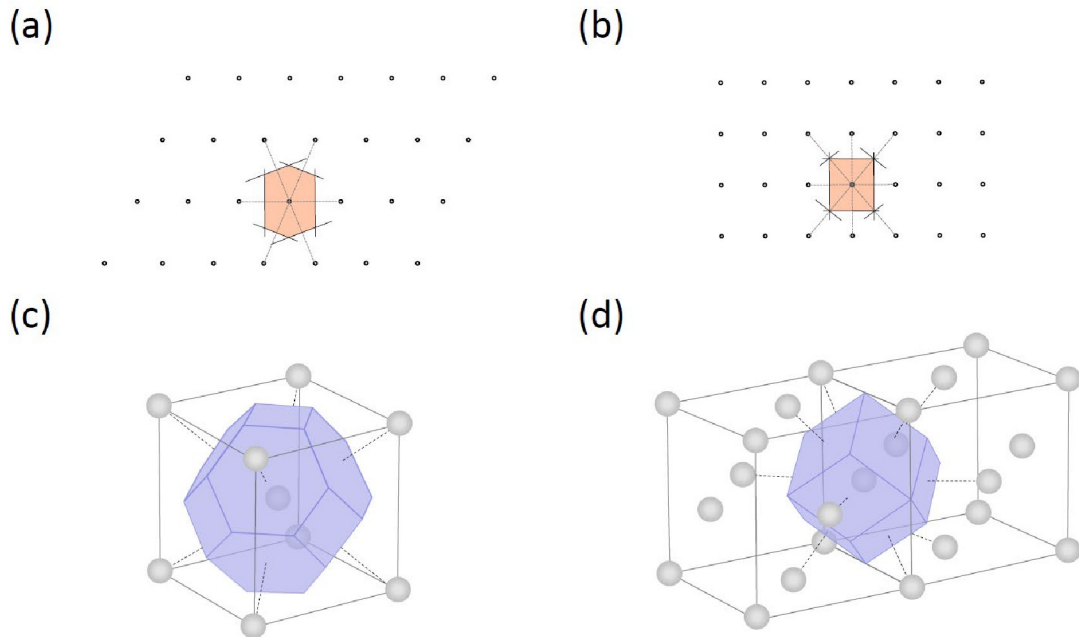


Figura 1.4. Cel·les de Wigner-Seitz (cossos ombrejats) corresponents a les xarxes de Bravais (a)-(b) bidimensionals i (a)-(b) tridimensionals representades. Les xarxes representades en (c) i (d) corresponen a xarxes cúbiques BCC (cúbica centrada en cos) i FCC (cúbica centrada en cares), respectivament. La cel·la de Wigner-Seitz de la xarxa BCC és un octaedre truncat mentre que la cel·la de Wigner-Seitz de la xarxa FCC és un dodecaedre ròmbic (o rombododecaedre).

1.2.3. Motiu

Un **motiu** és el conjunt d'àtoms amb unes posicions determinades respecte a un punt de la xarxa que es reproduïxen periòdicament en cada un dels punts de la xarxa de Bravais.

Depenent de la mena de cel·la unitat triada (primitiva o no primitiva), el motiu atòmic canvia. En l'exemple de la figura 1.5, la cel·la unitat primitiva conté dos àtoms mentre que la cel·la unitat no primitiva triada adopta una forma rectangular (més simple) a costa d'augmentar el nombre d'àtoms del motiu a 4. L'elecció d'una descripció o l'altra del cristall només alteraria la descripció del fenomen físic que es pretenga estudiar (com per exemple la indexació dels màxims de difracció de raigs X), però evidentment no alteraria l'espectre de difracció de raigs X que s'obtinguera experimentalment.

1.3. Sistemes cristal·lins

Ja hem introduït els elements fonamentals que conformen un cristall. El punt de partida ha sigut el concepte d'ordre de llarg abast, que ha permès definir els conceptes de xarxa de Bravais i de cel·la unitat. Un aspecte que mereix ser destacat ací és que els àtoms adopten un paper passiu en la descripció cristal·logràfica d'un cristall, en la mesura en què són elements que simplement ocupen unes posicions determinades dins d'una cel·la unitat i que són les regles de repetició i simetries establides per la xarxa de Bravais les que dicten, precisament, com es repeteixen les cel·les unitat (i, en conseqüència, els àtoms que la cel·la conté) per a formar el cristall. Per tant, podem concloure que l'element clau per a definir un cristall és la xarxa de Bravais i conèixer les seues propietats és clau per a descriure un cristall.

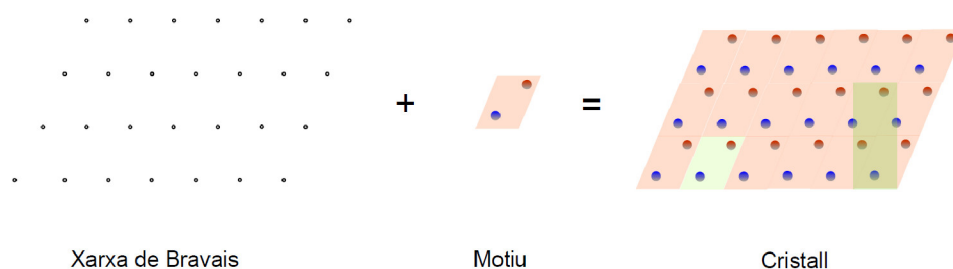


Figura 1.5. Exemple gràfic de la descripció d'un cristall com a xarxa de Bravais més motiu atòmic. En la il·lustració del cristall s'indiquen dues possibles eleccions del motiu atòmic, que depenen de l'elecció que es faça de la cel·la unitat i de si és primitiva o no (regions ombrejades en tons verdosos).

Per altra banda, no totes les xarxes compleixen els requisits necessaris per a ser considerades xarxes de Bravais. Per exemple, en la figura 1.6a es mostra una xarxa bidimensional de tipus bresca. Aquesta xarxa determina una figura hexagonal plana que omple l'espai bidimensional sense deixar buits. No obstant això, aquesta xarxa no és una xarxa de Bravais. Per a visualitzar aquesta afirmació, considerem els vectors \vec{a}_i que es mostren en la figura 1.6a. Aquests dos vectors són els de menor longitud que poden unir dos punts de la xarxa. Per tant, si es tractara d'una xarxa de Bravais, qualsevol combinació lineal d'aquests dos vectors hauria de determinar un altre punt de la xarxa (Equació 1.1). Existeixen multitud de combinacions lineals d'aquests dos vectors que no compleixen aquesta condició, per exemple, el vector $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$.

Permeteu que faça un incís ací per a descriure l'estructura de bresca, ja que és una estructura molt present en els materials bidimensionals d'interès tecnològic actual. L'estructura de bresca es pot considerar com dues xarxes triangulars bidimensionals

(també anomenades xarxes hexagonals)¹ entrelaçades i girades entre si 60° (figura 1.6b). Per separat, cada una d'aquestes xarxes triangulars sí que són xarxes de Bravais. Existeixen materials bidimensionals que posseeixen l'estructura de bresca de la figura 1.6a, com són el grafè i la monocapa de nitrur de bor hexagonal (hBN). En la figura 1.6c es mostra l'estructura atòmica d'aquests cristalls bidimensionals, en els quals els àtoms ocupen els vèrtexs dels hexàgons. Així doncs, si es vol tractar cristal·logràficament aquests materials bidimensionals, s'han de considerar com a xarxes de Bravais bidimensionals triangulars amb un motiu format per dos àtoms no equivalents situats en les posicions indicades com a A i B en la figura 1.6c. En el cas del grafè aquestes posicions estarien ocupades per dos àtoms de carboni. El fet que els dos àtoms de carboni de la cel·la unitat no siguin equivalents entre si introdueix una propietat rellevant per a les propietats conductores del grafè que es coneix com a *isoespín*. En el cas del hBN, una de les posicions estaria ocupada per àtoms de bor i l'altra estaria ocupada per àtoms de nitrogen.

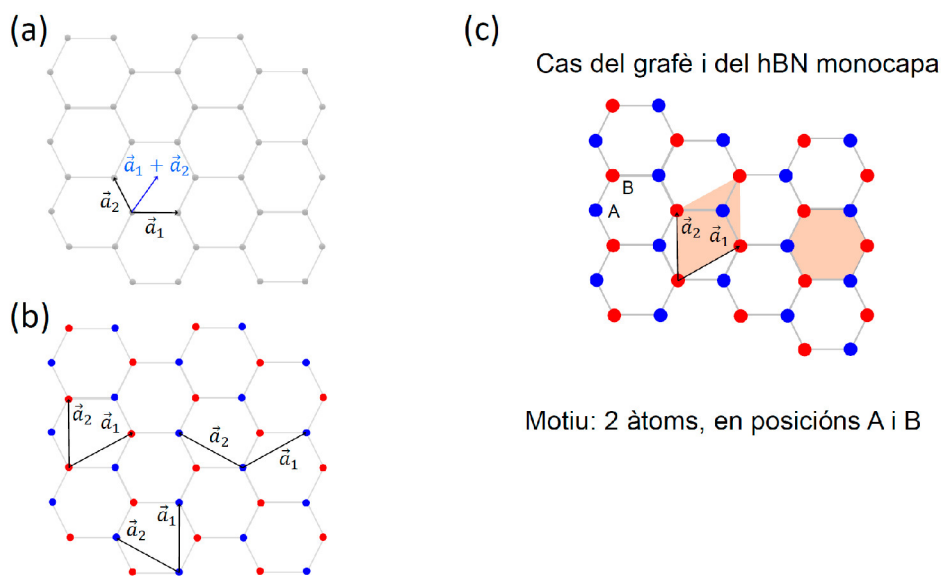


Figura 1.6. (a) Xarxa de tipus bresca, que no és una xarxa de Bravais. (b) Visualització de la xarxa de bresca com dues xarxes de Bravais triangulars entrelaçades i girades entre si 60° . Els punts corresponents a cada una de les subxarxes de Bravais són identificades en diferents colors. Es mostren també diverses eleccions de possibles bases de vectors primitius, aplicables a qualsevol de les dues subxarxes triangulars. (c) Cristall hexagonal que modelitza l'estructura del grafè o del hBN. Els àtoms, que ocupen els vèrtexs dels hexàgons, són indicats en diferents colors per a denotar que donen lloc a posicions no equivalents cristal·logràficament (A i B). En la figura s'ha indicat una elecció dels vectors base del cristall i dues possibles eleccions de la cel·la unitat primitiva, amb un motiu format per 2 àtoms.

¹ Encara que les xarxes triangulars bidimensionals s'anomenen també hexagonals, en aquest text reservarem la denominació "hexagonal" per a les xarxes tridimensionals i la nominació "triangular" per a les xarxes bidimensionals, per a evitar confusions.

En definitiva, i pel que acabem de veure, no totes les xarxes poden ser considerades com a xarxes de Bravais. La constatació d'aquest fet ens porta a preguntar-nos quantes xarxes de Bravais (i de quin tipus) es poden trobar en la naturalesa.

1.3.1. Sistemes cristal·lins de sòlids de baixa dimensionalitat

Pel que respecta als sistemes monodimensionals (com els nanotubs), l'única xarxa de Bravais possible és la cadena lineal, amb punts la posició dels quals és definida per la relació $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1$. Pel que respecta als sistemes bidimensionals, hi ha cinc tipus de xarxes de Bravais, les cel·les unitat de les quals i els seus vectors base es representen en la figura 1.7.

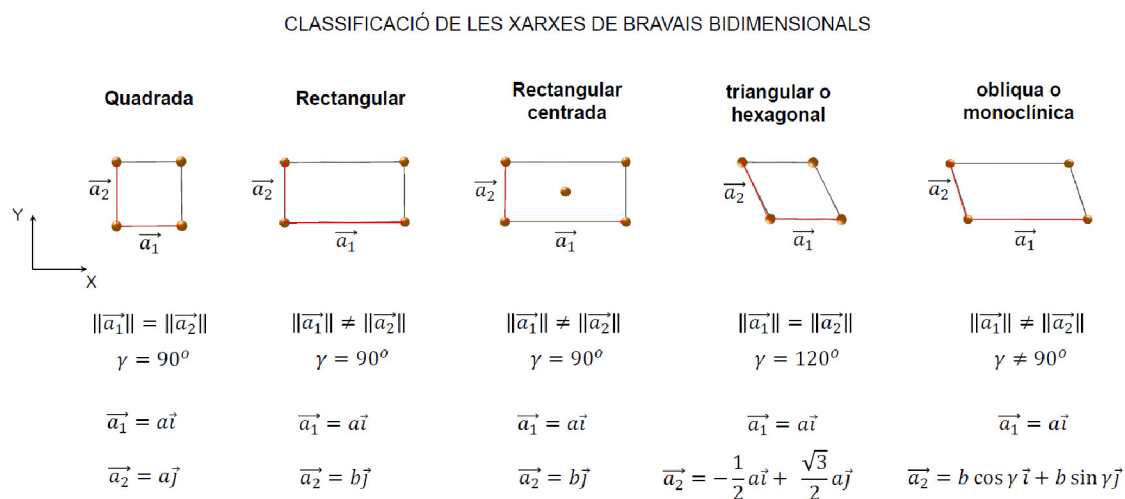


Figura 1.7. cel·les unitat de les xarxes de Bravais bidimensionals. Excepte en el cas de la xarxa rectangular centrada, totes les cel·les representades són primitives. Els vectors \vec{a}_1 i \vec{a}_2 són una elecció possible dels vectors que defineixen les cel·les i γ és l'angle que formen.

Pel que respecta als sistemes tridimensionals, poden donar-se 14 tipus diferents de xarxes de Bravais, depenent de les orientacions relatives i longituds dels vectors de translació \vec{R} , agrupats en set famílies o **sistemes cristal·lins**. Abans de descriure els set sistemes cristal·lins tridimensionals que existeixen i les seues xarxes de Bravais associades, donarem unes consideracions generals. Cada un dels sistemes cristal·lins posseeix una xarxa de Bravais característica que recull les propietats genèriques del sistema cristal·lí. La cel·la unitat primitiva d'aquesta xarxa de Bravais característica s'etiqueta com a P=Primitiva i adopta l'apel·latiu de **cel·la convencional** d'aquest sistema cristal·lí. Els mòduls dels vectors \vec{a}_i que defineixen la cel·la convencional es coneixen com a **paràmetres de xarxa**. Tradicionalment, els paràmetres de xarxa

s'identifiquen com $a = \|\vec{a}_1\|$, $b = \|\vec{a}_2\|$ i $c = \|\vec{a}_3\|$. Si dos paràmetres de xarxa són iguals, se simplifica la notació usant-ne no més de dos (o un, si els tres són iguals). Els angles que formen entre si els vectors \vec{a}_i de la cel·la convencional s'identifiquen com $\alpha = \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$, $\beta = \vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1$ i $\gamma = \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2$. Alguns dels sistemes cristal·lins engloben més d'un tipus de xarxa de Bravais, amb cel·les que poden ser I=centrades en cos, F=centrades en cares o C=centrades en bases. Per a aquestes xarxes de Bravais, la cel·la convencional del sistema cristal·lí no serà primitiva. Tanmateix, en aquests casos, donarem una terna possible de vectors base primitius \vec{a}_i (expressats en coordenades cartesianes) que sí que definiran una cel·la unitat primitiva. A més, indicarem el volum de la cel·la unitat primitiva (V_P) de cada xarxa de Bravais en funció dels paràmetres de xarxa.

1.3.2. Sistema cristal·lí cúbic

El primer sistema cristal·lí tridimensional que descriurem és el **sistema cristal·lí cúbic** (figura 1.8), que posseeix la simetria d'un cub: es pot girar la cel·la d'unitat convencional 90° sobre qualsevol eix, o 180° al voltant d'un eix mediatriu de dues arestes oposades del cub, o per 120° al voltant de la diagonal del cub, i retenir la mateixa forma. De les tres xarxes de Bravais englobades dins d'aquest sistema cristal·lí, només la xarxa cúbica simple és primitiva, mentre que la cel·la cúbica centrada en cos (BCC) engloba dos punts de la xarxa i la cel·la cúbica centrada en cares (FCC) n'engloba quatre. Les cel·les unitat primitives corresponents les xarxes BCC i FCC són totes dues romboèdriques (àrees ombrejades en la figura 1.8), però els vectors base primitius de la xarxa BCC formen un angle de 109.5° entre si mentre que els de la xarxa FCC formen un angle de 60° . Per a aquestes dues xarxes, se sol triar la cel·la convencional cúbica per a indexar, per exemple, els pics de difracció, ja que reflecteix adequadament la simetria cúbica d'aquestes xarxes.

Algunes de les propietats macroscòpiques dels sòlids s'infereixen de la seua naturalesa microscòpica, com per exemple la densitat d'un sòlid. Si observem les xarxes de Bravais mostrades en la figura 1.8, podem veure que la xarxa BCC és més compacta que la xarxa cúbica simple i que la xarxa més compacta de les tres és la xarxa FCC. De fet, si triem un punt de la xarxa qualsevol d'aquestes xarxes, podem veure que un punt de la xarxa cúbica simple té sis punts com a primers veïns, la BCC en té vuit i la FCC en té dotze.

En general, una xarxa és tant o més compacta com més alt siga el valor del que es coneix com a **fracció d'empaquetament**. La fracció d'empaquetament d'una xarxa de Bravais es calcula com el volum màxim d'una cel·la unitat que pot ser ocupat per esferes

rígides imaginàries i iguals situades en els nusos d'una cel·la unitat, referit al volum total de la cel·la unitat.

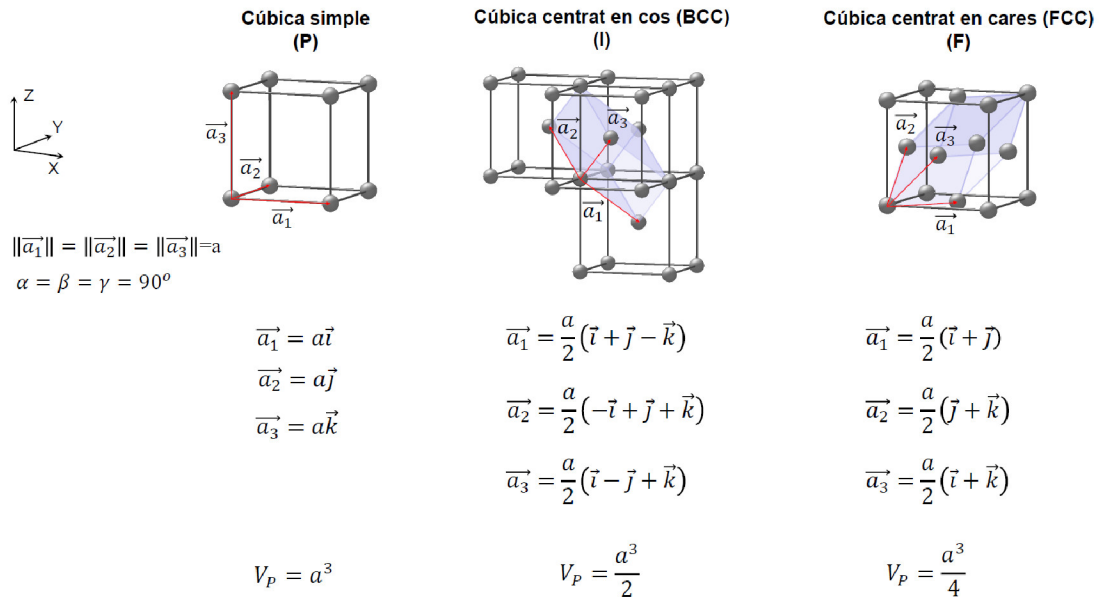


Figura 1.8. Sistema cristal·lí cúbic.

Per exemple. En la xarxa cúbica simple tenim que el radi màxim d'aquestes hipotètiques esferes és de $a/2$. Una esfera d'un radi major que $a/2$ deformaria la cel·la. Cada cel·la cúbica simple posseeix, en exclusivitat, un únic punt de la xarxa. Per tant, la fracció d'empaquetament de la xarxa cúbica simple resulta:

$$f_{SC} = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.52$$

Anàlogament, per a la xarxa FCC, amb quatre punts de la xarxa per cel·la cúbica FCC, l'esfera de més grandària que pot ocupar els nusos de la xarxa és $\frac{a}{2\sqrt{2}}$. Per tant, la fracció d'empaquetament de la xarxa FCC resulta ser:

$$f_{FCC} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$$

Procedint de la mateixa manera, es pot trobar que, per a la xarxa BCC, $f_{BCC} =$

$$\frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0.68.$$

1.3.3. Sistema cristal·lí tetragonal

El **sistema cristal·lí tetragonal** es pot entendre com una distorsió del sistema cúbic en el qual la longitud de l'eix c resulta alterada, mantenint l'orientació angular de 90° entre els eixos (figura 1.9). Amb aquesta deformació, es perd la simetria reflectida per la diagonal de la cel·la i el nombre de cel·les de Bravais disminueix a dues en el sistema tetragonal: una primitiva i una centrada en el cos. Això no vol dir que no pugui existir una hipotètica xarxa tetragonal centrada en cares, sinó que es dona el fet que una xarxa de Bravais tetragonal centrada en cares és en realitat una xarxa tetragonal centrada en cos, encara que de menor grandària (figura 1.10a)

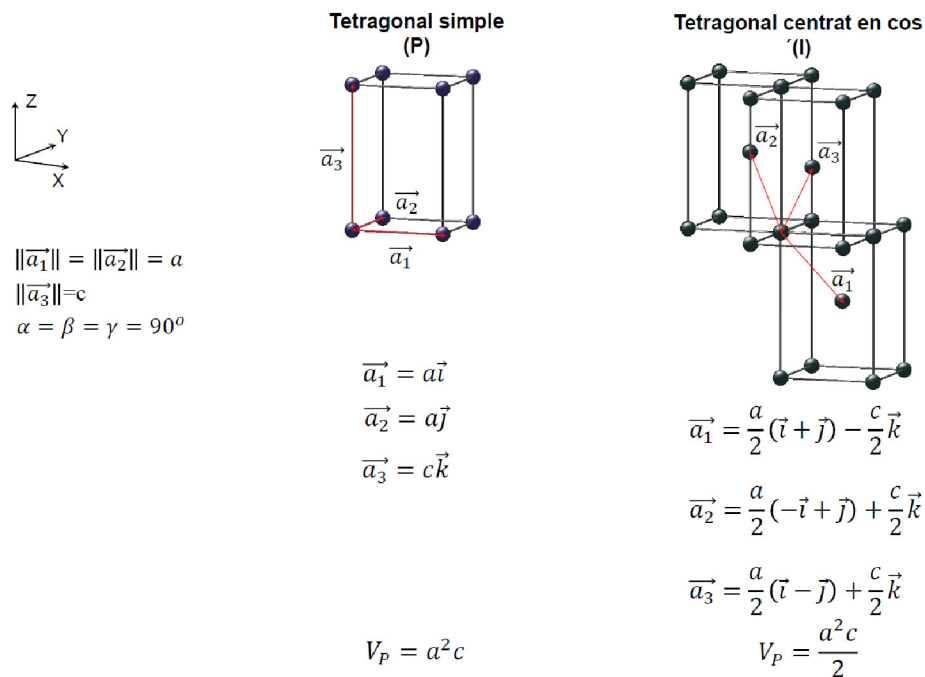


Figura 1.9. Sistema cristal·lí tetragonal.

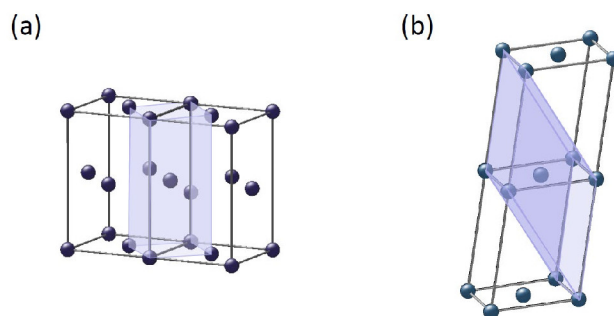


Figura 1.10. Il·lustració de: (a) Equivalència entre les xarxes de Bravais tetragonal centrada en cares i la tetragonal centrada en cos. (b) Equivalència entre les xarxes de Bravais monoclínic centrada en bases i la monoclínic centrada en cos.

1.3.4. Sistema cristal·lí ortoròmbic

En el **sistema cristal·lí ortoròmbic**, es conserva l'orientació relativa entre els eixos (angles de 90°) si bé els tres paràmetres de xarxa són de diferent longitud. En aquest el sistema cristal·lí, doncs, continuem la deformació del sistema cúbic iniciada amb el sistema cristal·lí tetragonal. En el sistema cristal·lí ortoròmbic es relaxa la restricció $a=b$ del sistema tetragonal. Aquest fet fa possible que es donen, en el sistema cristal·lí ortoròmbic, quatre tipus de xarxes de Bravais diferents (figura 1.11).

En el sistema ortoròmbic es pot trobar el tipus de xarxa de Bravais centrat en bases (C). Fixeu-vos que una xarxa de tipus C en els sistemes cúbic i tetragonal seria equivalent, en realitat, a una xarxa tetragonal simple P.

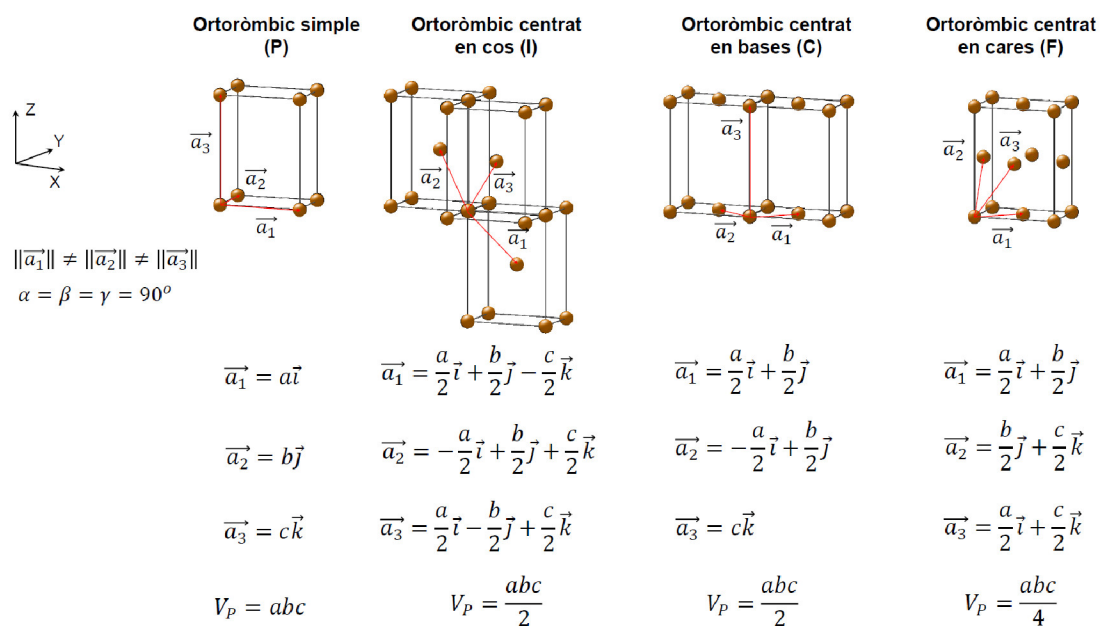


Figura 1.11. Sistema cristal·lí ortoròmbic

1.3.5. Sistema cristal·lí monoclínic

El **sistema cristal·lí monoclínic** es pot visualitzar com una deformació de cisallament de la xarxa ortoròmbica, que altera el valor de l'angle β . Dins d'aquest sistema cristal·lí, s'agrupen dues xarxes de Bravais: una primitiva i una altra centrada en bases. Aquesta última és equivalent a una xarxa de Bravais monoclínica centrada en cos (figura 1.10b).

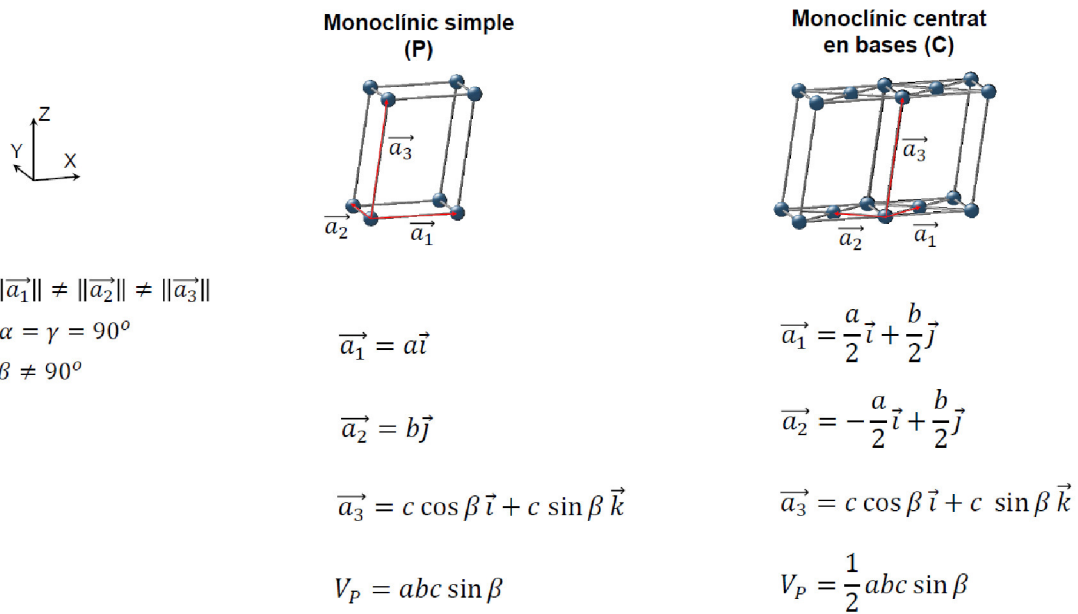


Figura 1.12. Sistema cristal·lí monoclínic.

1.3.6. Sistema cristal·lí hexagonal

L'única xarxa de Bravais que s'inclou en el **sistema cristal·lí hexagonal** és primitiva i es caracteritza per posseir un prisma ròmbic en el qual les arestes de la base ròmbica formen un angle de $\gamma=120^\circ$, en l'elecció dels vectors base primitiva de la cel·la hexagonal que es mostra en la figura 1.13.

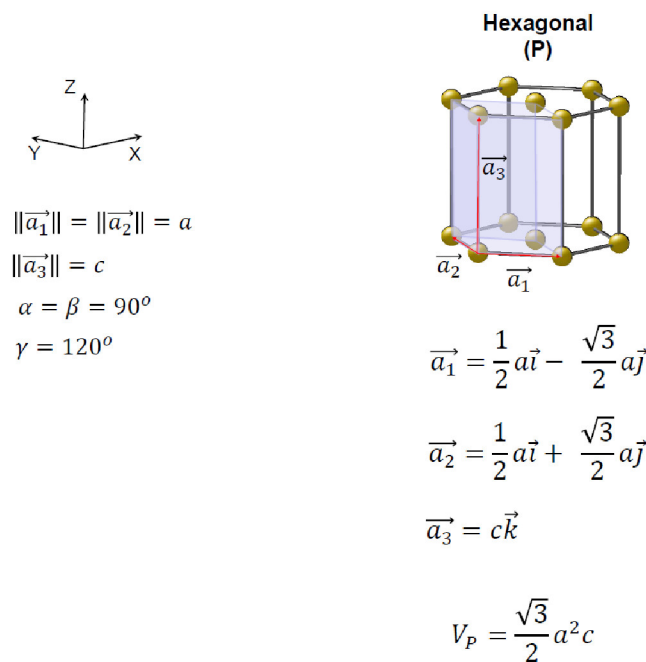


Figura 1.13. Sistema cristal·lí hexagonal.

1.3.7. Sistema cristal·lí trigonal o romboèdric.

El **sistema cristal·lí trigonal o romboèdric** es pot visualitzar com una deformació lineal al llarg de la diagonal d'una cel·la cúbica simple. Aquest sistema cristal·lí està íntimament relacionat amb el sistema hexagonal, ja que la relació dels eixos cristal·logràfics i dels angles entre ells és semblant a la de l'hexagonal, però sense el pla de simetria horitzontal, tal com es pot veure en l'esquema de la figura 1.14. En aquesta figura, s'ha inclòs una cel·la hexagonal amb dimensions a_H i c_H adequades per a garantir la superposició, per translacions, no sols de les cel·les unitat trigonal i hexagonal sinó també de les xarxes corresponents. Noteu que el volum de la cel·la trigonal (figura 1.14) és una tercera part del volum de la cel·la hexagonal (figura 1.13).

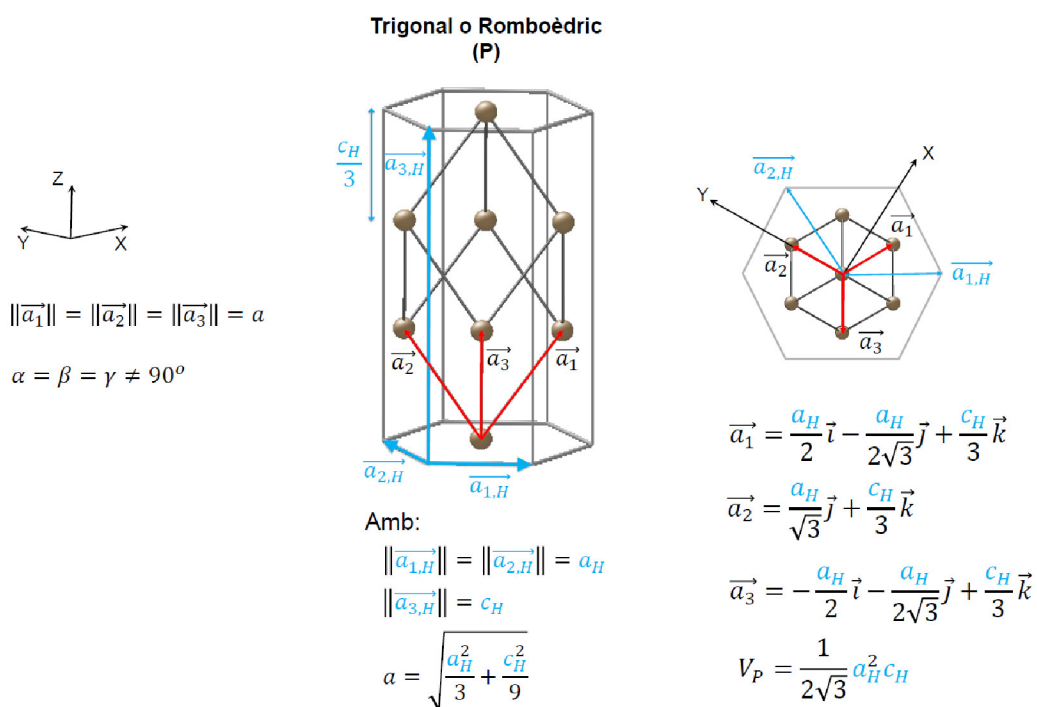


Figura 1.14. Sistema cristal·lí trigonal. Els elements en blau corresponen a la cel·la hexagonal.

1.3.8. Sistema cristal·lí triclínic

El **sistema cristal·lí triclínic** és el sistema més general de tots els sistemes cristal·lins, en tant que els altres sistemes cristal·lins poden ser considerats com un cas particular del triclínic. La definició dels vectors base en aquest sistema és completament general, atès que tant a , b i c com els angles α , β i γ poden prendre valors arbitraris.

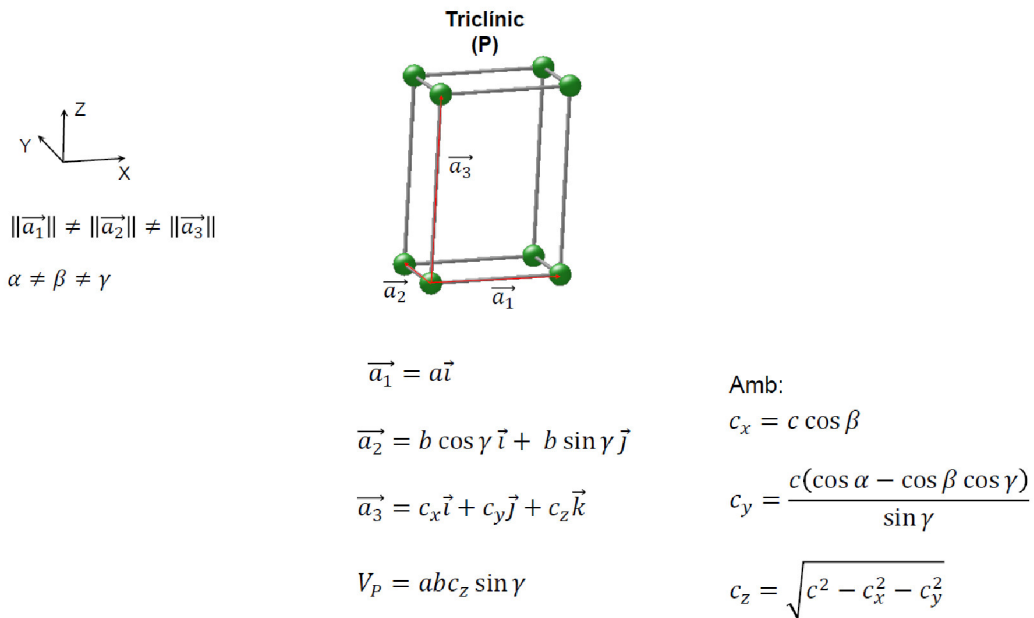


Figura 1.15. Sistema cristal·lí triclinic.

1.4. Elements de simetria puntual

Per la seua naturalesa periòdica, les xarxes de Bravais que hem descrit anteriorment són invariants sota l'operació de simetria de translació per a un vector \vec{R} de la xarxa de Bravais. L'operació de simetria de translació té la peculiaritat de no deixar invariant cap punt de la xarxa, ja que executa una translació de tots els punts de la xarxa rígidament, fent coincidir la xarxa amb si mateixa en finalitzar la translació.

Hi ha altres operacions de simetria que es coneixen com a **operacions (o elements) de simetria puntual**, que, a diferència de les operacions de translació, transformen la xarxa en si mateixa deixant invariant un punt de l'estructura. Les dues notacions més utilitzades pels cristal·lògrafs per a denotar els elements de simetria puntual són la notació de Hermann-Mauguin (o internacional) i la notació de Schoenflies. Aquests elements de simetria puntual són les rotacions, reflexions, inversions, rotoinversions i identitat.

1.4.1. Rotacions

Es diu **rotació d'ordre n** a l'operació de girar la xarxa un angle $2\pi/n$ radians al voltant d'un eix. En la notació internacional, les rotacions se simbolitzen pel seu ordre **n**, mentre que en la notació de Schoenflies es denoten com **C_n**. En la figura 1.16 es mostra la rotació d'un objecte sota la presència d'un eix d'ordre n=1 a 6. El símbol indicat sobre l'eix representa gràficament l'ordre de rotació de cada eix. Noteu que l'eix de rotació

actua sobre cada punt de la xarxa. Per tant, les rotacions compatibles amb la xarxa han de ser d'un ordre tal que siga divisor de 2π .

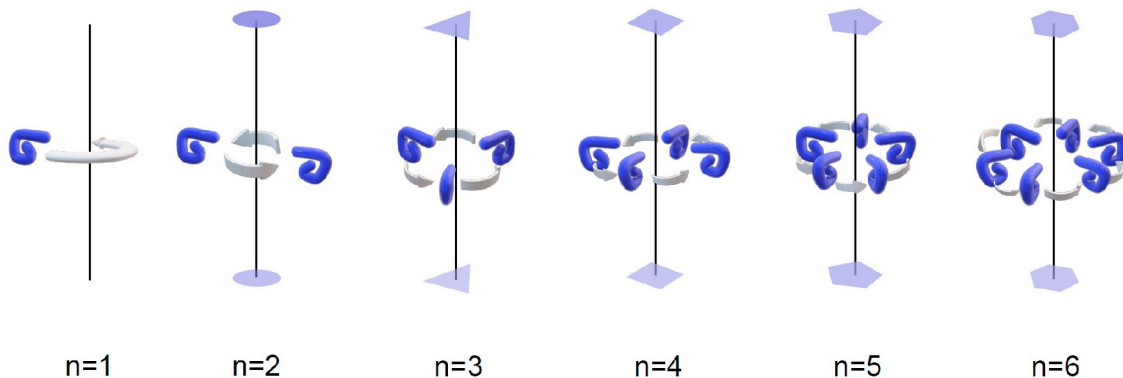


Figura 1.16. Il·lustració de la simetria de rotació amb eixos d'ordre $n=1-6$.

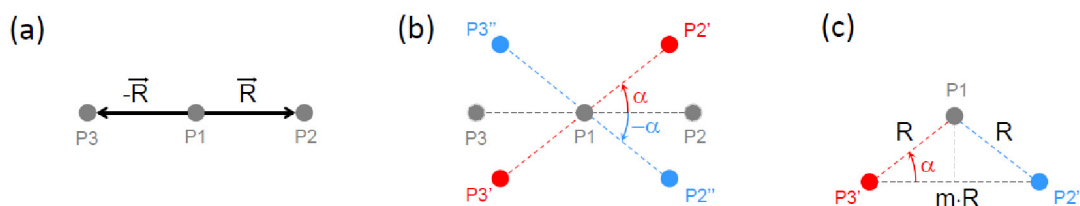


Figura 1.17. Il·lustració de la condició que han de complir les rotacions per a ser compatibles amb la simetria de translació d'una xarxa de Bravais.

m	2	-2	-1	0	1
α (rad)	2π	π	$2\pi/3$	$\pi/2$	$\pi/3$
n	1	2	3	4	6

Taula 1.1. Rotacions compatibles amb la simetria de translació en una xarxa de Bravais.

Encara que en principi es poden dur a terme un gran nombre de tipus de rotacions, només les d'ordre $n=1,2,3,4$ i 6 són compatibles amb la simetria de translació inherent a la xarxa de Bravais. Per a demostrar-ho, considerem un punt P_1 de la xarxa de Bravais i una translació elemental \vec{R} que connecta el punt P_1 amb dos dels seus primers veïns (P_2 i P_3) mitjançant els vectors \vec{R} i $-\vec{R}$, respectivament (figura 1.17a). Suposem que efectuem una rotació de la xarxa d'angle α a través d'un eix que manté fix el punt P_1 . Si aquesta rotació és compatible amb la xarxa, també ha de ser-ho una rotació $-\alpha$. Com a resultat de totes dues rotacions, obtenim els punts P_2' i P_3' , d'una banda, i els punts P_2'' i P_3'' , per una altra (figura 1.17b). Perquè les rotacions que hem

efectuat siguin compatibles amb la simetria de translació de la xarxa de Bravais, tots els punts han de poder-se expressar com a combinació lineal de vectors de la base (equació 1.1). Com, per construcció, els segments que uneixen els punts $P3'$ i $P2''$ (o, anàlogament, els punts $P3''$ i $P2'$) són col·lineals amb el segment que uneix els punts $P1$, $P2$ i $P3$, el segment que uneix els punts $P3'$ i $P2''$ ha de ser un múltiple enter (m) del mòdul del vector \vec{R} (R) perquè tots dos punts pertanguen a la xarxa de Bravais (figura 1.17c). Aquest fet imposa que $\cos\alpha = \frac{mR}{2} = \frac{m}{2}$. Per tant, els valors de m que fan que aquesta equació tinga solució són $m=0, \pm 1$ i ± 2 i les rotacions compatibles amb la simetria de translació són les indicades en la taula 1.1.

1.4.2. Reflexions

L'operació de simetria de **reflexió** transforma un punt de l'espai en la seua imatge especular. En aquesta mena de simetria, la xarxa es pot considerar dividida en dues meitats, una espill de l'altra, separades per un pla especular (figura 1.18). En la notació internacional, les reflexions se simbolitzen per la lletra **m** (*mirror*), mentre que en la notació de Schoenflies es denoten per la lletra σ .

1.4.3. Inversió

Si l'origen de coordenades es tria en el punt corresponent al centre d'inversió (punt O en la figura 1.18b), l'operació de **simetria d'inversió** transforma un punt de vector de posició \vec{r} en un altre de posició $-\vec{r}$. Els cristalls que posseeixen un centre d'inversió es denominen, genèricament, centrosimètrics. En notació internacional, la simetria d'inversió es denota per la lletra $\bar{1}$ mentre que en notació de Schoenflies, la simetria d'inversió es denota per la lletra **i**.

1.4.4. Rotoinversió

Una operació de rotació seguida d'una d'inversió ($n\bar{1}$) dona lloc a una nova simetria puntual coneguda per **rotoinversió**. Aquesta operació és equivalent a una operació de **rotoreflexió**, és a dir, d'una rotació d'ordre n seguida d'una operació de reflexió en un pla perpendicular a l'eix de rotació (nm). En notació internacional la simetria de rotoinversió es denota per \bar{n} , mentre que en notació de Schoenflies es denota per **S_n**.

1.4.5. Identitat

La identitat és l'operació de simetria que deixa inalterada la posició de tots i cada un dels punts de la xarxa. En notació internacional la identitat es denota per 1, mentre que en notació de Schoenflies es denota per la lletra **E**.

És convenient aclarir ací que les operacions de simetria puntuals descrites anteriorment, en actuar, transformen la xarxa en si mateixa (deixant invariant un punt de la xarxa) i que aquest fet garanteix que siguin compatibles amb la simetria de translació. En particular, aquestes operacions de simetria transformen en si mateixa la cel·la d'unitat i en conseqüència el motiu que la cel·la conté. En la figura 1.18 es mostren uns exemples d'operacions de simetria de reflexió, inversió i rotoinversió i els objectes sobre els quals actuen serien, per tant, els àtoms del motiu.

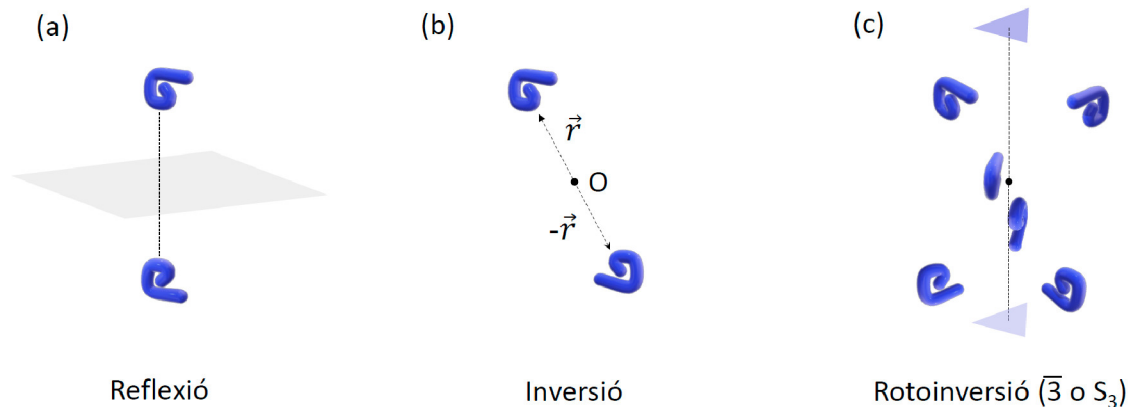


Figura 1.18 Exemples de simetries de (a) reflexió, (b) inversió, on l'origen de coordenades coincideix amb el centre d'inversió (punt O), i (c) rotoinversió $\bar{3}$ en notació internacional o S_3 en notació de Schoenflies.

1.5. Classes cristal·lines

Algunes de les operacions de simetria puntual que acabem de descriure són compatibles entre si i poden actuar simultàniament. Aquest fet origina que les operacions de simetria puntual es puguin classificar en diferents grups algebraics que es coneixen com a **grups puntuals**. Per definició genèrica de grup algebraic, els elements del grup (en aquest cas, les operacions de simetria puntual que componen el grup) es poden combinar entre ells i donar lloc a un altre element del grup. Dins de cada grup, s'ha definit l'**element neutre**, de manera que un element del grup combinat amb l'element neutre roman inalterat, i l'**element invers**, de manera que un element del grup combinat amb aquest dona com a resultat l'element neutre.

La varietat de grups puntuals que es pot generar és enorme. No obstant això, no tots els grups puntuals que es poden formar són compatibles amb la simetria de translació inherent a les xarxes de Bravais. De fet, ja hem vist que el nombre possible de simetries de rotació d'ordre n que són compatibles amb les xarxes de Bravais és limitat. Els grups puntuals que són compatibles amb les xarxes de Bravais es coneixen com a **grups**

puntuals cristal·logràfics o **classes cristal·lines**. A continuació, descrivim breument les diferents classes cristal·lines que existeixen i la notació emprada per a descriure-les.

1.5.1. Classes cristal·lines que consideren un eix de rotació i plans de reflexió

Els eixos de rotació C_n (notació de Schoenflies) combinats amb l'element neutre, donen lloc als grups puntuals de nom també C_n . És molt comú que els plans de reflexió actuen simultàniament amb els eixos de rotació. En aquests casos, cal especificar l'orientació relativa entre l'eix de màxima simetria de rotació (el de major ordre) i el pla de reflexió. En notació internacional, si aquest eix de rotació (suposem que d'ordre n) és perpendicular a un pla de reflexió, l'acció conjunta de tots dos es denota per grup puntual n/m , mentre que si l'eix de rotació és contingut en el pla de simetria la notació adoptada és de grup puntual nmm (si n és parell, indicant que l'eix de rotació actua sobre dos plans de reflexió) o de grup puntual nm (si n és senar, indicant que l'eix de rotació actua sobre un pla de reflexió). En la notació de Schoenflies, el pla de reflexió es denota com a σ_h o σ_v per a especificar si el pla és perpendicular o si conté l'eix de màxima simetria de rotació, respectivament. En la notació de Schoenflies, l'acció conjunta d'un pla de reflexió σ_h o σ_v i l'eix de màxima simetria de rotació C_n es denota com a grups puntuals C_{nh} o C_{nv} , respectivament. La figura 1.19 mostra alguns exemples d'aquests grups puntuals.

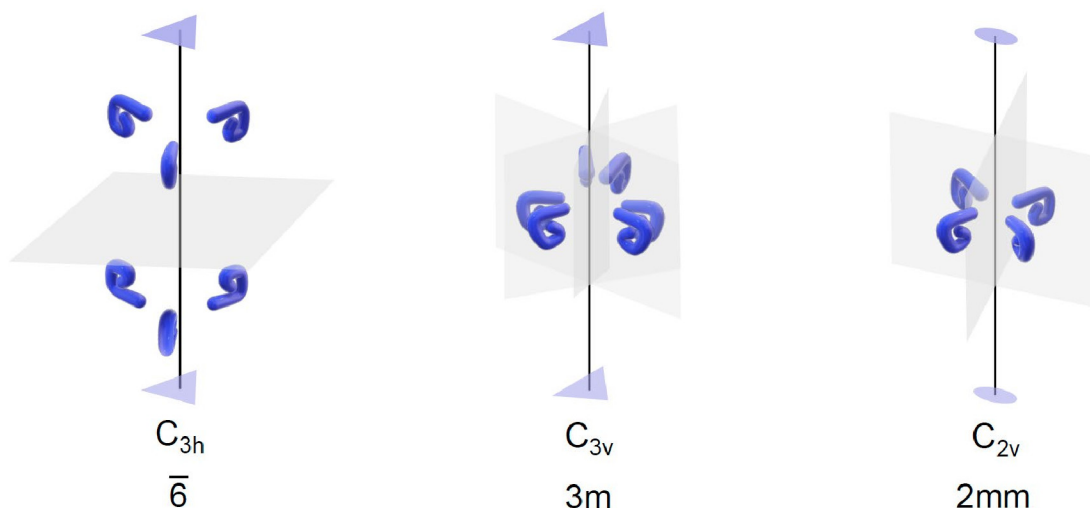


Figura 1.19. Exemples de grups puntuals que combinen un eix de rotació i plans de reflexió: C_{3h} ($\bar{6}$, en notació internacional), C_{3v} ($3m$, en notació internacional) i C_{2v} ($2mm$, en notació internacional). Noteu que el grup C_{3v} posseeix tres plans girats 120° , corresponents a l'actuació d'un eix d'ordre 3 sobre un únic pla vertical, mentre que la rotació d'ordre 2 del grup C_{2v} actua sobre dos plans de reflexió girats entre si 90° . Per extensió, el grup $4mm$ (C_{4v}) inclouria un eix quaternari amb vuit plans de reflexió girats entre si 45° . Noteu que, en cada exemple, un dels objectes genera la resta d'objectes en aplicar els elements de simetria puntual de cada grup.

1.5.2. Classes cristal·lines que consideren diversos eixos de rotació i plans de reflexió

Els grups puntuals que s'anomenen D_n (notació de Schoenflies) es formen en combinar rotacions del grup C_n amb eixos de rotació binaris (C_2) perpendiculars a l'eix de rotació principal n . Això dona lloc a n eixos de rotació C_2 perpendiculars a l'eix de rotació principal.

Anàlogament, els grups puntuals que s'anomenen D_{nh} (notació de Schoenflies) es formen en combinar els elements del grup C_{nh} amb n eixos de rotació binaris (C_2) perpendiculars a l'eix de rotació principal C_n , de tal manera que els eixos binaris C_2 són continguts al seu torn en el pla de reflexió σ_h del grup C_{2h} de partida. Aquest grup puntual és equivalent a combinar els elements del grup D_n amb un pla σ_h . Encara més, aquest grup pot visualitzar-se també com la combinació dels elements del grup D_n amb n plans σ_v , amb cada pla contenint l'eix de rotació C_n i un dels eixos binaris C_2 .

D'altra banda, els grups puntuals que s'anomenen D_{nd} (notació de Schoenflies) es formen en combinar els elements del grup C_{nv} amb eixos de rotació binaris C_2 que són bisectrius entre els plans σ_v del grup C_{nv} de partida. Aquest grup es pot veure també com una combinació dels elements del grup D_n i n plans σ_v bisectrius entre els eixos binaris del grup D_n de partida.

La figura 1.20 mostra alguns exemples de grups puntuals generats per la combinació d'eixos de rotació i plans de reflexió.

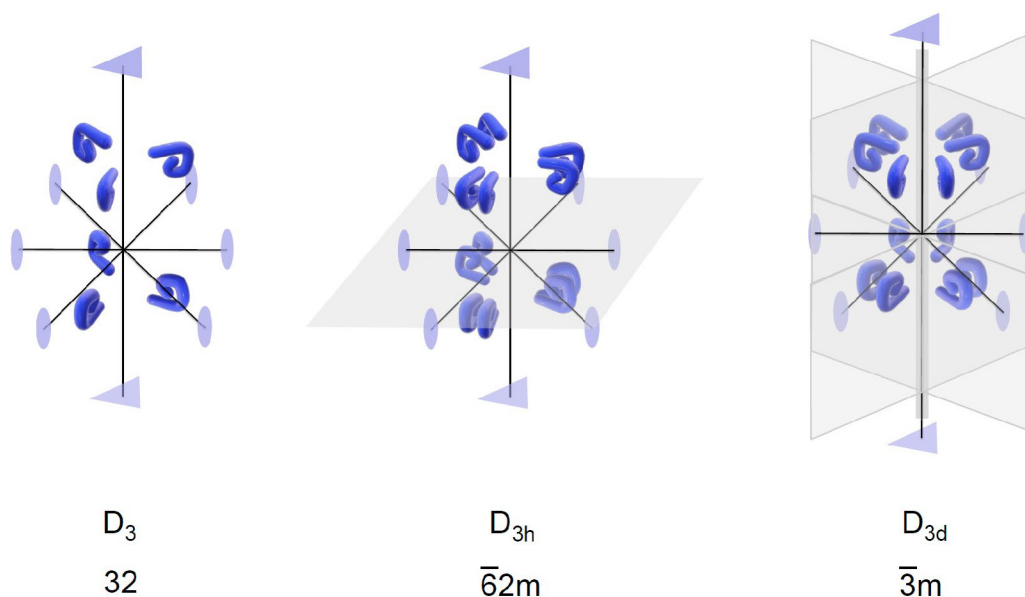


Figura 1.20. Exemples de grups puntuals que combinen eixos de rotació i plans de reflexió: D_3 (grup 32, en notació internacional), D_{3h} ($\bar{6}2m$, en notació internacional) i D_{3d} ($\bar{3}m$, en notació internacional). Noteu que els grups D_3 i D_{3d} dels exemples es poden visualitzar com a combinacions d'elements d'altres grups, tal com s'explica en el text.

1.5.3. Classes cristal·lines amb centres d'inversió

L'operació de simetria d'inversió involucra un centre d'inversió (punt O en la figura 1.18b). Dues actuacions consecutives de l'operador d'inversió equival a l'operador identitat o element neutre. Per tant, l'element neutre i l'operador de simetria d'inversió junts basten per a configurar un grup puntual, que es coneix com a grup puntual C_i ($\bar{1}$, en notació internacional).

No obstant això, la major presència dels operadors de centre d'inversió es dona quan actuen conjuntament amb elements de simetria del grup C_n , amb el centre d'inversió situat en l'eix de rotació C_n . De fet, el grup C_i anteriorment esmentat es pot veure com una acció conjunta dels elements del grup puntual C_1 (és a dir, l'operador identitat) i un centre d'inversió en l'eix C_1 . Quan l'operador centre d'inversió es combina amb l'eix binari d'un grup puntual C_2 , obtenim el grup puntual C_s (notació de Schoenflies), que equival al grup puntual C_{1h} (figura 1.18a), que té un pla de reflexió com a element de simetria principal. En el cas que el centre d'inversió es combina amb el grup puntual C_6 , el grup puntual resultant és equivalent al grup puntual C_{3h} (figura 1.19).

Si el centre d'inversió es combina, independentment, amb elements del grup C_4 , obtenim el grup ja vist en l'apartat 1.5.1, C_{4h} (figura 1.21a). No obstant això, hi ha una altra possibilitat que obri les portes d'un grup puntual nou, que és la de la rotoinversió. Amb aquesta operació puntual particular, l'operació d'inversió està immediatament unida a la de rotació C_4 , sense pas intermediari, i dona lloc al grup puntual S_4 (figura 1.21b). Anàlogament, un centre d'inversió combinat per l'operació de rotoinversió amb el grup C_3 dona lloc al grup puntual C_{3i} (figura 1.21c).

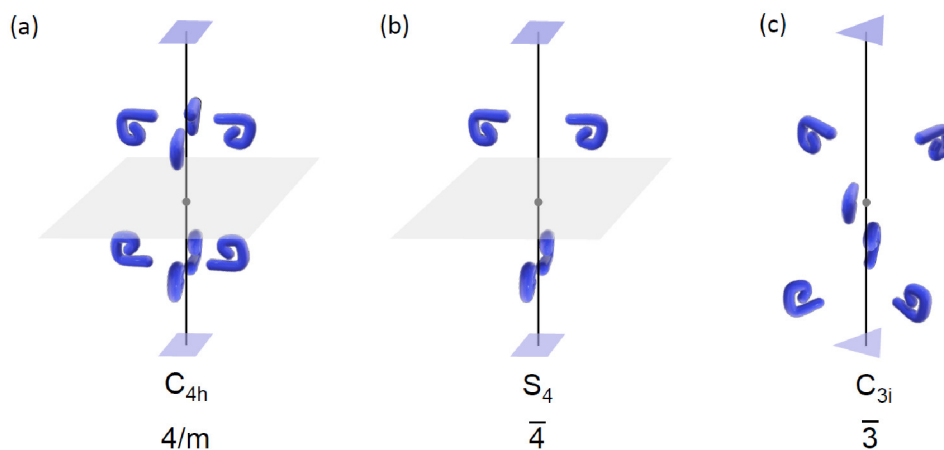


Figura 1.21. Exemples de combinacions d'eixos de rotació d'ordre 4 amb un centre d'inversió. Dependent de si es tracta de dues operacions independents (rotació i inversió) o d'una rotoinversió, es generen els grups puntuals (a) C_{4h} o (b) S_4 , respectivament. (c) L'operació de rotoinversió que involucra l'eix de rotació C_3 dona lloc al grup puntual C_{3i} .

1.5.4. Classes cristal·lines amb simetries tetraèdriques i octaèdriques

Les últimes classes cristal·lines que descriurem estan íntimament relacionades amb la simetria cúbica. En un cub, i a diferència del que passa en una altra mena de concepcions geomètriques, coexisteixen un cert nombre d'elements de simetria (especificats en la figura 1.22) que generen grups puntuals amb característiques cristal·logràfiques específiques i que no es donen en altres xarxes. Aquests elements de simetria permeten definir diversos grups puntuals que recullen les simetries corresponents a les d'un tetraedre (T) i un octaedre (O) (figura 1.22e i 1.22f, respectivament), que són els grups puntuals **T** i **O**.

El grup puntual **T** engloba els eixos binaris que passen pel centre de dues cares oposades del cub i els eixos ternaris (figura 1.22c), a més de l'element identitat. En combinar els elements del grup puntual T amb l'element de simetria centre d'inversió (figura 1.22d) i els tres plans de reflexió que es mostren en la figura 1.22a, s'obté el grup puntual **T_h**. En canvi, si combinem el centre d'inversió amb els eixos quaternaris, generant elements de rotoinversió S_4 , a més dels eixos de rotació ternaris (figura 1.22c), els sis plans de reflexió il·lustrats en la figura 1.22b, i l'element identitat, obtenim el grup puntual **T_d**.

El grup puntual **O** engloba tots els elements de simetria de rotació del cub i els seus plans de reflexió, a més de l'operador identitat. Si aquests elements de simetria es combinen amb l'element de simetria de centre d'inversió (figura 1.22d), obtenim el grup puntual **O_h**.

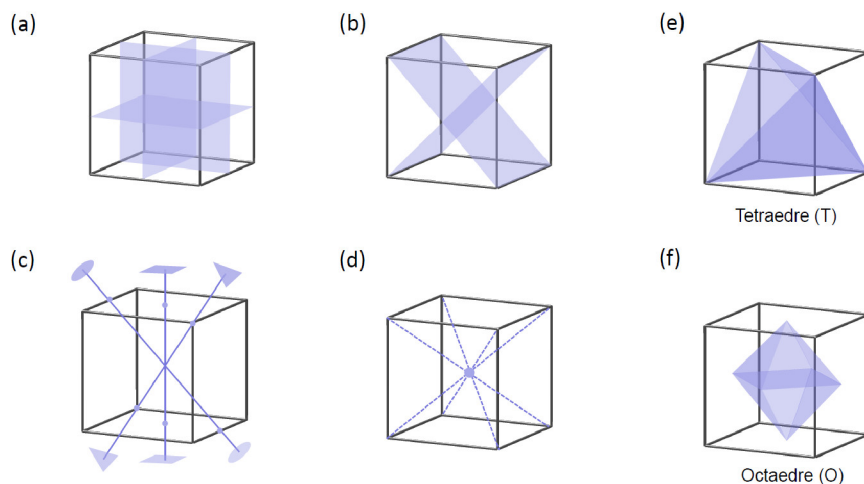


































Figura 1.22. Il·lustració dels elements de simetria inherents a una estructura cúbica: (a) Tres plans de reflexió que tallen les cares del cub. (b) Dos dels sis plans de reflexió que creuen arestes oposades del cub. (c) Un dels tres eixos quaternaris (també, per descomptat, binaris), un dels quatre eixos ternaris i un dels sis eixos binaris que existeixen en el cub. (d) Centre d'inversió del cub. (e) Tetraedre i (f) octaedre, com a figures geomètriques que recullen les simetries pròpies del cub.

Classes Cristal·lines		Sistemes Cristal·lins						
Schoenflies	Internacional	Cúbic	Tetragonal	Ortoròmbic	Monoclínic	Hexagonal	Trigonal	Triclínic
C_n	n		 C_4 4		 C_2 2	 C_6 6	 C_3 3	 C_1 1
C_{nv}	nmm (n parell) nm (n senar)		 C_{4v} 4mm	 C_{2v} 2mm		 C_{6v} 6mm	 C_{3v} 3m	
C_{nh}	n/m		 C_{4h} 4/m		 C_{2h} 2/m	 C_{6h} 6/m		
	\bar{n}				 C_{1h} $\bar{2}$ (m)	 C_{3h} $\bar{6}$		
S_n			 S_4 $\bar{4}$				 S_6 (C_{3i}) $\bar{3}$	 S_2 (C_i) $\bar{1}$
D_n	$n22$ (n parell) $n2$ (n senar)		 D_4 422	 D_2 222		 D_6 622	 D_3 32	
D_{nh}	n/mmm $(\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m})$		 D_{4h} 4/mmm	 D_{2h} 2/mmm (mmm)		 D_{6h} 6/mmm		
	$\bar{n}2m$ (n parell)					 D_{3h} $\bar{6}2m$		
D_{nd}	$\bar{n}m(\frac{n}{m} \frac{2}{m})$ (n senar)		 D_{2d}				 D_3 $\bar{6}2$	
O	432							
O_h	$m\bar{3}m (\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m})$	 L						
T	23							
T_h	$m\bar{3} (\frac{2}{m} \frac{3}{m})$	 L						
T_d								

Taula 1.2. Classes cristal·lines compatibles amb la simetria de translació definida per cada un dels set sistemes cristal·lins. El símbol L identifica a un grup de Laue.

Com ja hem comentat, en aquest apartat hem introduït les classes cristal·lines (o grups puntuals cristal·logràfics) que, recordem, són els grups puntuals que són compatibles amb les simetries de translació de les xarxes de Bravais. No obstant això, no totes les classes cristal·lines són compatibles amb tots i cada un dels sistemes cristal·lins. La taula 1.2 mostra les 32 classes cristal·lines que són compatibles amb algun dels set sistemes cristal·lins, en notació Schoenflies i internacional. Algunes classes cristal·lines posseeixen més d'una denominació en alguna de les notacions. En aquests casos, la denominació alternativa s'indica entre parèntesis. Per a cada classe cristal·lina, s'indica la figura geomètrica representativa, que incorpora el resultat de l'actuació dels elements de simetria que defineix el grup puntual corresponent. Les àrees ombrejades en les figures amb el mateix color són àrees equivalents sota l'actuació dels elements de simetria del grup. Cada una de les 32 figures geomètriques de la taula 1.2 posseeix un enllaç web que porta a una pàgina del CSIC² en la qual podreu visualitzar l'acció conjunta de tots els elements de simetria de la classe cristal·lina corresponent. Així mateix, hem indicat amb el símbol L les classes cristal·lines que inclouen un centre d'inversió com a element de simetria. Aquestes classes cristal·lines, 11 en total, es coneixen com a grups de Laue i els sòlids que posseeixen una estructura cristal·lina definida per algun dels grups de Laue es coneixen com a materials centrosimètrics.

1.6. Elements de simetria mixta i grups espacials

Fins ara, hem considerat elements de simetria de translació i de rotació, compatibles amb les xarxes de Bravais, per a concloure que existeixen 32 classes cristal·lines o grups puntuals cristal·logràfics. No obstant això, la descripció no és completa encara, ja que hi ha elements de simetria que no són purament de translació i de rotació, sinó mixtos i que involucren translacions que no són de la xarxa de Bravais, però que poden arribar a ser compatibles amb certes condicions. Aquests elements de simetria mixta són els **plans de lliscament** i els **eixos helicoidals**.

1.6.1. Plans de lliscament

Un **pla de lliscament** consisteix en l'actuació conjunta d'un pla de reflexió i una translació al llarg d'una direcció paral·lela al pla de reflexió. La magnitud de la translació és, depenent del tipus de pla de lliscament, d'un factor d'1/2 o d'1/4 del valor del paràmetre (o paràmetres) de xarxa involucrats en la translació i, en qualsevol cas,

² Pàgina web desenvolupada per Martín Martínez Ripoll, del Departament de Cristal·lografia i Biologia Estructural del CSIC. Web: <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>

garanteix la compatibilitat del pla de lliscament amb la simetria de translació de la xarxa de Bravais.

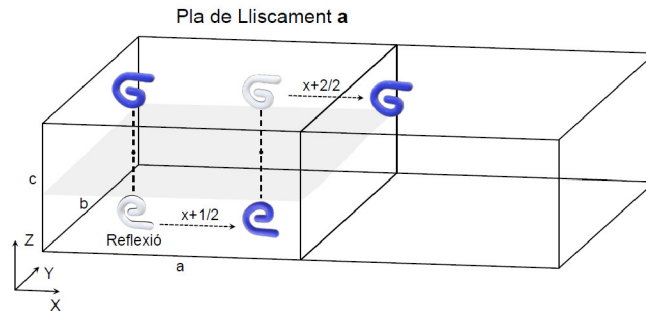


Figura 1.23. Exemple d'un pla de lliscament de tipus **a**. El pla de lliscament es mostra en color gris, dins d'una cel·la unitat de paràmetres de xarxa a , b i c . Els objectes sobre els quals actua aquest element de simetria es mostren en color blau, mentre que en color blanc es mostren les imatges especulars dels objectes, amb l'única finalitat d'il·lustrar l'actuació del pla de lliscament.

Existeixen sis tipus de plans de lliscament, que es denoten per les lletres **a**, **b**, **c**, **n**, **d** i **e** en funció de la direcció de la xarxa en la qual es duu a terme la translació. La figura 1.23 mostra un exemple d'un pla de lliscament de tipus **a**. En la figura, es pot veure que el pla de reflexió és paral·lel al pla XY i que l'actuació del pla de lliscament de tipus **a** implica un procés de dos passos que consisteix en la reflexió d'un objecte i la seua posterior translació al llarg de l'eix X en un factor que és $1/2$ del valor del paràmetre de xarxa a , de manera que una posterior actuació del pla de lliscament és compatible amb la simetria de translació de la xarxa.

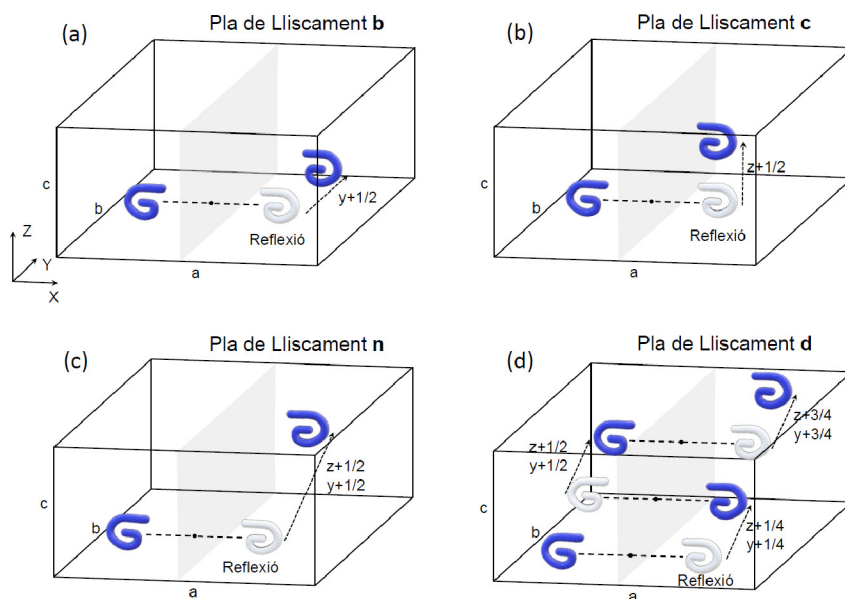


Figura 1.24. (a)-(d) Exemples de l'actuació de plans de lliscament de tipus **b**, **c**, **n** i **d**, respectivament. Els elements de la il·lustració mantenen la mateixa nomenclatura que en la figura 1.23.

Els plans de lliscament de tipus **b** (figura 1.24a) o **c** (figura 1.24b) consisteixen en la reflexió de l'objecte en un pla amb orientació YZ (en els dos casos) i la seua translació al llarg de l'eix Y o Z en un valor 1/2 del paràmetre de xarxa b o c , respectivament. En els plans de lliscament de tipus **n** (figura 1.24c), el procés de reflexió és el mateix que en els casos anteriors, però la translació en un factor 1/2 es produeix simultàniament al llarg dels eixos b i c . El pla de lliscament de tipus **d** (figura 1.24d) és similar al tipus **n**. No obstant això, la translació en aquest cas és d'un factor 1/4 al llarg de la diagonal, de manera que aquest element de simetria connecta un objecte amb tres més dins d'una mateixa cel·la unitat.

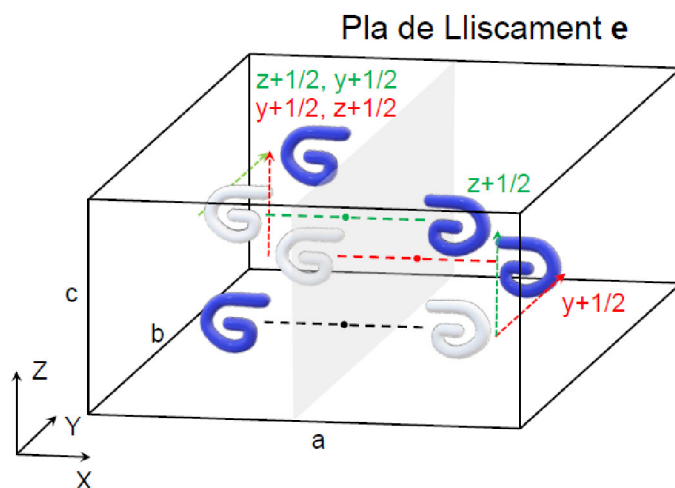


Figura 1.25. Exemple de l'actuació de plans de lliscament de tipus **e**. Els elements de la il·lustració mantenen la mateixa nomenclatura que en la figura 1.23.

El pla lliscament de tipus **e** és, tal vegada, el més complicat de visualitzar de tots els plans de lliscament, ja que es tracta d'un element de simetria que equival a l'actuació, d'un pla de lliscament que és, al mateix temps, de tipus **b** i **c** (figura 1.25). Com el pla de lliscament de tipus **d**, aquest element de simetria connecta un objecte amb altres tres més de la cel·la unitat.

1.6.2. Eixos helicoidals

Un eix helicoidal és un element de simetria resultant de l'actuació conjunta d'una rotació d'ordre n i d'una translació en la direcció de l'eix helicoidal de magnitud d seguint el sentit definit per la regla de la mà dreta. La magnitud de la translació d ha de ser una fracció m/n (sent m un nombre enter tal que $m < n$) del paràmetre reticular involucrat en la translació, per a garantir la compatibilitat d'aquest element de simetria amb la simetria

de translació de la xarxa. Un eix helicoidal es representa, en notació internacional, com a n_m .

Els eixos helicoidals possibles són 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 i 6_5 , encara que habitualment s'enumeren, per una banda, els eixos helicoidals 2_1 , 3_1 , 4_1 , 4_2 , 6_1 , 6_2 i 6_3 , i per altra banda els eixos helicoidals 3_2 , 4_3 , 6_4 i 6_5 , ja que els segons són enantiomorfs (formes quirals) d'algun dels eixos helicoidals del primer grup (taula 1.3). La figura 1.26 mostra alguns exemples d'eixos helicoidals.

Parelles d'eixos enantiomorfs	3_1	4_1	6_2	6_1
	3_2	4_3	6_4	6_5

Taula 1.3. Eixos helicoidals enantiomorfs.

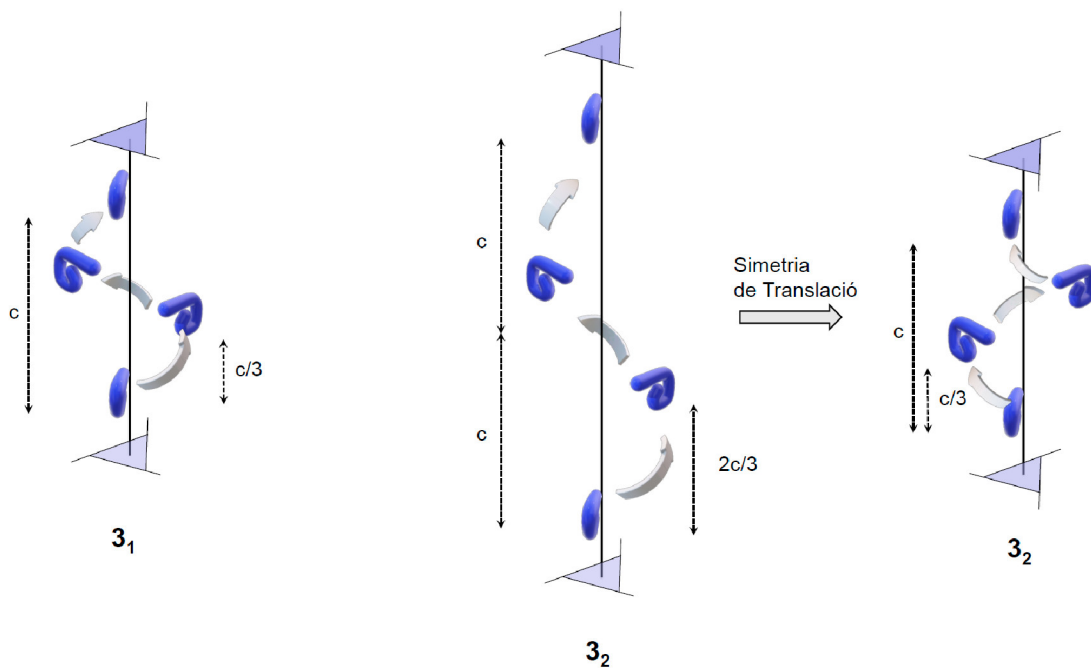


Figura 1.26. Exemple de l'actuació d'eixos helicoidals 3_1 i 3_2 , que impliquen una rotació d'ordre 3 en el sentit contrari a les agulles del rellotge i, en cada pas, una translació al llarg de l'eix c de magnitud $1/3$ i $2/3$, respectivament. Quan tenim en compte la simetria de translació, l'eix helicoidal 3_2 resulta equivalent a la imatge quiral de l'eix helicoidal 3_1 , per la qual cosa tots dos eixos helicoidals són enantiomorfs entre ells. Noteu el símbol gràfic d'una figura geomètrica (en aquest cas, un triangle) amb arestes sortints que s'utilitza comunament per a representar un eix helicoidal i el canvi que es produeix en aquest símbol quan es refereix a eixos helicoidals actuant en el sentit de les agulles del rellotge.

La figura 1.27 mostra l'estructura cristal·lina del seleni que, juntament amb el tel·luri, és un dels pocs materials quirals, amb un eix helicoidal ternari al llarg de l'eix c . Es mostren,

així mateix, les dues estructures enantiomorfes d'aquests elements, que cristal·litzen en el sistema trigonal.

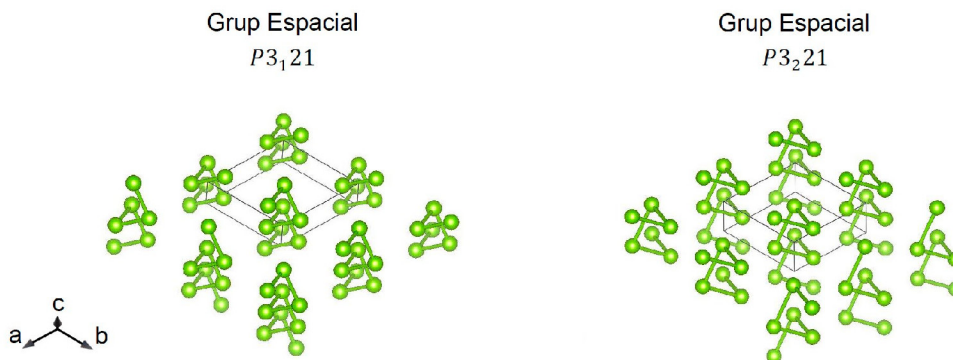


Figura 1.27. Estructura cristal·lina de les dues estructures enantiomorfes del seleni. Fixeu-vos en el sentit de gir dels eixos helicoidals d'ordre 3 que s'estenen al llarg de l'eix c.

1.6.3. Grups espacials

En incorporar els elements de simetria de plans de lliscament i eixos helicoidals a les 32 classes de simetria (que ja tenen en compte les simetries de translació i puntual) resulta que el nombre total de configuracions cristal·lines possibles i independents ascendeix a **230**, que es denominen **grups espacials**. Per als materials bidimensionals, el nombre de grups espacials possibles és de **17**.

1.7. Estructures cristal·lines significatives

IA																				VIII A					
H HEX	IIA																III A	IV A	VA	VIA	VII A	He BCC/HCP			
Li BCC	Be HCP											B TRIG	C HEX/DIA	N FCC	O SC	F SC	Ne FCC								
Na BCC	Mg HCP	IIIB		IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	Al FCC	Si DIA	P ORT	S ORT	Cl ORT	Ar FCC							
K BCC	Ca FCC	Sc HCP	Ti HCP	V BCC	Cr BCC	Mn BCC	Fe BCC	Co HCP	Ni FCC	Cu FCC	Zn HCP	Ga ORT	Ge DIA	As TRIG	Se TRIG	Br ORT	Kr FCC								
Rb BCC	Sr FCC	Y HCP	Zr HCP	Nb BCC	Mo BCC	Tc HCP	Ru HCP	Rh FCC	Pd FCC	Ag FCC	Cd HCP	In TET	Sn TET	Sb TRIG	Te TRIG	I ORT	Xe FCC								
Cs BCC	Ba BCC	Lu HCP	Hf HCP	Ta BCC/TET	W BCC	Re HCP	Os HCP	Ir FCC	Pt FCC	Au FCC	Hg TRIG	Tl HCP	Pb FCC	Bi TRIG	Po SC/TRIG	At FCC	Rn FCC								
Fr BCC	Ra BCC	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og								

La DHC	Ce DHC/FCC	Pr DHC	Nd DHC	Pm DHC	Sm TRIG	Eu BCC	Gd HCP	Tb HCP	Dy HCP	Ho HCP	Er HCP	Tm HCP	Yb FCC
Ac FCC	Th FCC	Pa TET	U ORT	Np ORT	Pu MON	Am DHC	Cm DHC	Bk DHC	Cf DHC	Es FCC	Fm	Md	No

Figura 1.28. Sistemes cristal·lins en els quals cristal·litzen els elements de la taula periòdica. HEX=Hexagonal. HCP=Hexagonal compacte. TET=Tetragonal, TRIG=Trigonal, ORT=Ortoròmbic, DIA=Diamant, SC=Cúbica simple, DHC=Doble Hexagonal compacte.

La figura 1.28 mostra els elements de la taula periòdica. S'hi indiquen a quin sistema cristal·lí pertany la fase sòlida ordenada que s'ha trobat o s'ha predit per a cada un. Com es pot veure, la majoria dels elements cristal·litzen en el sistema cúbic i hexagonal, encara que hem de dir que la diversitat d'estructures cristal·lines augmenta quan es considera no sols els elements de la taula periòdica en la seua forma cristal·lina sinó també la resta de sòlids cristal·lins. A continuació, descrivim algunes de les estructures cristal·lines més comunes.

1.7.1. Estructura hexagonal compacta (HCP)

La figura 1.29a mostra la configuració atòmica de l'estructura hexagonal compacta (HCP) en la qual cristal·litza un nombre important de metalls de transició (com el Ti, Cd, Zn, i Co) o els alcalinoterris Be i Mg (taula 1.3). L'estructura HCP pertany a la classe cristal·lina D_{6h} , de manera que és centrosimètrica (taula 1.2). La xarxa HCP no és de Bravais, però es pot descriure com una cel·la primitiva hexagonal amb un motiu format per dos àtoms: un àtom en la posició $(0,0,0)$ i un segon àtom en la posició $(1/3,2/3,1/2)$. D'aquesta manera, la cel·la convencional hexagonal (figura 1.29a) posseeix 6 àtoms i cada àtom té 12 primers veïns.

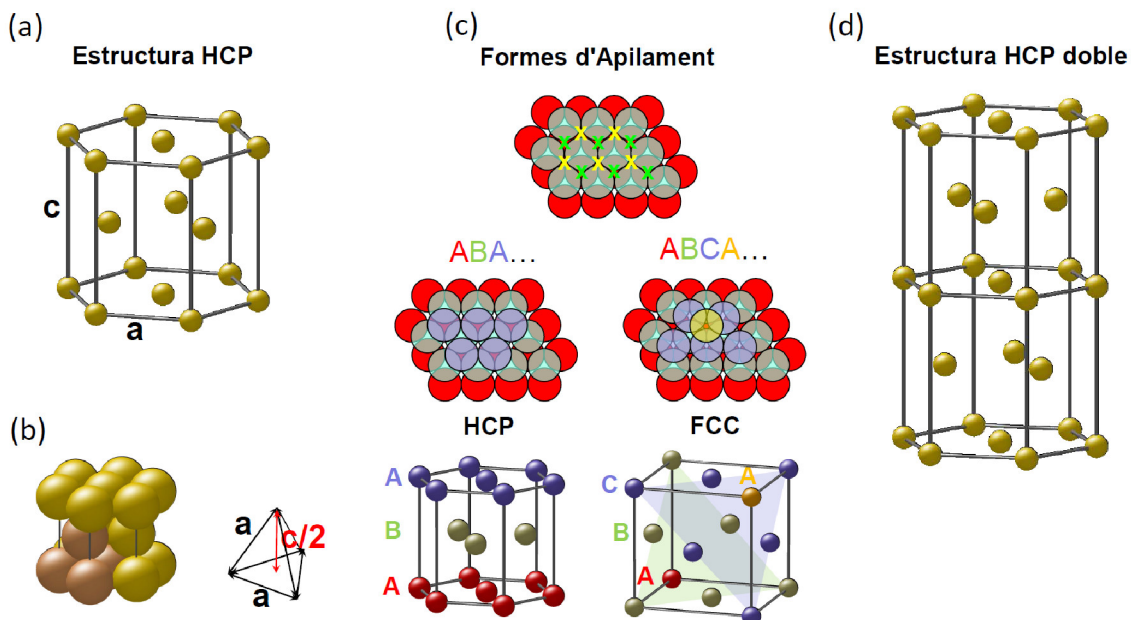


Figura 1.29. (a) Il·lustració d'estructures cristal·lines de tipus hexagonal compacte (HCP). (b) Estructura HCP ideal en un model d'esferes rígides. Noteu que les esferes (com les quatre esferes ressaltades en color marró) formen un tetraedre regular d'altura $c/2$ i amb arestes de longitud a . (c) Il·lustració de les dues formes d'apilament d'una tercera capa triangular sobre dues capes també triangulars. Les dues opcions d'apilament s'indiquen per símbols x de diferent color i que corresponen a dues configuracions hexagonals planes girades entre si 60 graus. D'aquesta manera, es poden generar seqüències de tipus HCP, FCC o l'estructura doble HCP que es mostra en (d).

En principi, els paràmetres de xarxa a i c són independents entre si, però en el cas que a i c siguin tals que donen lloc a l'estructura més compacta possible es diu que l'estructura HCP és ideal. Aquesta situació correspon al cas en el qual, en un model d'esferes rígides, aquestes estiguen el més a prop possible entre elles sense deformar l'estructura (figura 1.29b). En aquest cas, en què es compleix que $a^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}$, es pot demostrar que en l'estructura HCP ideal tenim que:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$$

A més, es pot demostrar que l'estructura HCP ideal presenta un factor d'empaquetament

$$f_{HCP} = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2}a\right)^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0.74. \text{ Noteu també que } f_{HCP} = f_{FCC} \text{ (apartat 1.3.1). En la taula}$$

1.3 es donen els paràmetres de xarxa per alguns materials amb aquesta estructura, i s'indica el valor de la ràtio c/a que presenten.

Cristall	a (Å)	c (Å)	c/a	Cristall	a (Å)	c (Å)	c/a
Be	2.287	3.583	1.567	Lu	3.525	5.471	1.552
Mg	3.209	5.211	1.624	Hf	3.196	5.051	1.580
Sc	3.319	5.178	1.560	Re	2.781	4.497	1.617
Ti	2.951	4.686	1.588	Os	2.734	4.317	1.579
Co	2.507	4.070	1.623	Tl	3.457	5.525	1.598
Zn	2.665	4.947	1.856	Gd	3.636	5.783	1.590
Y	3.647	5.731	1.571	Tb	3.640	5.664	1.556
Zr	3.232	5.147	1.593	Dy	3.627	5.616	1.548
Tc	2.761	4.421	1.601	Ho	3.609	5.578	1.546
Ru	2.733	4.314	1.578	Er	3.587	5.546	1.546
Cd	2.979	5.619	1.886	Tm	3.563	5.513	1.547

Taula 1.3. Paràmetres de xarxa d'alguns materials amb estructura HCP.

L'estructura HCP consisteix en capes triangulars (bidimensionals) que s'apilen al llarg de l'eix c de manera que la segona capa descansa sobre els buits que deixen els àtoms de la primera capa i la tercera capa se situa com està disposada la primera, seguint una seqüència ABAB... al llarg de l'eix c (figura 1.29a i 1.29b). Hi ha altres formes d'apilament de les capes triangulars que donarien lloc a estructures diferents de la HCP. Això és degut al fet que, una vegada s'han apilat dues capes triangulars (figura 1.29b) hi ha dues possibles configuracions per a la tercera capa triangular. Així doncs, una seqüència ABCABCA... correspondria a l'estructura cúbica FCC (on l'eix c seria la diagonal del cub) o una seqüència ABACABAC... correspondria a l'estructura hexagonal

compacta doble (DHC), en la qual cristal·litzen molts elements lantànids i actínids (taula 1.2).

1.7.2. Estructura diamant

Per la seua importància tecnològica, mereix una menció especial el cas del silici, el germani i el carboni (en la seua forma al·lotròpica de diamant), que cristal·litzen en un cas particular d'estructura cúbica que es coneix, precisament, com a **estructura diamant** (figura 1.30). L'estructura diamant es pot descriure com dues xarxes FCC entrellaçades que estan desplaçades l'una de l'altra diagonalment en $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, sent a el paràmetre de la cel·la cúbica convencional. Aquesta estructura pertany a la classe cristal·lina O_h , de manera que és una estructura centrosimètrica (taula 1.2). La cel·la convencional posseeix un total de 8 àtoms, així que la densitat d'àtoms en l'estructura serà $n_{atm} = \frac{8}{a^3}$. En el cas del Si ($a=5.431 \text{ \AA}$), $n_{atm}=5 \times 10^{22} \text{ àtoms/cm}^3$ i en el del Ge ($a=5.658 \text{ \AA}$) $n_{atm}=4.4 \times 10^{22} \text{ àtoms/cm}^3$. Cada àtom està coordinat amb quatre més en una configuració tetraèdrica sp^3 (figura 1.30). La distància atòmica de primers veïns és de $\frac{\sqrt{3}}{4}a$, la qual cosa implica que la fracció d'empaquetament de l'estructura diamant (f_{DIA}) siga de:

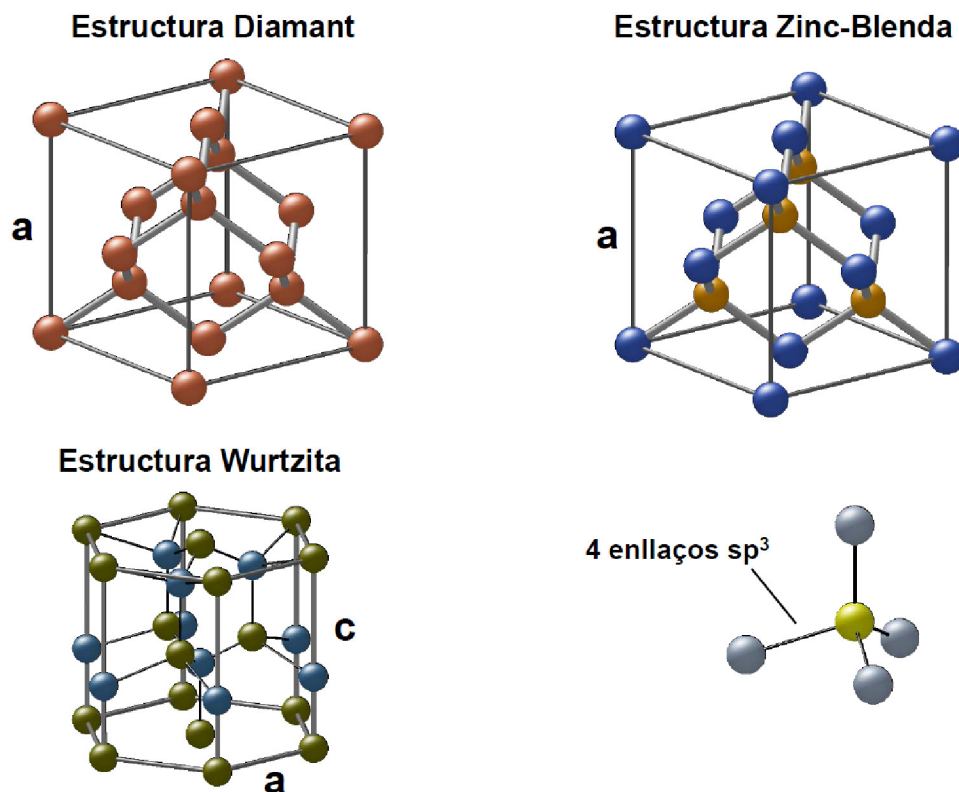


Figura 1.30. Il·lustració d'estructures cristal·lines de tipus diamant, zincblenda i wurtzita, que tenen en comú la configuració tetraèdrica sp^3 dels seus enllaços atòmics.

$$f_{DIA} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0.34$$

que indica que aquesta estructura és prou menys compacta que les BCC, FCC o HCP, per exemple.

1.7.3. Estructura zincblenda

L'estructura zincblenda és la forma cristal·lina del ZnS i comuna dins dels compostos semiconductors III-V (GaAs, GaSb, InAs i InSb), que són d'interès en optoelectrònica. L'estructura zincblenda podria descriure's com una estructura diamant amb dos tipus d'àtoms (figura 1.30): cada tipus d'àtoms forma una xarxa FCC que s'entrellacen com ocorre en l'estructura diamant i cada àtom està enllaçat tetraèdicament a quatre àtoms de l'altre tipus. No obstant això, el caràcter diatòmic d'aquesta estructura fa que tinga propietats totalment diferents. La classe cristal·lina de l'estructura zincblenda és T_d (taula 1.2). Per tant, al contrari que l'estructura diamant, manca de centre d'inversió. De fet, l'estructura es veu totalment diferent si es mira al llarg d'una de les diagonals del cub i es mira des del sentit contrari. Aquest fet indica que l'estructura és polar.

Com a informació, les posicions dels dos tipus d'àtoms que componen l'estructura zincblenda són:

Àtom 1: (0,0,0), (1/2,1/2,0), (0, 1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1,1/2), (1/2,1/2,1), (1, 1/2,1/2).

Àtom 2: (1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,1/4), (3/4,1/4,3/4), (1/4,3/4,3/4).

1.7.4. Estructura wurtzita

Uns pocs semiconductors III-V (com AlN, GaN i InN) i II-VI (com ZnO, ZnS i ZnSe), però amb importants propietats en optoelectrònica com a díodes emissors de llum (LED) i díodes làser, cristal·litzen amb estructura wurtzita (figura 1.30). Aquesta estructura es pot considerar com dues estructures HCP entrelaçades, amb cada tipus d'àtom definint cada una de les xarxes HCP. En un empaquetament ideal, les dues xarxes HCP estan separades, al llarg de l'eix c , una distància $3c/8$. La xarxa wurtzita no és de Bravais, però es pot considerar com una estructura hexagonal amb un motiu format per quatre àtoms, dos de cada tipus. L'estructura wurtzita pertany a la classe cristal·lina C_{6v} (no centrosimètrica) que origina que aquesta estructura posseïska propietats polars al llarg de l'eix c .

1.7.5. Estructura NaCl

La figura 1.31 mostra l'estructura NaCl (clorur sòdic), que correspon a una xarxa FCC de $a=5.69 \text{ \AA}$, amb un motiu format per dos àtoms, un de Na i un altre de Cl, situats en les posicions $(0,0,0)$ i $(1/2,1/2,1/2)$, respectivament. Cada àtom es coordina octaèdicament (6 primers veïns) amb àtoms de l'altre tipus. La cel·la unitat cúbica, com la mostreu en la figura 1.31, posseeix quatre unitats Na-Cl. Les posicions dels àtoms són:

Cl: $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0, 1/2,1/2)$.

Na: $(1/2,1/2,1/2)$, $(0,0, 1/2)$, $(0, 1/2,0)$, $(1/2,0,0)$.

L'estructura NaCl pertany a la classe cristal·lina O_h i, per tant, es tracta d'una estructura centrosimètrica (taula 1.2). Aquesta estructura és habitual en els compostos amb enllaç iònic, com ara LiH, NaCl, KCl, PbS, AgBr, MgO o KBr.

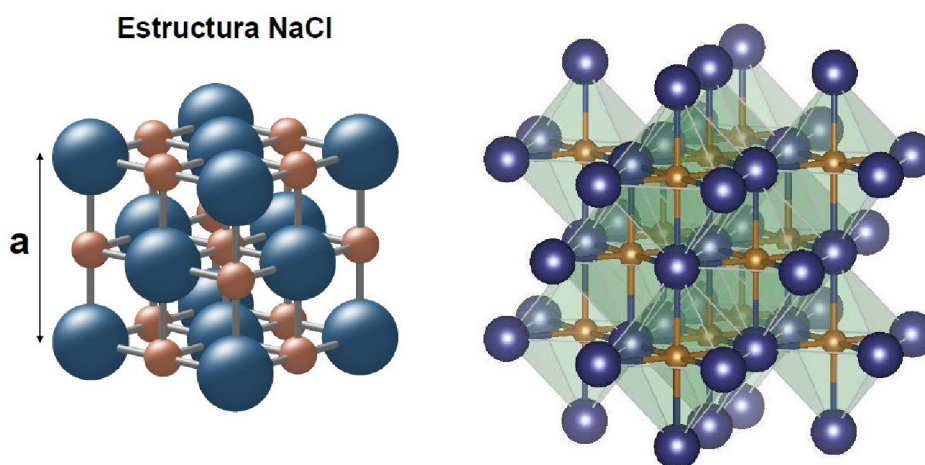


Figura 1.31. Estructura cristal·lina de NaCl, en la qual ions de Na^+ (de 0.95 \AA de radi) i Cl^- (de 1.81 \AA de radi) formen dues xarxes FCC entrelaçades. A la dreta, es remarca la geometria octaèdrica dels enllaços Na-Cl.

1.7.6. Estructura CsCl

La figura 1.32 mostra l'estructura del clorur de cesi (CsCl), que consisteix en dues xarxes cúbiques simples intercalades (cada xarxa formada per una mena d'àtom) i desplaçades entre si en $(1/2,1/2,1/2)$. L'estructura també es pot visualitzar com una xarxa cúbica simple amb un motiu format per un àtom de Cs i un altre de Cl en la posició $(1/2,1/2,1/2)$, de manera que cada àtom de Cs està coordinat amb vuit àtoms Cl, i viceversa. L'estructura CsCl pertany a la classe cristal·lina O_h , que és centrosimètrica.

L'estructura de CsCl es dona en alguns cristalls amb enllaços iònics, com ara el CsCl, CsI, CsBr, TlCl, o TlBr. No obstant això, aquesta estructura es troba amb molt menor freqüència que l'estructura NaCl entre els cristalls iònics. La raó és la diferència de grandàries entre els cations i anions. En la majoria dels compostos iònics, el catió és molt més petit que l'aníó. És el que ocorre, per exemple, en el NaCl (els radis iònics són $r_{\text{Na}}=0.95 \text{ \AA}$ i $r_{\text{Cl}}=1.81 \text{ \AA}$), però no en el CsCl ($r_{\text{Cs}}=1.69 \text{ \AA}$). En un model d'esferes rígides, considerem l'estructura de tipus CsCl i imaginem que reduïm el radi del catió. A mesura que el catió es fa més menut, els anions tendeixen a ajuntar-se per a reduir l'energia de repulsió coulombiana, fins que l'energia ja no es pot minimitzar més atès que els anions es toquen. Aquest punt ocorre quan el radi de l'aníó i del catió és tal que $r_{\text{catió}}/r_{\text{anó}}=\sqrt{3}-1$. Per contra, en l'estructura NaCl, hi ha un marge més gran per a minimitzar la repulsió coulombiana atès que en aquesta estructura es poden donar valors, fins i tot, de $r_{\text{catió}}/r_{\text{anó}}=\sqrt{2}-1$, per la qual cosa aquesta estructura, en termes generals, és més favorable entre compostos iònics en què el catió és notablement menor que l'aníó.

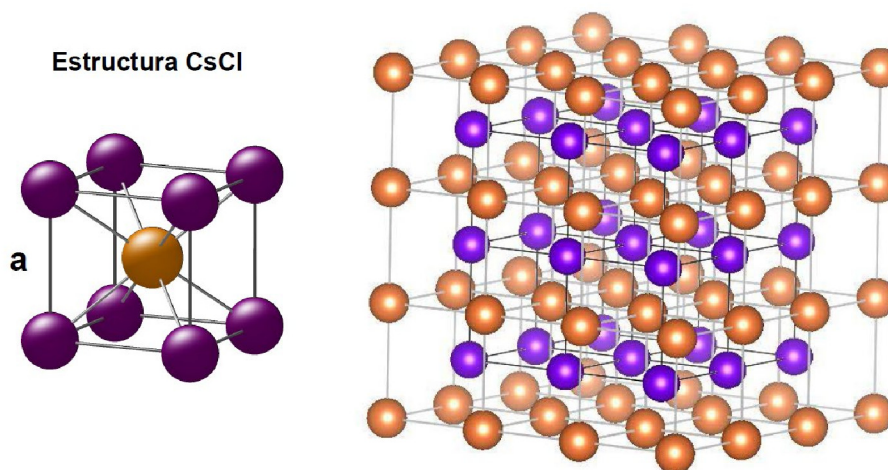


Figura 1.32. Estructura cristal·lina de CsCl, formada per ions de Cl^- (de 1.81 \AA de radi) i Cs^+ (de 1.69 \AA de radi). A la dreta, es remarca el fet que els dos tipus d'àtoms conformen, cada un, una xarxa cúbica simple intercalada.

1.7.7. Estructura dels materials laminars

Els materials laminars formen una família de compostos amb propietats que van des dels metalls fins als aïllants topològics, passant pels aïllants trivials, semiconductors i superconductors. El denominador comú que tenen és l'anisotropia de la seua estructura cristal·lina. En aquests materials, els àtoms formen capes, planes en la majoria dels casos, amb un enllaç fort de tipus covalent. Les capes s'apilen per a formar el cristall, però l'enllaç entre elles és feble de tipus van der Waals. L'acusada anisotropia cristal·lina

d'aquests materials és, precisament, la condició que ha afavorit l'obtenció dels primers materials bidimensionals pel mètode d'exfoliació (figura 1.33).

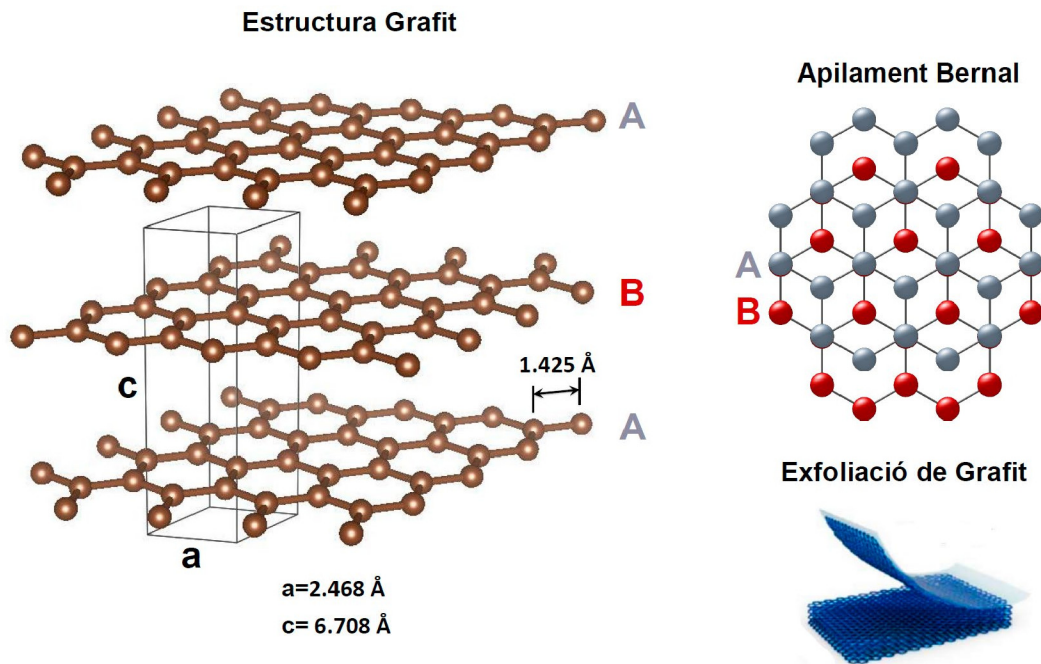


Figura 1.33. Estructura cristal·lina del grafit, en la seua configuració d'apilament més usual ABAB coneguda com a Bernal. El panell inferior de la dreta il·lustra l'obtenció de grafè pel mètode d'exfoliació micromecànica, del grafit.

Probablement, el material laminar més conegut és el grafit, una de les formes al·lotròpiques del carboni estables en condició ambiental. La figura 1.33 mostra la seua estructura cristal·lina, que consisteix en capes on els àtoms es distribueixen hexagonalment formant enllaços forts entre ells de tipus σ sp^2 . Les capes s'apilen al llarg de l'eix c de manera que cada capa hexagonal està lliscada respecte a la capa anterior i posterior. La seqüència d'apilament més comú del grafit és ABABAB... que es coneix com a apilament Bernal (figura 1.33). Amb aquest apilament, el grafit s'engloba dins de la classe cristal·lina D_{6h} , de manera que es tracta d'un material centrosimètric. Els paràmetres de xarxa del grafit són $a=2.468 \text{ \AA}$ i $c=6.708 \text{ \AA}$, amb una distància de primers veïns C-C de 1.425 \AA .

La figura 1.34 mostra altres exemples de materials laminars amb interès tecnològic i fonamental, com el semiconductor WSe_2 , que pertany al sistema hexagonal amb classe cristal·lina D_{6h} (centrosimètric), el semiconductor $InSe$, que pertany al sistema trigonal amb classe cristal·lina C_{3v} i l'aïllant topològic Bi_2Se_3 , que pertany al sistema trigonal amb classe cristal·lina D_3 (centrosimètric).

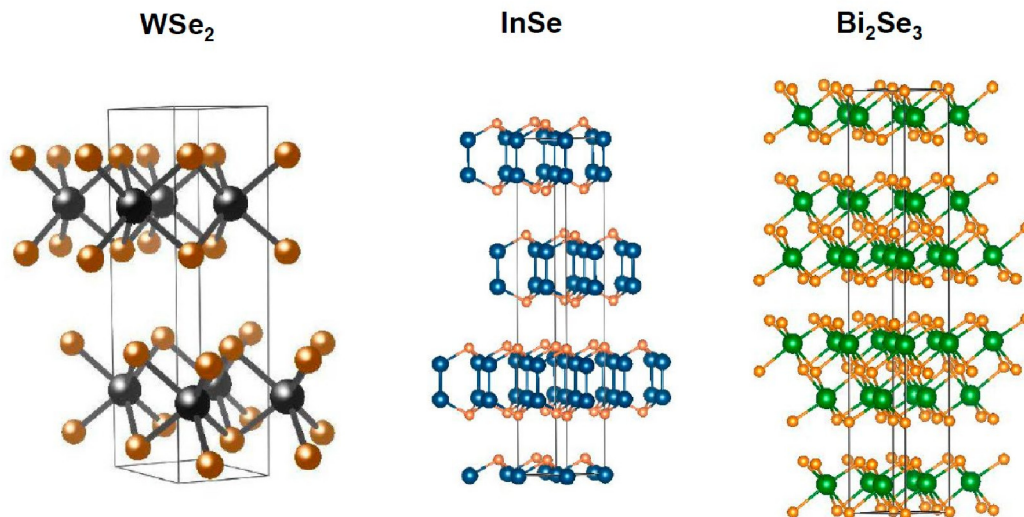


Figura 1.34. Estructura cristal·lina dels materials laminars WSe_2 , InSe i Bi_2Se_3 .

1.7.8. Estructura de perovskita

Les perovskites (figura 1.35) són una àmplia família de compostos que tenen una estructura cristal·lina relacionada amb el mineral CaTiO_3 (de fórmula general ABX_3). Les perovskites cristal·litzen en el sistema cúbic amb classe cristal·lina O_h (centrosimètric). Els cations A i B posseeixen una càrrega total +6, per a compensar la càrrega dels anions X (normalment àtoms d'oxigen). Els cations A solen ser metalls de major grandària (Ca, La, Pb, Sr o fins i tot Sn) que els cations B (Co, Cr, Fe, Ni, Tu o Zr) i de menor valència. Els vèrtexs de la cel·la cúbica (figura 1.35) estan ocupats pels cations B. Aquests cations estan coordinats octaèdicament per 6 anions X que estan localitzats en la meitat de les arestes de la cel·la cúbica. El catió A ocupa el centre del cub i està coordinat per 12 anions.

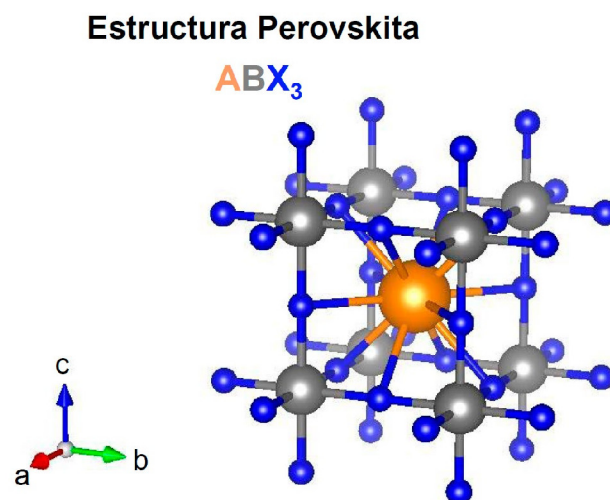


Figura 1.35. Estructura cristal·lina de la perovskita de fórmula general ABX_3 .

Les perovskites són, probablement, els òxids més estudiats i els més abundants en l'escorça terrestre. Entre les aplicacions que aquesta família de compostos presenta es troben les cèl·lules solars, bateries i en aquests compostos s'han observat fenòmens exòtics com la superconductivitat d'alta temperatura o la magnetoresistència gegant.

1.8. Sobre la importància de les simetries en les estructures

El fet que un cristall posseïska unes simetries determinades es reflecteix no sols en les seues propietats sinó també en les seues funcionalitats. Per exemple, ja hem esmentat en l'apartat 1.7.3. que les estructures zincblenda i diamant posseeixen una configuració atòmica similar. No obstant això, el fet que l'estructura zincblenda manque de centre d'inversió fa que siga una estructura polar i, per tant, piezoelèctrica. Encara més, els materials quirals o que exhibeixen dicroïsmo circular, necessàriament, manquen de centre d'inversió.

De totes les operacions de simetria, el centre d'inversió és, en certa manera, especial. El centre d'inversió commuta amb tots els eixos de rotació i és capaç de conformar un grup puntual comptant només amb l'operador identitat. L'operador d'inversió (I) és un operador unitari; per tant, podem escriure que:

$$I|\Psi\rangle = e^{-i\varphi}|\Psi\rangle \quad .$$

A més, com que $I^2 = I \otimes I = E$, on E és la identitat, els valors propis de l'operador I són ± 1 , és a dir, **les funcions pròpies d'aquest operador són necessàriament parells (autovalor +1) o imparells (autovalor -1)**. En un material centrosimètric, el hamiltonià commuta amb l'operador d'inversió. Per tant, les funcions pròpies del hamiltonià també ho són de l'operador d'inversió. En conseqüència, totes les solucions de l'equació de Schrödinger en un material centrosimètric tenen una paritat definida respecte al centre d'inversió, cosa que, com veurem, té especial rellevància en les característiques dels modes normals de vibració i en les propietats dels estats electròniques dels cristalls centrosimètrics.

No sols l'existència de simetries sinó també la seua ruptura són claus per a comprendre molts fenòmens interessants en matèria condensada i que són tema d'investigació actual. Per exemple, el fenomen de la superconductivitat convencional (ben compresa en el marc del model BCS) requereix l'existència tant de la inversió temporal com de la inversió espacial. No obstant això, el descobriment el 2004 de la superconductivitat en el material CePt₃Si, que no és centrosimètric, ha obert noves vies d'investigació teòriques i experimentals.

Finalment, cal comentar que, encara que un material tridimensional siga centrosimètric, en la superfície es trenca la simetria de translació del cristall i els requisits imposats per la simetria d'inversió deixen de ser vàlids. En aquests casos, nous estats electrònics poden aparèixer a la superfície, amb propietats electròniques i conductores diferents (i fins i tot exòtiques) respecte als de l'interior del material.

1.9. Defectes en cristalls

Totes les estructures que hem descrit fins ara són cristalls ideals sense defectes, en els quals els àtoms ocupen una posició determinada en la cel·la unitat, definint un motiu, que es repeteix periòdicament al llarg de tota la xarxa. No obstant això, els defectes són inevitables i existeixen en equilibri entre la xarxa i el seu entorn. En general, podem distingir dos tipus de defectes: **defectes puntuals** i **defectes estesos**. Els primers consisteixen en defectes localitzats en un punt determinat de la xarxa mentre que els segons s'estenen en una certa regió de la mostra. A continuació, descrivim alguns dels defectes que es poden donar en una xarxa cristal·lina.

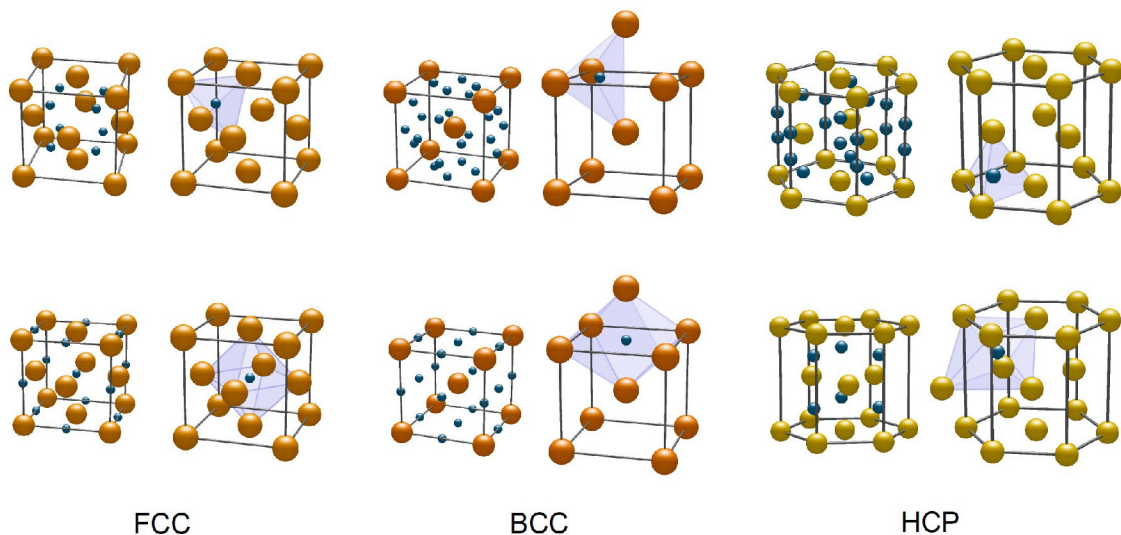


Figura 1.36. Buits tetraèdrics i octaèdrics en estructures FCC, BCC i HCP, identificats per punts blaus.

1.9.1. Defectes puntuals: intersticials

Una impuresa o defectes **intersticial** apareix quan un àtom aliè a la xarxa ocupa una posició buida en la xarxa ideal. Normalment, l'àtom d'impuresa ocupa una posició en la qual es puga coordinar amb l'entorn atòmic, minimitzant els efectes de la distorsió de la xarxa que produeix i adoptant generalment un comportament **donor** d'electrons, com veurem en el capítol 7. Àtoms petits com el carboni solen ocupar posicions intersticials.

Els àtoms d'oxigen, en la xarxa de silici, generalment ocupen posicions intersticials. Afavorit per la seua naturalesa, les impureses intersticials es poden difondre per la xarxa, i per això les propietats dels materials amb impureses poden evolucionar amb el temps. La figura 1.36 mostra posicions tetraèdriques i octaèdriques en les xarxes FCC, BCC i HCP que són susceptibles de ser ocupades per impureses. Per cada cel·la FCC hi ha 8 buits tetraèdrics i 4 octaèdrics. Per cada cel·la cúbica BCC hi ha 12 buits tetraèdrics i 6 octaèdrics. Per cada cel·la hexagonal de la xarxa HCP hi ha 12 buits tetraèdrics i 6 octaèdrics.

Els materials laminars (apartat 1.7.7), per la seua anisotropia cristal·lina, poden presentar defectes intersticials **intercapes**, és a dir, entre les capes atòmiques (figura 1.37) amb un entorn tetraèdric o octaèdric, a més dels defectes intersticials **intracapess** (és a dir, dins de les mateixes capes atòmiques) similars als que es mostren en la figura 1.36.

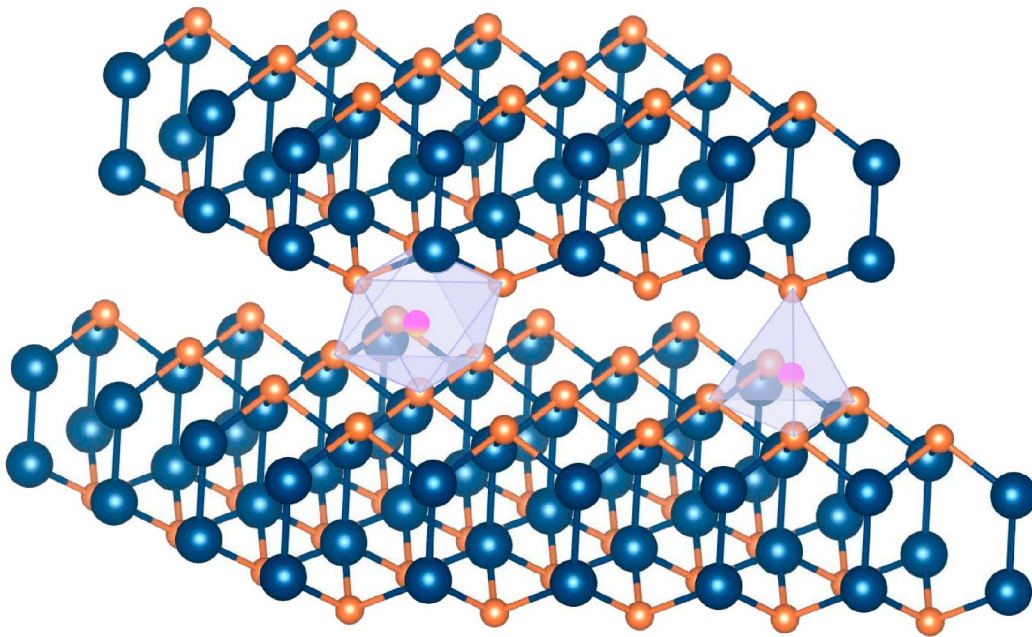


Figura 1.37. Il·lustració de dos defectes intersticials intercapes en el semiconductor laminar InSe; un amb configuració octaèdrica i l'altre amb configuració tetraèdrica.

1.9.2. Defectes puntuals: vacants

Una **vacant** és l'absència d'un àtom d'una posició que normalment hauria d'estar ocupat, per la simetria de la xarxa (figura 1.38). Les vacants existeixen en qualsevol material a temperatura superior a 0 K i augmenta la seua concentració amb la temperatura. Les vacants, en molts materials, es denominen també centres de color, ja que són responsables del seu color.

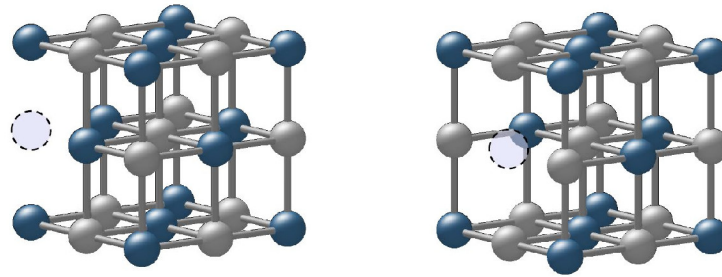


Figura 1.38. Exemples de vacants d'anions i cations en una xarxa de NaCl.

1.9.3. Defectes puntuals: substitució i antillocs

Els defectes de **substitució** s'originen quan un àtom aliè substitueix un àtom de la xarxa, ocupant la seua posició (figura 1.39). Un cas particular de substitució són els defectes **antilloc** (figura 1.39). Aquest tipus de substitucions poden donar-se en xarxes poliatòmiques i es produeixen quan un àtom de la xarxa de tipus A ocupa la posició que hauria d'ocupar un àtom B, també de la xarxa.

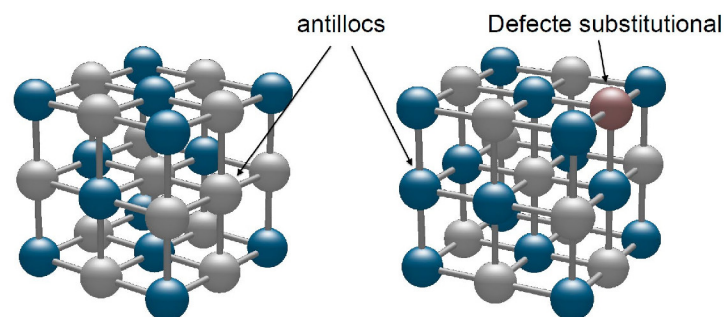


Figura 1.39. Exemple de diferents tipus de defectes substitucionals i antillocs en una estructura NaCl.

1.9.4. Defectes extensos: dislocacions

Les dislocacions són deformacions plàstiques de la xarxa atòmica induïda per estrès generat, en molts casos, durant el creixement cristal·lí. Les dislocacions s'estenen com a línies al llarg del cristall (figura 1.40).

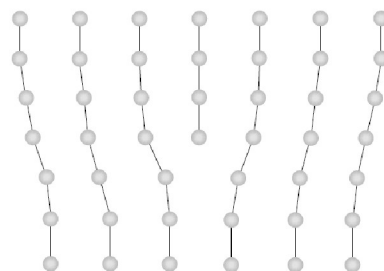


Figura 1.40. Exemples dislocacions. L'eix de la dislocació es presenta, en aquest cas, perpendicular al paper.

2. L'espai recíproc

En aquesta lliçó, aprofundirem en l'estudi de les propietats estructurals dels cristalls abordant el concepte d'espai recíproc d'una xarxa de Bravais. Introduïrem els conceptes de xarxa recíproca i de zona de Brillouin, així com la connexió de la xarxa recíproca amb la xarxa directa. A continuació, connectarem els vectors de la xarxa recíproca amb famílies de plans atòmics introduint, per a aquests últims, el concepte d'índexs de Miller. Com a aplicació directa de l'espai recíproc estudiarem el fenomen de la difracció de raigs X en cristalls, incidint en el seu paper com a tècnica d'ús comú per a la determinació d'estructures atòmiques. En primer lloc, relacionarem la intensitat del senyal de difracció de raigs X amb la transformada de Fourier de la densitat de càrrega. Posteriorment, descriurem les condicions que s'han de complir per a obtenir pics de difracció de raigs X i obtenir paràmetres estructurals del cristall: enunciarem la condició d'interferència de Laue, descriurem el mètode de l'esfera d'Ewald i la interpretació de Bragg de la condició de Laue. Seguint en l'anàlisi del senyal de difracció, en el següent punt de la lliçó estudiarem la intensitat dels pics de difracció de raigs X en un monocristall, definint el factor d'estructura. S'estudiarà el factor d'estructura en estructures cristal·lines comunes, analitzant la presència de possibles extincions. A continuació, es descriurà el funcionament d'un difractòmetre i de les fonts de raigs X més utilitzades. Finalitzarem el capítol descrivint, breument, altres tècniques de difracció, com la difracció d'electrons i neutrons.

Es pretén que l'estudiant es familiaritze amb el càlcul dels vectors de la xarxa recíproca i les primeres zones de Brillouin de les xarxes més comunes. Així mateix, que aprengui a analitzar un difractograma i a utilitzar l'esfera d'Ewald, a calcular els índexs de Miller i a extraure paràmetres estructurals d'un cristall. Prestarem especial atenció a l'anàlisi de les possibles extincions sistemàtiques que es puguin donar per a un cristall determinat.

2.1. Xarxa recíproca

En un material cristal·lí, els motius atòmics definits en les cel·les unitat segueixen la periodicitat de la xarxa. En conseqüència, caldria esperar que les propietats de les magnituds relacionades amb les posicions atòmiques, d'alguna manera, reflectiren aquesta periodicitat. Aquest és el cas de la càrrega atòmica localitzada. En un cristall i

en una primera aproximació, podem classificar els electrons de la xarxa (figura 2.1a) en **electrons deslocalitzats**, amb una funció d'ones que pot estendre's per un cert nombre d'àtoms, i **electrons localitzats** que, encara en formar-se el cristall, conserven un marcat caràcter atòmic. Pel que acabem de dir, cal esperar que la densitat de càrrega local en un punt \vec{r} del cristall ($\rho(\vec{r})$), deguda als electrons localitzats, reflectisca la mateixa periodicitat que la xarxa cristal·lina (figura 2.1b).

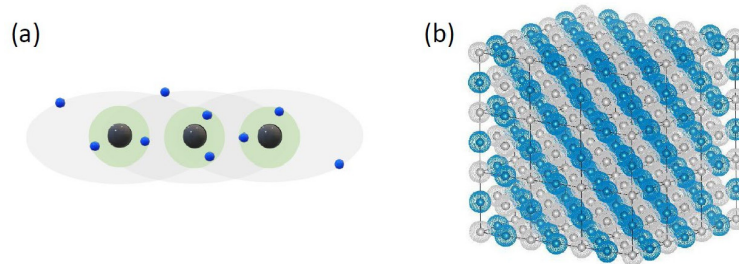


Figura 2.1. (a) Il·lustració d'un conjunt d'àtoms que formen part d'un cristall, en el qual existeixen electrons deslocalitzats i electrons localitzats a nivell atòmic. (b) Il·lustració de la periodicitat de la densitat de càrrega localitzada en un cristall amb estructura NaCl.

Fenòmens tan rellevants com la difracció estan íntimament lligats a la càrrega atòmica, per tant, és important conèixer les conseqüències que té el fet que la càrrega localitzada segueisca la periodicitat de la xarxa cristal·lina. Considerem una xarxa de Bravais tridimensional, on qualsevol vector \vec{R} que connecta dos punts de la xarxa es pot expressar en funció d'una elecció de vectors base primitius \vec{a}_i ($i=1,2,3$) com $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$. Recordem (equació 1.1) que els coeficients n_i són nombres enters. Per a aquesta xarxa de Bravais, la condició de periodicitat es pot expressar com a:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.1)$$

Qualsevol funció periòdica es pot desenvolupar en sèrie de Fourier, de manera que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.2)$$

On la suma d'ones planes $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ amb els seus corresponents coeficients de Fourier $\rho_{\vec{G}}$ s'estén a tots els valors possibles del vector d'ones \vec{G} . Aplicant la condició de periodicitat de la càrrega (equació 2.1):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \rho(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r} + \vec{R})}$$

Resultant que:

$$\sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} (e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} - 1) = 0$$

Perquè el sumatori anterior siga idènticament nul per a qualsevol valor de \vec{r} , cal que siga nul cada terme del sumatori i, en conseqüència, que per a tots els valors possibles de \vec{G} es complisca que:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \Rightarrow \vec{G}\cdot\vec{R} = 2m\pi \quad , \quad (2.3)$$

amb $m \in Z$. El vector \vec{G} és un vector de l'espai de moments K^3 , en què cada dimensió té unitats de m^{-1} en el sistema internacional. Si considerem els vectors base \vec{b}_i ($i=1,2,3$) —encara per determinar— de l'espai de moments i expressem el vector \vec{G} com $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, on (h, k, l) són els components de \vec{G} en aquesta base, podem reescriure l'equació 2.3 com a:

$$\vec{G}\cdot\vec{R} = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = 2m\pi. \quad (2.4)$$

Certament, poden existir moltes opcions de vectors \vec{b}_i que podem escollir per a resoldre l'equació 2.4, però el fet que els coeficients n_i siguin nombres enters imposarà certes restriccions tant als valors (h, k, l) com als vectors \vec{b}_i que fan que se satisfaga l'equació 2.4. D'entrada, ja podem afirmar que la terna (h, k, l) ha de ser un conjunt infinit i discret de valors, ja que la terna (n_1, n_2, n_3) ho és, i que, per tant, els vectors \vec{G} possibles que satisfan l'equació 2.4 (i que garanteixen la periodicitat de la càrrega localitzada) defineixen una xarxa de punts discrets (punts de l'espai de moments). Per a aclarir si aquesta xarxa és el que podríem anomenar una *xarxa de Bravais en l'espai de moments*, hem de demostrar que existeix almenys una base de vectors primitius \vec{b}_i .

Si se satisfan simultàniament les tres equacions següents,

$$\begin{aligned} (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot n_1\vec{a}_1 &= 2m_1\pi \\ (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot n_2\vec{a}_2 &= 2m_2\pi \\ (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot n_3\vec{a}_3 &= 2m_3\pi \end{aligned}$$

amb m_1, m_2 i m_3 nombres enters, és evident que es compleix l'equació 2.4 simplement prenent $m = m_1 + m_2 + m_3$. Perquè es complisquen aquestes tres equacions per a tots els valors enters n_i , una opció és que els vectors \vec{b}_i siguin tals que

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.5)$$

Amb aquesta elecció dels vectors \vec{b}_i , les tres equacions anteriors resulten:

$$\begin{aligned}h \cdot n_1 &= m_1 \\k \cdot n_2 &= m_2 \\l \cdot n_3 &= m_3\end{aligned}$$

que impliquen que h , k i l són nombres enters. Aquest resultat demostra que la xarxa de punts generada per tots els vectors $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ possibles que garanteixen la periodicitat de la càrrega localitzada és una xarxa de Bravais de punts de l'espai de moments (**espai recíproc**), que es denomina **xarxa recíproca**, sent els vectors \vec{b}_i una **base de vectors primitius** d'aquesta xarxa. Per contraposició, la xarxa de Bravais de l'espai real que dona lloc a aquesta xarxa recíproca es denomina **xarxa directa** o **real**.

Com hem vist, els vectors base primitius de la xarxa directa \vec{a}_i i recíproca \vec{b}_j estan relacionats per l'equació 2.5. Com que cada un dels vectors \vec{b}_i és perpendicular a \vec{a}_j i \vec{a}_k (quan $i \neq j \neq k \neq i$, podem expressar els vectors \vec{b}_i com $\vec{b}_i = C(\vec{a}_j \times \vec{a}_k)$, on C és una constant que es pot calcular per la condició $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = \vec{a}_i \cdot C(\vec{a}_j \times \vec{a}_k) = 2\pi$. Aleshores:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (2.6)$$

L'equació 2.6 representa, de manera compacta, l'expressió de cada un dels tres vectors \vec{b}_i en funció dels vectors \vec{a}_i , on els índexs i, j, k prenen consecutivament els seus valors 1,2,3 seguint un ordre definit per permutacions circulars.

Veurem la utilitat de l'espai recíproc que acabem de descriure quan abordem, en aquest tema, la tècnica de caracterització estructural de la difracció de raigs X. No obstant això, les seues aplicacions no es restringeixen només al camp de la difracció. L'espai recíproc és l'espai de moments. Per tant, qualsevol moviment dels elements d'un cristall (siguen els ions de la xarxa cristal·lina o els electrons) es veurà reflectit en la xarxa de l'espai recíproc. Encara més, el fet que l'espai recíproc siga una xarxa de Bravais, amb punts discrets, farà que les característiques i simetries de l'espai recíproc influïsquen en les propietats vibracionals dels àtoms i en les propietats electròniques dels cristalls.

2.1.1. Propietats de la xarxa recíproca

De la mateixa manera que hem dit que \vec{b}_i (equació 2.5) és perpendicular a \vec{a}_j i \vec{a}_k per a obtenir l'equació 2.6, podem dir que l'equació 2.5 indica que el vector \vec{a}_i és perpendicular a \vec{b}_j i \vec{b}_k ($i \neq j \neq k \neq i$) i reescriure l'equació 2.6 intercanviant el paper dels vectors \vec{a}_i i \vec{b}_i . Aquest fet posa de manifest que la xarxa de Bravais definida pels vectors $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ es pot considerar, formalment, com la xarxa recíproca de la xarxa de

Bravais definida pels vectors $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. És a dir, que **la xarxa recíproca de la xarxa recíproca és la xarxa directa**.

Els vectors base primitius \vec{a}_i defineixen la cel·la unitat primitiva de la xarxa directa que té un volum V que es pot calcular com a $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ [també com a $V = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)$ o $V = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$]. Anàlogament, els vectors base primitius \vec{b}_i defineixen la cel·la unitat primitiva de la xarxa recíproca que té un volum V^* que es pot calcular com a $V^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$. Ara demostrarem que tots dos volums estan relacionats. Utilitzant la relació 2.4 i l'expressió d'àlgebra vectorial $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$:

$$\begin{aligned} V^* &= \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \left(\frac{2\pi}{V}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] = \\ &= \left(\frac{2\pi}{V}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [\vec{a}_1\{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2\} - \vec{a}_2\{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_1\}] = \\ &= \left(\frac{2\pi}{V}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1\{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2\} = \frac{8\pi^3}{V} \end{aligned}$$

Per extensió, es pot demostrar que, en un material bidimensional, la superfície de la cel·la unitat primitiva de la xarxa recíproca (S^*) i la de la xarxa directa (S) compleixen que $S^* = \frac{4\pi^2}{S}$ i que en una cadena lineal $L^* = \frac{2\pi}{L}$.

2.1.2. Exemples de xarxes recíproques

-Cadena lineal:

La figura 2.2 mostra una cadena lineal amb una cel·la unitat primitiva de paràmetre de xarxa a i vector base primitiu $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, en què els àtoms ocupen les posicions $\vec{R} = n\vec{a}_1$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). En aquest exemple, la condició que defineix els vectors de la xarxa recíproca $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ (equació 2.5) indica que la xarxa recíproca és també una cadena lineal, amb un únic vector base primitiu $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i}$.

-Xarxa rectangular:

La figura 2.2 mostra, a més, una xarxa rectangular amb una cel·la unitat primitiva de paràmetres de xarxa a i b , amb vectors base primitius $\vec{a}_1 = a\vec{i}$ i $\vec{a}_2 = b\vec{j}$, i en què els àtoms ocupen les posicions $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ($n, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Utilitzarem l'equació 2.6 per a calcular la base de vectors primitius de la xarxa recíproca. Com que es tracta d'un sistema bidimensional i la xarxa directa és definida pels vectors base primitius \vec{a}_1 i \vec{a}_2 ,

prendrem el vector $\vec{a}_3 = \vec{k}$ simplement com a vector auxiliar en els càlculs. Aplicant l'equació 2.6, obtenim:

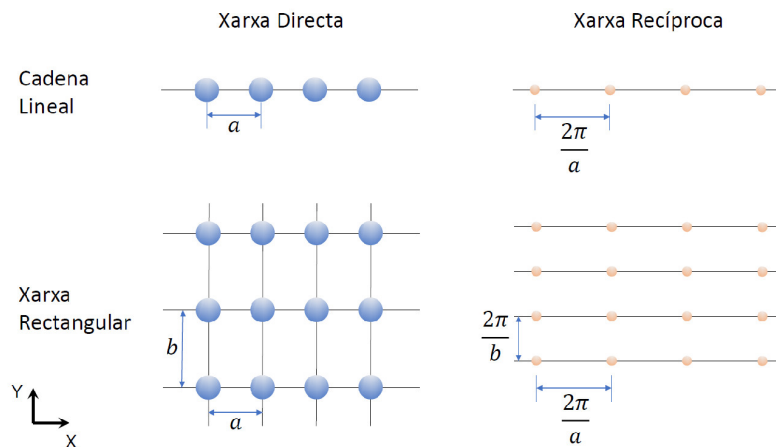


Figura 2.2. Xarxa directa i xarxa recíproca d'una cadena lineal i una xarxa rectangular. Els paràmetres de xarxa, tant de la xarxa directa com de la recíproca, són indicats en la figura.

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

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

La figura 2.2 mostra la xarxa recíproca que es genera amb els vectors \vec{b}_i que, com podem veure, es tracta d'una xarxa també rectangular que visualment apareix girada 90° respecte a la xarxa directa.

Fixeu-vos que els resultats obtinguts ací per a la xarxa rectangular suggereixen el problema es podria haver resolt igualment si, d'inici, haguérem considerat la xarxa directa rectangular com dues cadenes lineals perpendiculars entre si i independents. Aquesta manera de procedir és correcta i es pot generalitzar a altres xarxes sempre que els eixos de la xarxa de Bravais que pretenguem conèixer siguin ortogonals entre si. Per exemple, podem extrapolar el resultat obtingut per a la cadena lineal a les **xarxes de Bravais cúbica simple, tetragonal simple i ortoròmbica simple**. Ara bé, encara que no podem procedir d'aquesta manera per a obtenir la xarxa recíproca de la xarxa triangular (bidimensional), sí que podem abordar el càlcul de la xarxa recíproca d'una estructura hexagonal (tridimensional), d'una manera senzilla, com si es tractara d'una xarxa triangular i una cadena lineal que s'estén al llarg d'un eix perpendicular a la xarxa triangular.

- Xarxa triangular i hexagonal:

La figura 2.3a mostra una xarxa triangular definida pels vectors base primitius $\vec{a}_1 = a \frac{1}{2} \vec{i} - a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j}$ i $\vec{a}_2 = a \frac{1}{2} \vec{i} + a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j}$. Si usem altra vegada el vector auxiliar $\vec{a}_3 = \vec{k}$, aplicant l'equació 2.6, resulta:

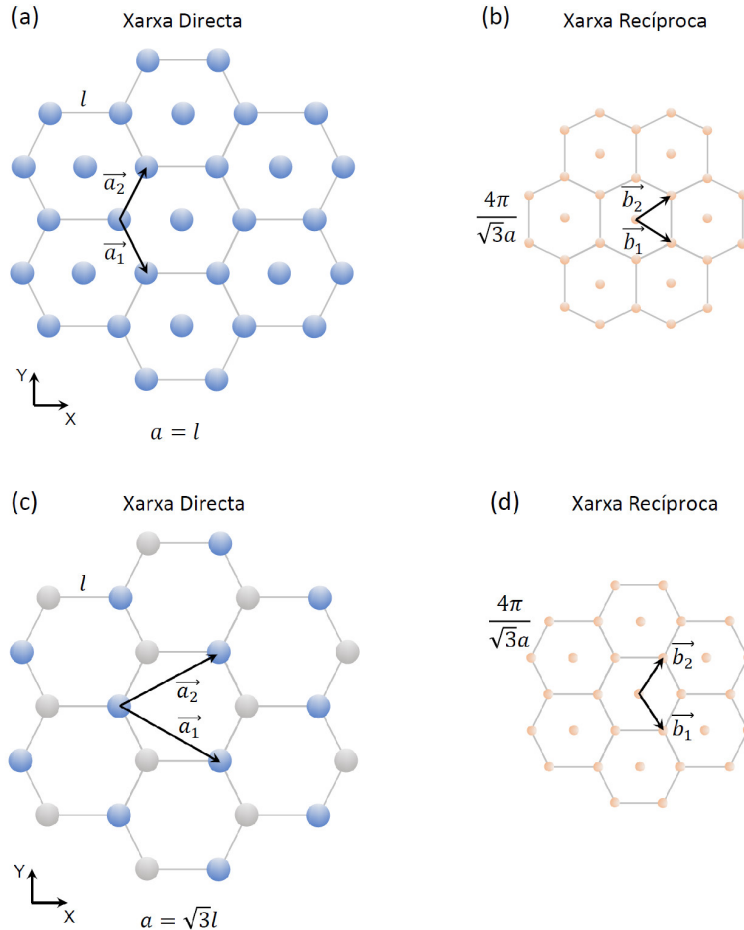


Figura 2.3. (a)-(b) Xarxa directa triangular i la corresponent xarxa recíproca, respectivament. (c) Estructura de bresca en què s'han indicat les dues subxarxes de Bravais triangulars que conté, amb diferents colors, i una base de vectors primitius d'una de les subxarxes. (d) Xarxa recíproca de la xarxa de bresca, que és triangular. Els paràmetres de xarxa, tant de la xarxa directa com de la recíproca, són indicats en totes les figures, així com la relació entre el paràmetre de xarxa i la distància entre primers veïns (l).

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \frac{-a \frac{1}{2} \vec{j} + a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i}}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} - \frac{1}{2} \vec{j} \right)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} = 2\pi \frac{a \frac{1}{2} \vec{j} + a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i}}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + \frac{1}{2} \vec{j} \right)$$

La figura 2.3b mostra que la xarxa recíproca de la xarxa directa triangular és una altra xarxa triangular girada 30° respecte a aquella.

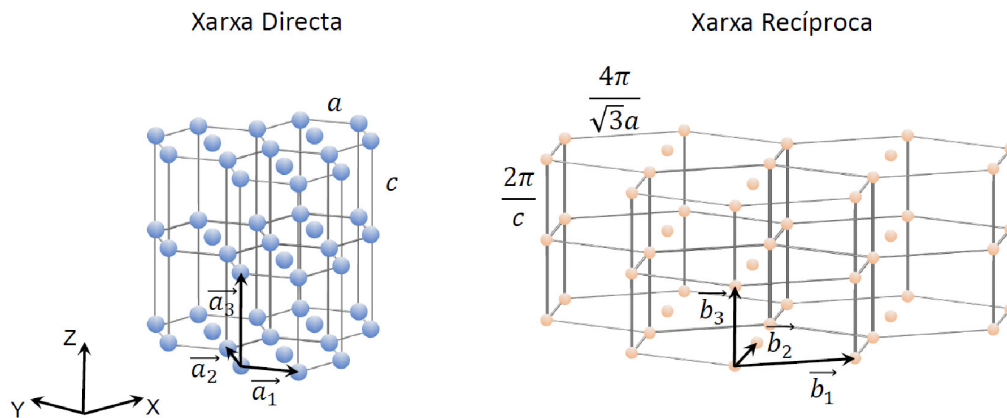


Figura 2.4. Xarxa directa i xarxa recíproca d'una hexagonal. Els paràmetres de xarxa, tant de la xarxa directa com de la recíproca, són indicats en la figura.

Un cas particularment interessant de xarxa triangular, pel seu interès tecnològic i fonamental, és la xarxa de bresca, comuna en els materials bidimensionals com el grafè. Com ja hem mencionat en la secció 1.3, la xarxa de bresca (figura 2.3c) no és de Bravais i cal considerar-la com una xarxa triangular amb un motiu format per dos àtoms (indicats per colors diferents en la figura 2.3c) o, per als nostres propòsits en aquest apartat, com dues subxarxes triangulars intercalades que posseeixen, ambdues, un paràmetre de xarxa un factor $\sqrt{3}$ major que la distància entre primers veïns (l) i que estan girades 30° respecte a la xarxa triangular de la figura 2.3a. Hem triat una de les subxarxes (figura 2.3c) per a calcular la seua xarxa recíproca. Per aquesta subxarxa, hem escollit una opció de vectors \vec{a}_i diferent de l'escollida per a la xarxa de la figura 2.3a, simplement per a il·lustrar que l'elecció de base no altera el resultat. En concret, hem triat $\vec{a}_1 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} - a \frac{1}{2} \vec{j}$ i $\vec{a}_2 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} + a \frac{1}{2} \vec{j}$. Utilitzant l'equació 2.6, obtenim $\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2} \vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right)$ i $\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2} \vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right)$. La figura 2.3d mostra la xarxa recíproca corresponent, que de nou és una xarxa també triangular girada 30° . Si haguérem utilitzat l'altra subxarxa triangular que compon l'estructura de bresca (figura 2.3c) per a calcular la xarxa recíproca, hauríem obtingut exactament la mateixa xarxa, amb l'única excepció que els vectors que hem anomenat \vec{b}_1 i \vec{b}_2 apareixerien intercanviats.

En la figura 2.4. mostrem la xarxa recíproca de la xarxa de Bravais tridimensional hexagonal. Fixeu-vos que l'eix c és ortogonal al pla dels hexàgons i que, per tant, el

crystal es pot tractar, per a l'estudi de la seua xarxa recíproca, com una cadena lineal al llarg de l'eix \mathbf{c} i, independentment, un pla triangular.

- Xarxes cúbiques BCC i FCC:

La figura 2.5a mostra una xarxa cúbica BCC amb una cel·la unitat primitiva de paràmetre de xarxa a i vectors base primitius $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$

i $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$. Aplicant l'equació 2.6, resulta:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\vec{i} + \vec{j})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\vec{j} + \vec{k})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\vec{i} + \vec{k})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k})$$

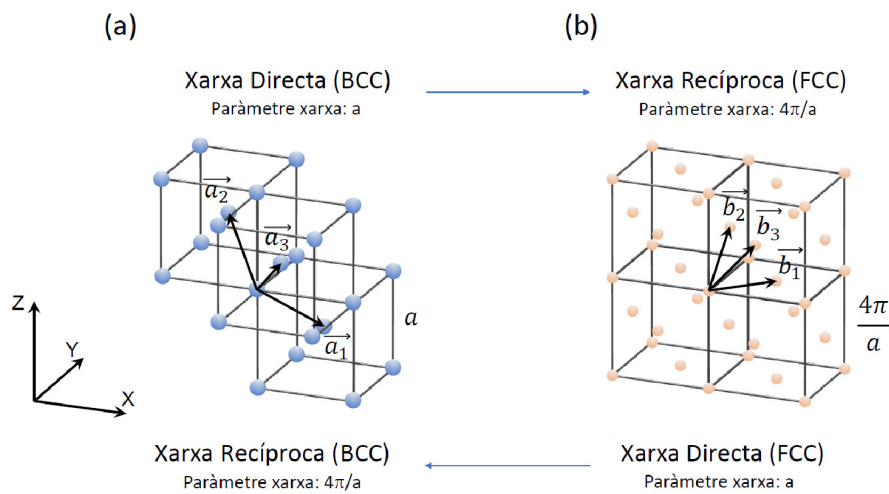


Figura 2.5. Xarxa directa i xarxa recíproca de les estructures cúbiques BCC i FCC, on cada una de les xarxes és la xarxa recíproca de l'altra.

Si ens hi fixem (figura 1.8), aquesta base de vectors primitius \vec{b}_i és una base que defineix una xarxa recíproca FCC amb paràmetre de xarxa $\frac{4\pi}{a}$ (figura 2.5b). Com que la xarxa recíproca d'una xarxa recíproca és la xarxa directa, aquest resultat també indica que una xarxa directa cúbica FCC de paràmetre de xarxa a dona lloc a una xarxa recíproca cúbica BCC de paràmetre de xarxa $\frac{4\pi}{a}$ (figures 2.5a i 2.5b).

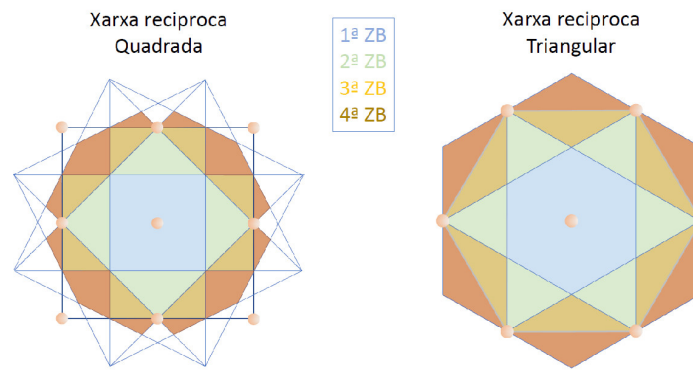


Figura 2.6. Xarxes recíproques quadrada i triangular. Es mostren els plans de Bragg que donen lloc a les quatre primeres zones de Brillouin, que són ombrejades en diferents colors.

2.1.3. Zona de Brillouin

La zona de Brillouin és un element important en la física de l'estat sòlid, ja que juga un paper fonamental per a la comprensió de les propietats òptiques, electròniques i vibracionals dels sòlids. Es coneix com a **primera zona de Brillouin** la regió de l'espai recíproc més pròxima a un punt donat de la xarxa recíproca. És a dir, és l'equivalent, en l'espai recíproc, de la cel·la unitat primitiva de Wigner-Seitz que hem definit en l'espai directe (apartat 1.2.2.). Seguint el mateix procediment que el descrit en l'apartat 1.1.2 per a la cel·la de Wigner-Seitz, usarem plans bisectors entre dos punts de la xarxa recíproca per a construir la zona de Brillouin. Aquests plans bisectors, que es coneixen com a **plans de Bragg**, es creuen i parcel·len l'espai recíproc definint zones de Brillouin diferents que es numeren en funció del nombre de plans de Bragg que cal travessar per a arribar-hi des del punt de la xarxa fixat com a origen. Per exemple, la segona zona de Brillouin és el conjunt de punts de l'espai recíproc comprès entre la primera zona de Brillouin i el següent encreuament amb els plans de Bragg. Successivament, la zona n de Brillouin és la regió de l'espai recíproc compresa entre la zona $n-1$ de Brillouin i el següent encreuament amb els plans de Bragg. Procedint d'aquesta manera, s'obté una partició de l'espai recíproc en el qual totes les zones de Brillouin, malgrat tenir formes diverses, posseeixen el mateix volum. La figura 2.6 mostra les zones de Brillouin que els encreuaments dels plans de Bragg generen en una xarxa quadrada i en una triangular. En la figura s'han identificat fins a les quatre primeres zones de Brillouin.³

³ En la web "Wolfram Demonstrations project" podeu trobar un applet per a visualitzar les diferents zones de Brillouin en xarxes bidimensionals: <https://demonstrations.wolfram.com/2DBrillouinZones/>

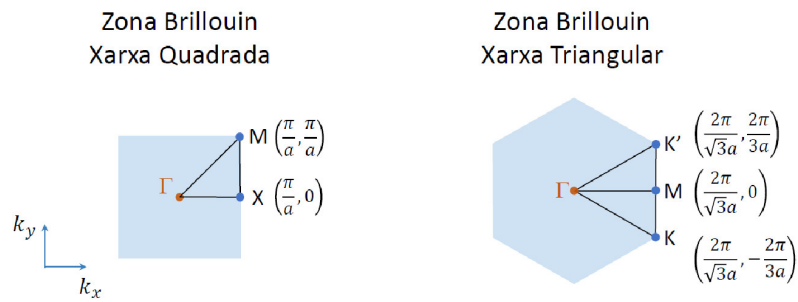


Figura 2.7. Primera zona de Brillouin d'una xarxa quadrada i d'una xarxa triangular. En la figura, s'identifiquen tant l'origen de la zona de Brillouin (punt de simetria Γ) i com els punts de simetria situats sobre els plans de Bragg i les seues coordenades.

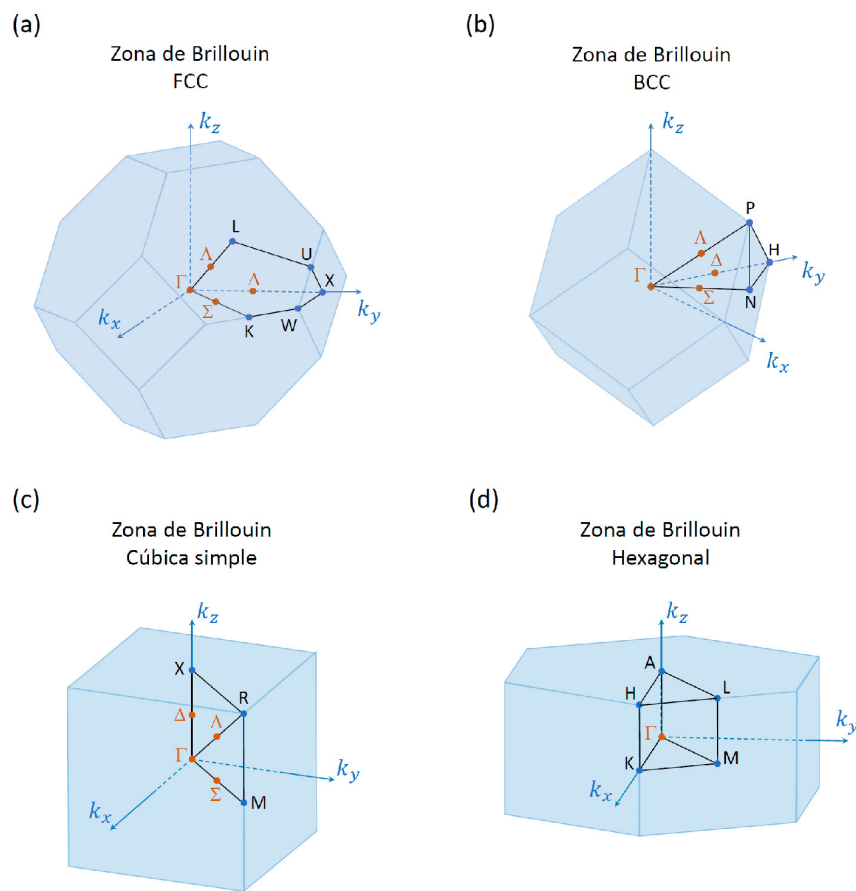


Figura 2.8. Zones de Brillouin de les xarxes (a) cúbica FCC, (b) cúbica BCC, (c) cúbica simple i (d) hexagonal. En les figures s'indiquen els punts d'alta simetria.

La figura 2.8a mostra la zona de Brillouin d'una xarxa (directa) FCC. Fixeu-vos que, com que la xarxa recíproca d'una xarxa directa FCC és una xarxa BCC, la zona de Brillouin d'una xarxa FCC té la mateixa forma d'un octaedre truncat que té la cel·la de Wigner-Seitz d'una xarxa BCC (figura 1.4c). Procedint de manera anàloga, la zona de Brillouin

d'una xarxa BCC es mostra en la figura 2.8b. Per completesa, mostrem en la figura 2.8d la zona de Brillouin d'una xarxa hexagonal.

Centrem-nos en la primera zona de Brillouin, com les que es mostren en la figura 2.7 i 2.8 per a alguns cristalls bidimensionals i tridimensionals, respectivament. En la zona de Brillouin se solen denotar les direccions i punts d'alta simetria per lletres, de manera que els punts de simetria situats sobre els plans de Bragg s'indiquen en lletres romanes majúscules, mentre que els punts de simetria situats a l'interior de les zones de Brillouin s'etiqueten per lletres gregues majúscules. Per conveni, al centre de la zona de Brillouin se'l denomina punt Γ . Més enllà d'aquestes consideracions generals, la nomenclatura usada per a identificar els diferents punts de simetria depèn del tipus concret de zona de Brillouin, com es pot veure també en les zones de Brillouin de les xarxes tridimensionals identificades en la figura 2.8 i descrites en la taula 2.1.

FCC	BCC	Cúbica simple	Hexagonal
$\Gamma = (0,0,0)$	$\Gamma = (0,0,0)$	$\Gamma = (0,0,0)$	$\Gamma = (0,0,0)$
$X = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$	$N = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$	$R = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$	$A = \frac{\pi}{c}(0,0,1)$
$L = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$	$P = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$	$X = \frac{\pi}{a}(0,0,1)$	$K = \frac{4\pi}{3a}(1,0,0)$
$W = \frac{\pi}{a}(1,2,0)$	$H = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$	$M = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$	$H = \left(\frac{4\pi}{3a}, 0, \frac{\pi}{c}\right)$
$U = \frac{\pi}{2a}(1,4,1)$			$M = \frac{\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$
$K = \frac{3\pi}{2a}(1,1,0)$			$L = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{c}\right)$

Taula 2.1. Coordenades (k_x, k_y, k_z) dels punts d'alta simetria de les zones de Brillouin mostrades en la figura 2.8. Les coordenades donades en la taula corresponen a les dels punts seleccionats en la figura 2.8, per a cada zona de Brillouin de la figura.

Considerem la zona de Brillouin de la xarxa triangular (figura 2c), que té forma hexagonal. Noteu que aquesta zona de Brillouin posseeix dos punts, el K i el K', que semblen equivalents, però que en realitat no ho són. En la resta de cel·les mostrades en les figures 2.7 i 2.8, no es dona aquesta situació. Els punts K i K' no són formalment equivalents perquè no és possible connectar tots dos punts de la zona de Brillouin per un vector \vec{G} de la xarxa recíproca. Aquest fet té especial rellevància per als processos de dispersió electrònica en, per exemple, el grafè, ja que prohibeixen la retrodispersió per vectors de la xarxa recíproca entre els punts K i K' (fixeu-vos que dos vèrtexs oposats

de la zona de Brillouin hexagonal no són equivalents). Entre tots dos punts, per tant, només és permesa la dispersió d'electrons per impureses de curt abast.

2.2. Direccions i plans cristal·lins: índexs de Miller

Per la mateixa naturalesa ordenada de les xarxes de Bravais, és important identificar les **direccions cristal·lins**, ja que les propietats dels cristalls poden dependre de la direcció del cristall que considerem. Per altra banda, veurem en aquest apartat que, per la simetria de translació, és possible descriure el cristall com a famílies de **plans cristal·lins** equivalents i equiespaiats. Aquesta descripció serà de gran utilitat per a comprendre el fenomen de la difracció de raigs X en una estructura cristal·lina i la seua interpretació.

No obstant això, la definició de les direccions i els plans cristal·lins no es pot dur a terme de manera independent de l'espai recíproc. De fet, hem vist en l'apartat anterior que els vectors base primitius de la xarxa recíproca queden totalment definits quan es fa una elecció de la base de vectors primitius de la xarxa directa i, per exemple, si efectuem una rotació d'una xarxa directa (i la seua base) respecte a un eix, la xarxa recíproca (i la seua base) també ho fa.

A continuació, introduïrem la notació que s'usa habitualment per a definir direccions en un cristall i en el següent apartat aprofundirem en la relació que hi ha entre el que anomenarem plans cristal·lins i la xarxa recíproca.

2.2.1. Direccions cristal·lins

Per a identificar **direccions cristal·lins** en una xarxa directa s'usa el vector director de menor grandària amb components u , v i w enters i expressat en una base unitat primitiva de l'espai directe ($u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$). Una direcció particular s'expressa en la forma $[uvw]$, entre claudàtors i sense comes. D'altra banda, el conjunt de direccions cristal·lins equivalents es denota com a $\langle uvw \rangle$. Si algun dels coeficients fora negatiu el signe s'especificaria amb una barra sobre el coeficient (o coeficients) negatiu (per exemple, $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$).

La figura 2.9 mostra algunes de les direccions equivalents $\langle 110 \rangle$ en una xarxa cúbica. A més d'aquestes, la direcció equivalent $\langle 110 \rangle$ engloba les direccions $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$ i $[01\bar{1}]$. Fixeu-vos que, com a norma general, el conjunt de direccions equivalents $\langle uvw \rangle$ és format per les direccions $[uvw]$ definides per les permutacions entre els índexs u, v , i w . En particular, en l'exemple de la figura 2.9, la

direcció equivalent $\langle 110 \rangle$ és constituïda per totes les permutacions dels índexs 1,1,0; els índexs -1,-1,0; i els índexs -1,1,0.

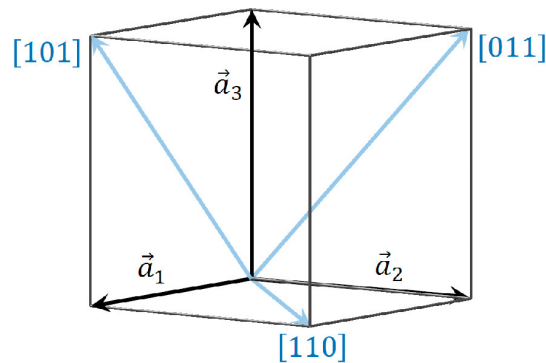


Figura 2.9. Il·lustració de les direccions [101], [110] i [011] en una xarxa cúbica.

2.2.2. Plans cristal·lins

Una possible descripció geomètrica de la xarxa de Bravais com un conjunt de plans és, de fet, recollida en la mateixa construcció de la xarxa recíproca. Si ens hi fixem, l'equació 2.3, $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ podem veure que descriu una ona plana que es propaga en la direcció del vector \vec{G} amb longitud d'ona $\frac{2\pi}{\|\vec{G}\|}$.

Desenvolupem aquesta descripció. Considerem el conjunt de punts de la xarxa directa que satisfan l'equació 2.3 per a un cert vector de la xarxa recíproca \vec{G} i un valor donat del paràmetre m . Per a dos d'aquests punts, \vec{R} i \vec{R}_0 , es compleix que:

$$\begin{aligned}\vec{G} \cdot \vec{R} &= 2m\pi \\ \vec{G} \cdot \vec{R}_0 &= 2m\pi\end{aligned}\quad (2.7)$$

Que ens permet escriure:

$$\vec{G} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0) = 0 \quad (2.8)$$

Geomètricament, el conjunt de punts de la xarxa directa \vec{R} que satisfan l'equació 2.8 determinen un **pla cristal·lí** de l'espai directe que passa pel punt \vec{R}_0 i que té el vector \vec{G} com a vector normal al pla (figura 2.10). Aquest pla és caracteritzat pel vector \vec{G} i el paràmetre m . Considerem tots els punts de la xarxa directa que pertanyen a aquest pla. Si els desplaçem tots un vector qualsevol de la xarxa directa \vec{A} , trobem que el compliment de les equacions 2.7 i 2.8 implica també que:

$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot (\vec{R} + \vec{A}) &= 2m\pi + 2s\pi = 2(m + s)\pi = 2m'\pi \\ \vec{G} \cdot (\vec{R}_0 + \vec{A}) &= 2m\pi + 2s\pi = 2(m + s)\pi = 2m'\pi \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\vec{G} \cdot ([\vec{R} + \vec{A}] - [\vec{R}_0 + \vec{A}]) = \vec{G} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0) = 0 \quad (2.10)$$

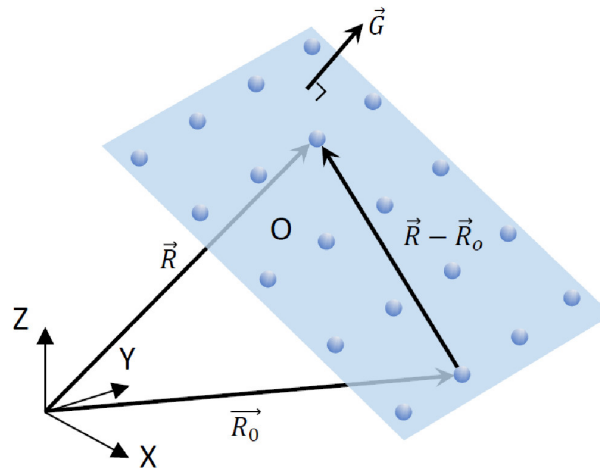


Figura 2.10. Il·lustració d'un pla cristal·lí definit per un vector de la xarxa recíproca \vec{G} que és normal al pla cristal·lí.

On s és nombre enter (recordeu que \vec{A} és un vector de la xarxa directa). Si repetim aquest procés per a tots els vectors \vec{A} . Trobem que el pla que hem considerat en l'equació 2.8 dona lloc al que anomenarem **família de plans cristal·lins**, on cada pla passa per un punt de la xarxa $\vec{R}_0 + \vec{A}$. Per tant, una **família de plans cristal·lins** és un conjunt infinit de plans cristal·lins paral·lels i equiespaiats una distància d_{hkl} ⁴ (figura 2.11^a), que, tots junts, passen per tots els punts de la xarxa directa (figura 2.11^b). Fixeu-vos que: (i) tots els plans d'una mateixa família de plans cristal·lins posseeixen la mateixa densitat de punts de la xarxa, (ii) que el vector \vec{G} de la xarxa recíproca és normal a tots els plans que componen aquesta família i (iii) cada pla d'una família correspon a un valor donat del paràmetre m (equacions 2.7 i 2.9). Per descomptat, un altre vector \vec{G}' de l'espai recíproc, que no siga paral·lel a \vec{G} , definiria una altra família de plans cristal·lins que contindria altra vegada tots els punts de la xarxa directa.

4 Els subíndexs h, k, l fan referència als índexs de Miller, que definirem en el següent apartat.

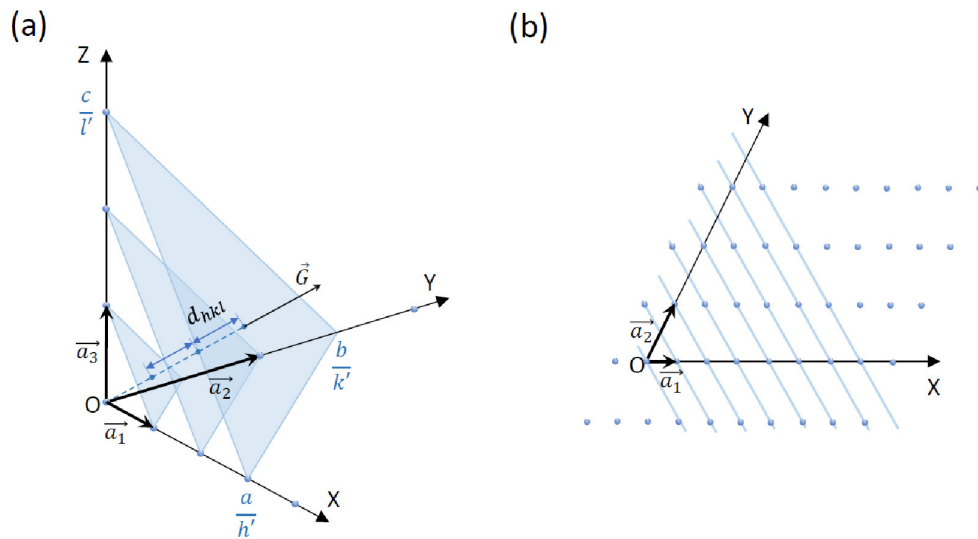


Figura 2.11. (a) Il·lustració d'una família de plans en una xarxa de Bravais definida pels vectors \vec{a}_1 . Els plans són equiespaiats una distància d_{hkl} , amb el vector \vec{G} normal a tots els plans. Els plans tallen els eixos definits pels vectors \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 en uns punts (no necessàriament de la xarxa) que anomenarem $\frac{a}{h'}$, $\frac{b}{k'}$ i $\frac{c}{l'}$, respectivament. (b) Secció en el pla XY de la família de plans mostrada en (a), il·lustrant que tots els punts de la xarxa directa s'engloben dins d'un únic pla de la família.

Com ja hem mencionat abans, l'equació 2.3, $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$, es pot visualitzar com una ona plana amb longitud d'ona $\frac{2\pi}{\|\vec{G}\|}$. En el context d'una família de plans cristal·lins, el concepte "longitud d'ona" equival a la distància interplanar, de manera que:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} \quad (2.11)$$

No obstant això, en aquest punt cal aclarir un aspecte relatiu al vector \vec{G} que s'ha d'emprar per a calcular correctament la distància interplanar utilitzant l'equació 2.11. En principi, qualsevol vector de la xarxa recíproca de la forma $p\vec{G}$ (amb p nombre enter) pot ser usat per a caracteritzar una família determinada de plans cristal·lins. Amb aquesta premissa, les equacions 2.7 es reescriurien:

$$\begin{aligned} p\vec{G} \cdot \vec{R} &= 2m'\pi \\ p\vec{G} \cdot \vec{R}_0 &= 2m'\pi \end{aligned} \quad (2.12)$$

que ens porta a la mateixa equació 2.8 i, per tant, a la mateixa família de plans cristal·lins. No obstant això, és important notar que el paràmetre m de l'equació 2.7 i el paràmetre m' de l'equació 2.12 no són els mateixos. De fet, $m' = pm$ i, en conseqüència,

el pla m -èsim de la família definida pel vector \vec{G} correspondria al pla pm -èsim definit pel vector $p\vec{G}$ (figura 2.12). En definitiva, en usar el vector $p\vec{G}$ en lloc del vector \vec{G} s'introduirien nous plans que no serien plans cristal·lins, perquè no contenen punts de la xarxa de Bravais, però que implicaria (equació 2.11) una distància interplanar fictícia, reduïda en un factor $1/p$. Per tant, a l'hora de calcular correctament la distància interplanar d_{hkl} en una família de plans cristal·lins mitjançant l'equació 2.11, cal emprar el vector de la xarxa recíproca \vec{G}_{min} de menor mòdul que siga paral·lel a \vec{G} . Procedint d'aquesta manera, evitem considerar plans que no siguin cristal·lins. És a dir, que per a ser més precisos hauríem de reescriure l'equació 2.11 com a:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}_{min}\|} \tag{2.13}$$

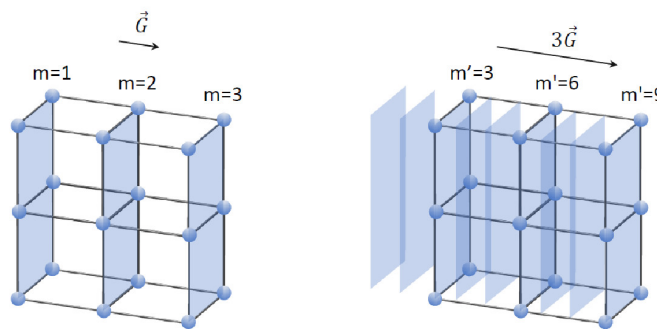


Figura 2.12. il·lustració de la necessitat d'utilitzar el vector \vec{G} de menor mòdul per a poder determinar correctament la distància interplanar en una família de plans cristal·lins. En l'exemple de la figura, $p = 3$ (equació 2.11).

2.2.3. Índexs de Miller

Els fets que hem descrit en l'apartat anterior estableixen les bases del criteri que s'usa habitualment per a identificar les famílies de plans cristal·lins en una xarxa de Bravais. Considerem una família de plans cristal·lins caracteritzats, com acabem de descriure, pel vector \vec{G} de l'espai recíproc que és normal als plans cristal·lins i, al mateix temps, de menor grandària. Si les components d'aquest vector \vec{G} en la base de vectors de l'espai recíproc \vec{b}_i és $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ (equació 2.4), direm que la família de plans cristal·lins és caracteritzada pels coeficients h, k, l , que es coneixen com a **índexs de Miller**. Una família de plans cristal·lins en particular s'expressa en la forma (hkl) , entre parèntesis i sense comes, mentre que les famílies de plans cristal·lins equivalents s'expressa en la forma $\{hkl\}$.

Una manera pràctica de calcular els índexs de Miller d'una família de plans cristal·lins consisteix a determinar els punts de tall d'un dels plans cristal·lins amb els eixos definits pels vectors \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 (figura 2.11a). Si expressem aquests punts com a a/h' , b/k' i c/l' , respectivament, els **índexs de Miller** seran els nombres enters més menuts h, k, l que mantinguen la proporció $h':k':l' = h:k:l$. Per exemple, els plans de la figura 2.11a tallen els eixos en $h':k':l' = \frac{1}{3}:\frac{2}{3}:\frac{1}{3}$. Per tant, es tracta de la família (121).

Una vegada coneguem els índexs de Miller d'una família de plans donada, podem calcular la distància interplanar d_{hkl} per a les diferents xarxes de Bravais d'una manera senzilla (taula 2.2).

Cúbica simple	$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
Cúbica FCC	$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{a} \sqrt{\quad}$
Cúbica BCC	$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{a} \sqrt{\quad}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$
Tetragonal simple	$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$
Ortoròmbica simple	$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$

Taula 2.2. Distància interplanar, en funció dels índexs de Miller, per a algunes xarxes de Bravais.

Igual que vam esmentar en l'apartat 2.2.1 per a les direccions cristal·lines, la notació que acabem de descriure per a identificar les famílies de plans cristal·lins és la usual per a totes les xarxes de Bravais excepte l'hexagonal. En aquesta xarxa, se sol considerar un quart índex ($s = -(h + k)$), que en realitat és redundant, de manera que les famílies de plans cristal·lins s'identifiquen com a (hk sl) o {hk sl } si es tracta de famílies equivalents.

Voldríem emfatitzar que el vector $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ és sempre un vector de l'espai recíproc que és perpendicular a la família de plans cristal·lins (**hkl**) (figura 2.11). Podríem estar temptats de pensar que una eventual direcció cristal·lina [**hkl**] (és a dir, un vector de la xarxa real construït com a $h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$) també seria perpendicular a la família

de plans cristal·lins (**hkl**). No obstant això, **la direcció cristal·lina [hkl] no és, en general, perpendicular a aquesta família de plans**. Això és pel fet que el vector \vec{G} s'expressa en la base de vectors \vec{b}_i de l'espai recíproc, mentre que la direcció [hkl] s'expressa en la base \vec{a}_i de la xarxa directa. Únicament el vector $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ i el vector $h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$ són paral·lels en una xarxa cúbica. Per tant, si dibuixem, per exemple, la direcció [121] en la xarxa de Bravais mostrada en la figura 2.11, que no és cúbica, podem veure que no és perpendicular a la família de plans cristal·lins (121).

Els conceptes que hem desenvolupat en les seccions precedents d'aquest tema han implicat, en tot moment, l'ús de vectors base primitius, tant en l'espai directe (\vec{a}_i) com en l'espai recíproc (\vec{b}_i). En les xarxes de Bravais del sistema cristal·lí cúbic, és molt freqüent utilitzar la cel·la convencional cúbica, a pesar que aquesta cel·la no és primitiva per a les xarxes FCC i BCC. La cel·la recíproca d'una cel·la cúbica convencional de paràmetre de xarxa a és una altra cel·la cúbica de paràmetre de xarxa $\frac{2\pi}{a}$ amb vectors base primitius $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i}$, $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{j}$ i $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\vec{k}$. No obstant això, aquests vectors base no són primitius per a les xarxes FCC i BCC. En conseqüència, no tots els índexs de Miller de la xarxa cúbica simple tindran el seu corresponent vector recíproc en les xarxes FCC i BCC i, quan això ocorre, no definiran una família de plans cristal·lins.

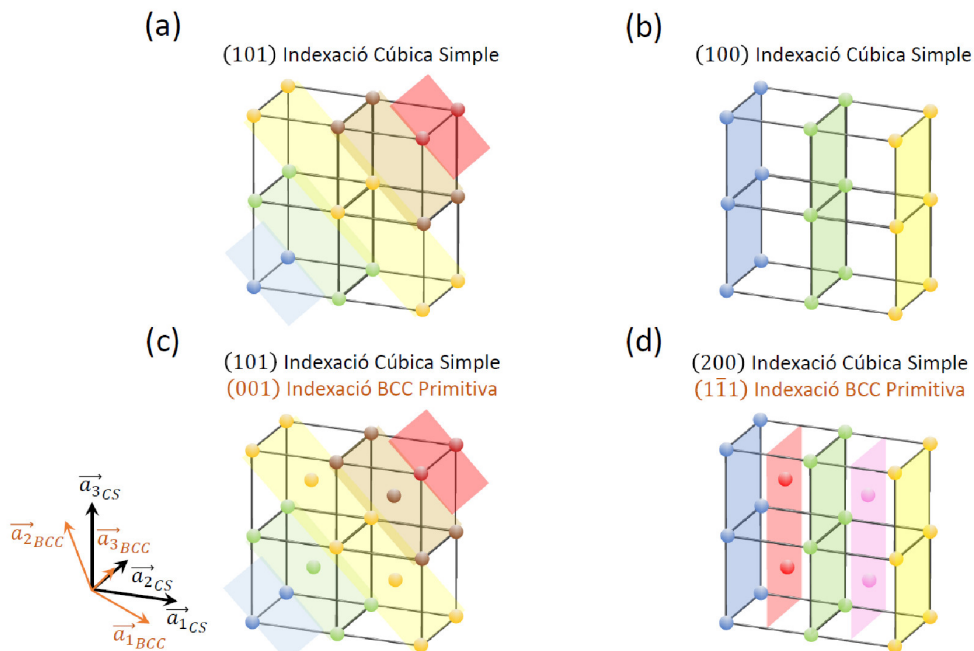


Figura 2.13. (a)-(b) Famílies de plans (101) i (100) en una xarxa cúbica simple. (c)-(d) Famílies de plans cristal·lins en la xarxa BCC que deriven de les famílies de plans considerades en (a) i (b), respectivament. En tots dos casos, s'identifiquen les famílies de plans tant en la indexació definida pels vectors primitius de la cel·la cúbica simple (\vec{a}_{iCS}) com en la indexació definida pels vectors primitius de la cel·la BCC (\vec{a}_{iBCC}).

Per a il·lustrar aquest fet considerem, per exemple, les famílies de plans cristal·lins (101) i (100) d'una xarxa de cúbica simple (figura 2.13a i 2.13b). Utilitzant la indexació de plans definida pels vectors primitius de la cel·la cúbica simple, es pot veure que la família de plans (101) és també una família de plans cristal·lins en una xarxa BCC (figura 2.13c). No obstant això, la família de plans (100) no és una família de plans cristal·lins de la xarxa BCC, ja que no comprèn tots els punts de la xarxa BCC (figura 2.13d). Per a poder representar aquest conjunt de plans com una família de plans cristal·lins de la xarxa BCC, mantenint la indexació de la xarxa cúbica simple, la distància interplanar hauria de reduir-se a la meitat, donant lloc a la família de plans cristal·lins (200). En qualsevol cas, les famílies de plans cristal·lins que hem considerat en les figures 2.13c i 2.13d es poden indexar també en funció de la base de vectors primitius de la xarxa BCC, que correspondrien a les famílies de plans cristal·lins (001) i $(\bar{1}\bar{1})$,⁵ respectivament. Noteu que la distància interplanar d'aquestes famílies de plans es pot obtenir (taula 2.2) usant tant la indexació de la xarxa cúbica simple com la de xarxa primitiva BCC, això sí, utilitzant els índexs de Miller corresponents en cada cas.

2.2.4. Direccions i plans cristal·lins en xarxes hexagonals

La notació que hem descrit en les seccions precedents per a identificar direccions i plans cristal·lins és la usual per a totes les xarxes de Bravais. No obstant això, és comú usar, alternativament, un tipus de notació per als cristalls del sistema hexagonal basat en quatre índexs en lloc de tres. Les raons que justifiquen aquest tracte diferenciador del sistema hexagonal es basen en la constatació dels següents fets. Considerem la cel·la hexagonal de la figura 2.14a definida pels vectors base primitius \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , i \vec{a}_3 indicats en la figura. Les figures 2.14b i 2.14c representen algunes direccions i plans cristal·lins de la xarxa de Bravais hexagonal indexats d'acord amb l'elecció de vectors primitius que es mostra en la figura 2.14a. Alternativament, a causa de la simetria d'ordre sis de la cel·la hexagonal, podem agafar una altra elecció senzilla de vectors base primitius, com la que es mostra en la figura 2.14d. Procedint com abans, en les figures 2.14e i 2.14f representem les mateixes direccions i plans cristal·lins que apareixen en les figures 2.14b i 2.14c, però utilitzant la indexació definida per aquesta nova l'elecció de vectors primitius. Si ens fixem en les direccions indexades en les figures 2.14b i 2.14e, podem veure que la direcció equivalent $\langle 100 \rangle$ (per exemple) no és formada, exclusivament, per les diferents permutacions dels índexs 1, 0, i 0, independentment de l'opció agafada de

⁵Recordeu que les famílies de plans es defineixen pel vector \vec{G} perpendicular a la família de plans. La xarxa recíproca de la xarxa BCC de l'exemple de la figura 2.13 és l'FCC, per tant, per a indexar les dues famílies de plans que es mostren les figures 2.13c i 2.13d, hem d'utilitzar la xarxa FCC, no la BCC.

vectors base primitius. Aquest fet origina que una direcció particular, com la [110], pertanga o no a la direcció equivalent $\langle 100 \rangle$ en funció de l'elecció de vectors base primitius que es faça. Pel que respecta a la indexació de les famílies de plans cristal·lins, es dona una situació semblant (figures 2.14c i 2.14f).

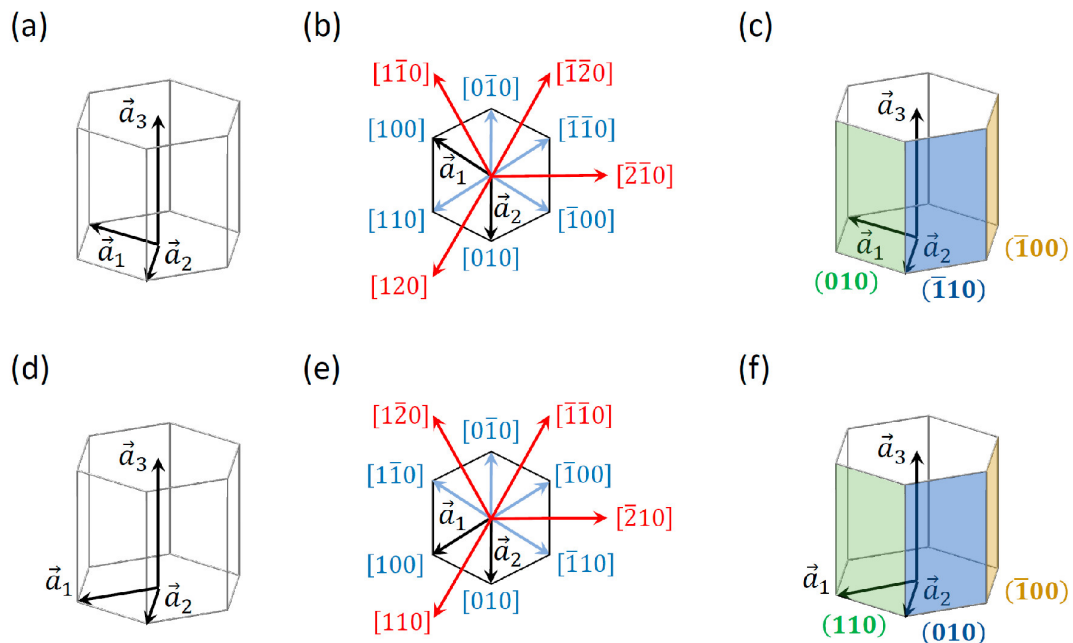


Figura 2.14. (a) Cel·la hexagonal amb l'elecció de vectors base primitiva que es mostra en la figura. (b) direccions cristal·lines equivalents $\langle 100 \rangle$ i algunes direccions $\langle 120 \rangle$ de la xarxa de Bravais hexagonal, indicades en blau i roig respectivament. La indexació d'aquestes direccions respon a l'elecció de vectors base primitiva que es mostra en (a). (c) Cel·la hexagonal en la qual s'han identificat alguns plans de les famílies de plans equivalents $\{100\}$. En (d), (e) i (f) representem la cel·la hexagonal amb una altra elecció que vectors base primitius, que donen lloc a una altra indexació de les direccions cristal·lines i de les famílies de plans equivalents que hem representat en (a), (b), i (c).

Per a evitar les confusions que aquesta situació pugui causar, se sol introduir un quart vector, ubicat en el pla basal, per a identificar direccions i famílies de plans cristal·lins en les xarxes de Bravais hexagonals. Aquest vector és definit pel vector $\vec{t} = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ (figura 2.15a). D'aquesta manera, una direcció que en la notació usual s'identifica per coeficients $[uvw]$ (o $\langle uvw \rangle$ si es tracta d'una direcció equivalent) i que correspon al vector $u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$, és descrita ara com a $[UVTW]$; és a dir, pel vector $U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 + T\vec{t} + W\vec{a}_3$. Aquests coeficients estan relacionats entre si per la relació:

$$u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 = U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 + T\vec{t} + W\vec{a}_3 = U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 - T(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + W\vec{a}_3$$

que implica:

$$\begin{aligned}u &= U - T \\v &= V - T \\w &= W\end{aligned}$$

Per a poder invertir aquestes relacions i expressar U, V, T , i W en funció de u, v i w , cal una condició addicional. Se sol afegir la relació $U + V + T = 0$, de manera que:

$$\begin{aligned}U &= \frac{1}{3}(2u - v) \\V &= \frac{1}{3}(2v - u) \\T &= \frac{-1}{3}(u + v) \\W &= w\end{aligned}$$

Per exemple, la direcció $[111]$ expressada en la base \vec{a}_1, \vec{a}_2 , i \vec{a}_3 es denotaria com a $\left[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}1\right]$ quan s'introdueix un quart vector, que correspon (expressat en la forma usual, amb els nombres enters més menuts possibles) a la direcció $[11\bar{2}3]$ (figura 2.15a).

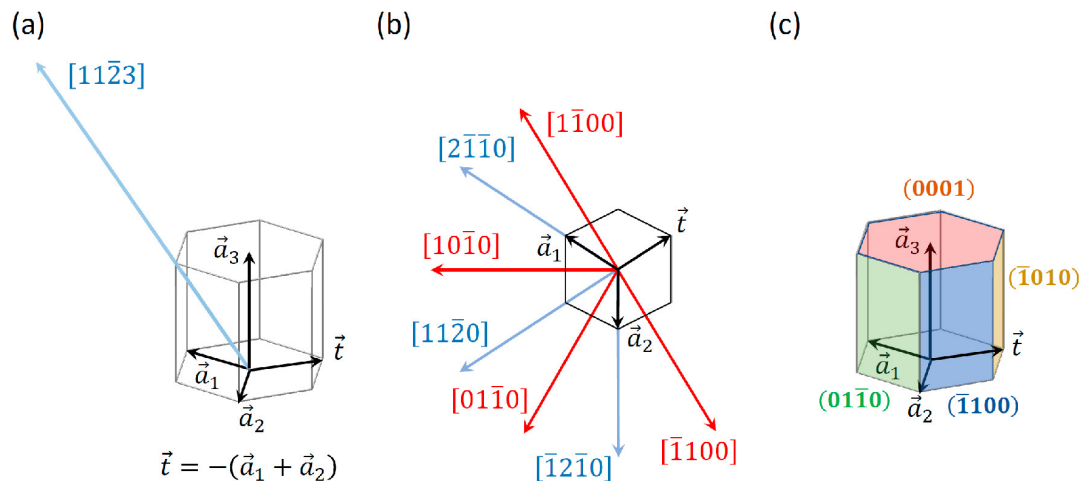


Figura 2.15. (a) Cel·la hexagonal on es mostra el sistema de quatre vectors, tres en el pla basal, que se sol considerar per a descriure direccions i plans cristal·lins en xarxes hexagonals. (b) Exemples de direccions cristal·lins equivalents $1\bar{1}00 > i 11\bar{2}0 >$. (c) Exemples de famílies de plans cristal·lins en una xarxa de Bravais hexagonal.

En la figura 2.15b es mostren les direccions que hem representat en les figures 2.14b i 2.14e expressades, ara, usant la notació que acabem de descriure i que evita els inconvenients anteriorment mencionats.

Pel que respecta a les famílies de plans cristal·lins, que en notació general s'expressen com a (hkl) , es denoten en les xarxes de Bravais hexagonals com a $(hksl)$, on $s =$

$-(h + k)$ (figura 2.15c). Fixeu-vos que el paràmetre s no participa en la determinació de la distància interplanar d'una família de plans cristal·lins (taula 2.2), encara que satisfà el criteri pràctic descrit en l'apartat 2.2.3 per a la determinació dels índexs de Miller a partir dels punts de tall dels plans amb els eixos.

2.3. Difracció en cristalls

Una de les tècniques més potents que hi ha per a estudiar l'estructura cristal·lina dels sòlids és la difracció, bé de raigs X o bé de neutrons. La tècnica de difracció d'electrons és també molt utilitzada encara que, depenent de l'energia cinètica dels electrons incidents, proporciona informació estructural exclusivament de la superfície dels sòlids (electrons de baixa energia) o també del seu volum (electrons d'alta energia). En tots els casos, el fenomen de la difracció exigeix que longitud d'ona de la radiació emprada (o la longitud d'ona de De Broglie, en el cas dels electrons i neutrons) siga d'uns pocs Å, és a dir, de l'ordre de la distància interatòmica (figura 2.16).

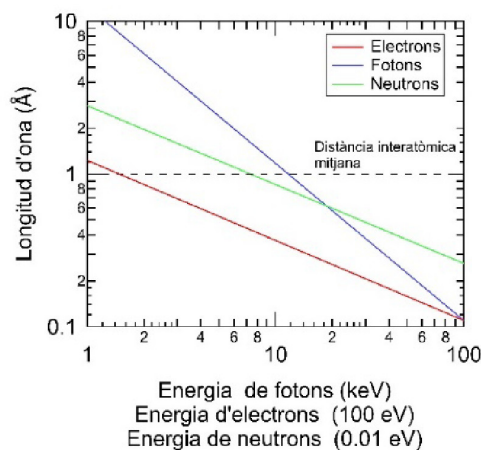


Figura 2.16. Longitud d'ona de De Broglie d'electrons, fotons i neutrons, en funció de la seua energia.

2.3.1. Difracció de raigs X

La figura 2.17 mostra un esquema d'una experiència de difracció de raigs X, on suposem una font puntual E que emet radiació sobre un cristall. A grans distàncies, podem assumir que la radiació incident en el punt P del cristall són ones planes d'amplitud A_0 , pulsació ω_0 i vector d'ones \vec{k}_0 , que es poden expressar com a:

$$A_P(\vec{r}, t) = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{S} + \vec{r}) - i\omega_0 t}$$

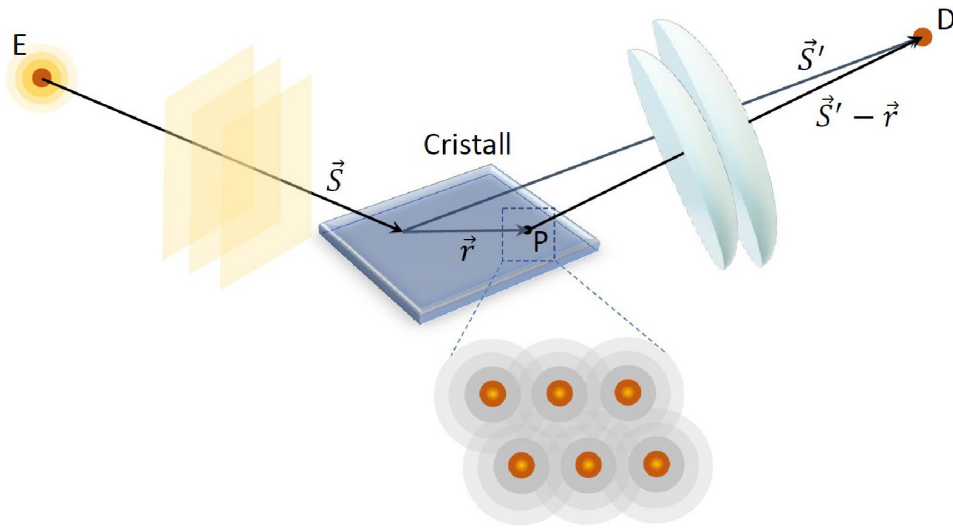


Figura 2.17. Il·lustració del fenomen de difracció en una mostra cristal·lina. L'emissor emet radiació que suposarem que es pot modelitzar per ones planes incidint sobre el cristall amb una direcció definida pel vector \vec{S} . La llum incident és dispersada pels electrons localitzats en els àtoms, donant lloc a l'ona esfèrica difractada que arriba al detector D.

D'aquesta manera, l'ona esfèrica difractada pel punt P i que es detectarà en D, $A_D(\vec{r}, t)$, es pot expressar com a:

$$A_D(\vec{r}, t) = A_P(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{S}' - \vec{r})}}{\|\vec{S}' - \vec{r}\|} = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{S} + \vec{r}) - i\omega_0 t} \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{S}' - \vec{r})}}{\|\vec{S}' - \vec{r}\|}$$

$$\approx \frac{A_0}{\|\vec{S}'\|} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{S} + \vec{k} \cdot \vec{S}')} e^{-i\omega_0 t} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}}$$

On $\rho(\vec{r})$ és la **densitat de centres de difracció** (densitat de càrrega electrònica, en el cas de la difracció de raigs X). En l'última igualtat de l'equació anterior hem suposat que el detector D és a grans distàncies del punt P.

L'ona difractada total en el punt de detecció, $A_D(t)$, s'obté integrant per a tot el cristall:

$$A_D(t) = \int_V A_D(\vec{r}, t) dV = \frac{A_0}{\|\vec{S}'\|} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{S} + \vec{k} \cdot \vec{S}')} e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV =$$

$$C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV, \text{ amb } C = \frac{A_0}{\|\vec{S}'\|} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{S} + \vec{k} \cdot \vec{S}')} . \quad (2.14)$$

Si la $\rho(\vec{r})$ és constant amb el temps, la dependència temporal de $A_D(t)$ és la mateixa que la de l'ona incident $A_P(\vec{r}, t)$, que és $e^{-i\omega_0 t}$. Aquesta condició és equivalent a afirmar

que l'energia es conserva durant el procés de difracció i que, per tant, $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}\|$. En aquests casos, es diu que la **dispersió és elàstica**.

En aquest tema, ens limitarem als processos de dispersió elàstica.⁶ Sota aquestes condicions, la intensitat de llum difractada en D es pot calcular com a:

$$I_D(\vec{K}) = A_D(t) \cdot A_D(t) = |C|^2 \left| \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dV \right|^2 \quad (2.15)$$

on $|C|^2$ és una constant que depèn de la configuració experimental i $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

La intensitat difractada, que depèn del vector de difracció \vec{K} , és proporcional al quadrat de la transformada de Fourier de la densitat de càrrega. Fixeu-vos que la intensitat de difracció només proporciona informació del valor absolut de la transformada de Fourier de la densitat de càrrega, però no tenim informació sobre la fase. La pèrdua de la informació sobre la fase impedeix calcular $\rho(\vec{r})$ mitjançant la transformada de Fourier inversa de $I_D(\vec{K})$. Per a constatar aquest fet, reescriurem l'equació 2.15 com a:

$$I_D(\vec{K}) \propto \left| \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dV \right|^2 = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dV * \int_V \rho(\vec{r}') e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'} dV'$$

Si en la segona integral fem un canvi de variable ($\vec{r}' \rightarrow \vec{r}' + \vec{r}$):

$$\begin{aligned} I_D(\vec{K}) &\propto \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dV * \int_V \rho(\vec{r}' + \vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}' + \vec{r})} dV' \\ &= \int_V e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'} dV' * \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}' + \vec{r}) dV = \int_V e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'} P(\vec{r}') dV' \end{aligned}$$

On la funció d'autocorrelació de la densitat de càrrega, $P(\vec{r}') = \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}' + \vec{r}) dV$, es coneix com la **funció de Patterson**. Per tant, veiem que, en realitat, la intensitat difractada és la transformada de Fourier de la funció de Patterson. Si ens fixem en la definició d'aquesta funció, podem veure que la major contribució a la integral ocorre quan \vec{r}' coincideix amb un vector que connecta dos àtoms del cristall. Aquesta contribució és encara major quan els àtoms connectats posseeixen una secció eficaç de dispersió de raigs X elevada. Per aquest fet, les distàncies interatòmiques en un cristall donat són variables que es poden determinar usant la tècnica de difracció de raigs X, encara que no la densitat de càrrega $\rho(\vec{r})$.

⁶ Tractarem la Dispersió inelàstica de Raigs X en l'apartat 3.7.1.

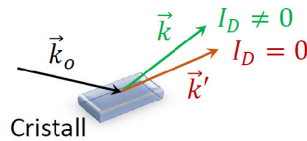
2.3.2. Condió de Laue

Si ara considerem que la funció $\rho(\vec{r})$ en un cristall és una funció periòdica, podem combinar l'equació 2.2, $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, amb l'equació 2.15, de manera que la intensitat de difracció es pot expressar com a:

$$\begin{aligned} I_D(\vec{K}) &= |C|^2 \left| \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \right|^2 = |C|^2 \left| \int_V \left\{ \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right\} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \right|^2 \\ &= |C|^2 \left| \sum_{\vec{G}} \int_V \rho_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}-\vec{K})\cdot\vec{r}} dV \right|^2 = |C|^2 \left| \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \int_V e^{i(\vec{G}-\vec{K})\cdot\vec{r}} dV \right|^2 \\ &= |C|^2 V^2 \left| \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \delta_{\vec{G}\vec{K}} \right|^2 \end{aligned}$$

On hem utilitzat que $\int_V e^{i(\vec{G}-\vec{K})\cdot\vec{r}} dV = V \delta_{\vec{G}\vec{K}}$, sent la funció δ la delta de Kronecker.

Difracció, en l'espai directe



Difracció, en l'espai recíproc

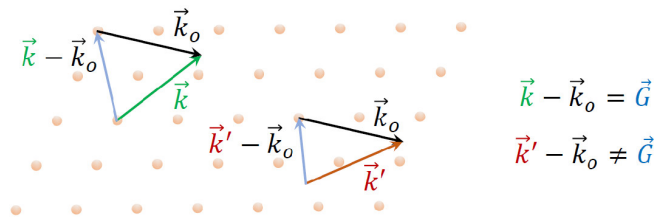


Figura 2.18. Il·lustració del conjunt discret i finit de direccions de l'espai directe definides per vectors d'ona \vec{k} en les quals es pot trobar un senyal de difracció I_D no nul. En l'espai recíproc, aquestes direccions són determinades per la condició de Laue, que estableix que la diferència entre els vectors d'ona de la radiació incident i difractada ha de coincidir amb un vector de la xarxa recíproca \vec{G} .

Aquest resultat ens permet concloure que la difracció de raigs X per cristalls dona lloc a feixos difractats d'intensitat no nul·la ($I_D(\vec{K}) \neq 0$) quan es compleix que:

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad , \quad (2.16)$$

és a dir, quan es compleix que la diferència entre el vector \vec{k} del feix difractat i el vector \vec{k}_0 del feix incident coincideix amb un vector de la xarxa recíproca \vec{G} (figura 2.18). Aquest requisit es coneix com a **condició de Laue** i és, en definitiva, una conseqüència de la simetria de translació de la xarxa de Bravais.

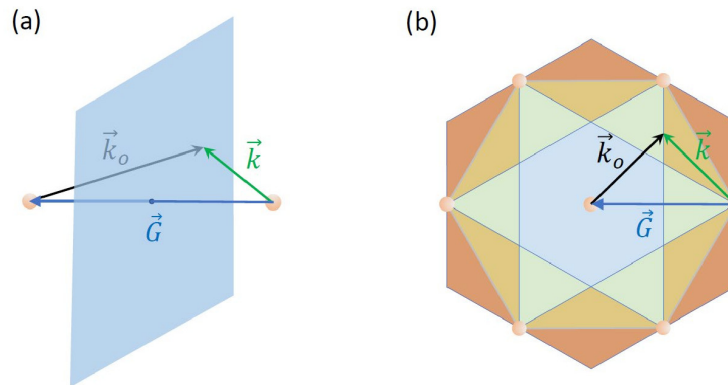


Figura 2.19. (a) Relació entre la condició de Laue i els plans de Bragg. (b) Relació entre la condició de Laue i els plans de Bragg en el cas particular d'una xarxa recíproca triangular.

Si reordenem els termes de l'equació 2.16 i elevem al quadrat l'equació:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} \Rightarrow \vec{k}_0 + \vec{G} = \vec{k} \Rightarrow \|\vec{k}_0\|^2 + \|\vec{G}\|^2 + 2\vec{k}_0 \cdot \vec{G} = \|\vec{k}\|^2$$

Si \vec{u}_G és el vector unitari $\vec{u}_G = \frac{\vec{G}}{\|\vec{G}\|}$, i tenim en compte que $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}\|$, l'equació anterior implica que:

$$\frac{\|\vec{G}\|}{2} = -\vec{k}_0 \cdot \vec{u}_G \tag{2.17}$$

L'equació 2.17 indica que el vector \vec{k}_0 (i en conseqüència, també el vector \vec{k}) defineixen punts de l'espai de vectors d'ona K^3 que corresponen al pla bisectriu del vector \vec{G} de l'espai recíproc, és a dir, tots els vectors \vec{k}_0 i \vec{k} consistents amb la **condició de Bragg** apunten a un **pla de Bragg** (figura 2.19).

2.3.3. Esfera d'Ewald

La condició de Laue (equació 2.16) permet establir un procediment útil per a determinar les direccions en les quals cal esperar pics de difracció. Aquest procediment es basa en la construcció del que es coneix com a **esfera d'Ewald**, que descriurem a continuació. Suposem una xarxa recíproca com la que es mostra en la figura 2.20a. Suposem conegudes la longitud d'ona de la radiació de la font de raigs X (λ_0), la qual cosa ens

donada el mòdul de vector d'ones de la radiació incident ($\|\vec{k}_0\| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$), i la direcció d'incidència dels raigs X sobre la mostra. Amb aquestes variables, calculem el vector d'ones de la radiació incident \vec{k}_0 i l'apliquem en un punt qualsevol de la xarxa recíproca (recordeu que tots els punts de la xarxa són equivalents) tal com s'observa en la figura 2.20a. A continuació, tracem una esfera de radi $\|\vec{k}_0\|$ i centrada en el vèrtex del vector \vec{k}_0 (figura 2.20b). Els punts de l'espai recíproc tallats per la superfície d'aquesta esfera permeten determinar els vectors \vec{k} per als quals cal esperar pics de difracció no nul·la (figura 2.20c). En l'exemple de la figura 2.20c, cal esperar senyal de difracció en les direccions definides pels dos vectors anomenats \vec{k} , mentre que, en la direcció del vector \vec{k}' , per exemple, no cal esperar-ne cap (figura 2.20d).

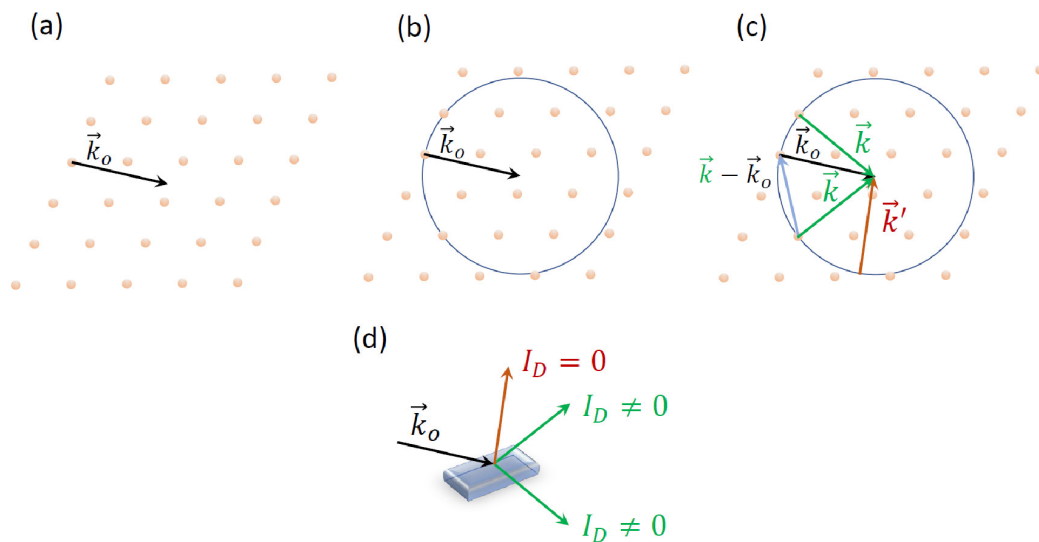


Figura 2.20. (a)-(c) Construcció de l'esfera d'Ewald per a una xarxa recíproca donada i una experiència de difracció usant raigs X que incideixen sobre la mostra amb un vector d'ones \vec{k}_0 . Cal esperar senyal de difracció per a les direccions determinades pels dos vectors \vec{k} indicats en la figura, però no en la direcció determinada pel vector \vec{k}' . (d) Representació de la situació experimental que correspondria al cas descrit per l'esfera d'Ewald de la figura (c).

La construcció de l'esfera d'Ewald permet dissenyar experiments en què es pot canviar de manera controlada les direccions en les quals observarem senyal de difracció com, per exemple, girant la mostra al voltant d'un eix (figura 2.21).

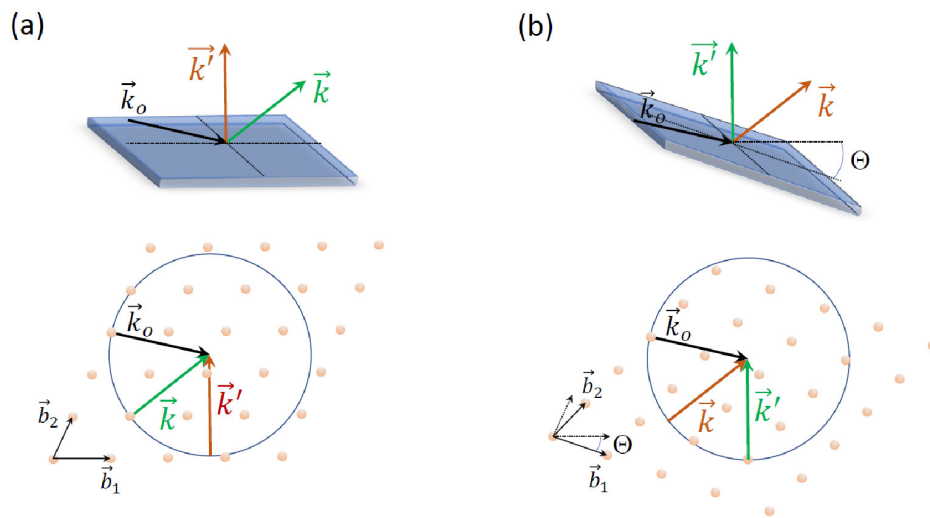


Figura 2.21. (a)-(b) Il·lustració d'una experiència de difracció en la qual girem la mostra un angle Θ al voltant d'un eix coplanari a la mostra. Noteu que l'espai recíproc (il·lustracions en la part inferior de la figura) també gira un angle Θ , mantenint fix un punt de la xarxa (on és aplicat el vector \vec{k}_0). Les direccions en les quals es poden observar pics de difracció depenen del valor de l'angle Θ . Fixeu-vos que tots els punts de la xarxa recíproca que disten de l'origen de l'espai K^3 un valor inferior o igual a $2\|\vec{k}_0\|$ tallaran l'esfera d'Ewald per a un valor donat de l'angle Θ .

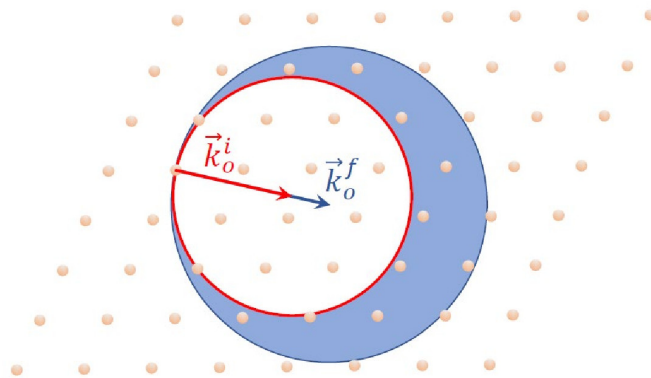


Figura 2.22. Il·lustració de l'ús de l'esfera d'Ewald per a agranar una secció de l'espai recíproc en una experiència de difracció en la qual es varia l'energia de la radiació incident.

Un altre tipus d'experiment consisteix en la realització d'una experiència de difracció de raigs X en la qual es manté l'orientació relativa entre l'emissor, la mostra i el detector i es varia, únicament, l'energia de la radiació incident. Suposem (figura 2.22) que la font de raigs X emet de manera contínua en un rang d'energies comprès entre $E^i = \hbar c \|\vec{k}_0^i\|$

i $E^f = \hbar c \|\vec{k}_o^f\|$, on \hbar és la constant de Planck i c la velocitat de la llum. D'aquesta manera, s'agranaran tots els punts de la xarxa recíproca compresos entre les esferes d'Ewald de radis $\|\vec{k}_o^i\|$ i $\|\vec{k}_o^f\|$ (àrea ombrejada en la figura 2.22). Aquest tipus d'experiències es coneixen com a **mètode de Laue** i se solen usar per a orientar cristalls, no realment per a determinar estructures. Atès que es requereix un espectre continu de radiació, aquests experiments s'han de realitzar en instal·lacions sincrotró.

En general, com més informació tinguem sobre l'espai recíproc, amb més precisió podrem determinar els paràmetres de xarxa d'una estructura cristal·lina. En la figura 2.21 hem mostrat que, en girar un cristall un cert angle, l'esfera d'Ewald dona informació sobre punts diferents de l'espai recíproc. Per tant, si en una experiència de difracció poguérem estudiar totes les orientacions possibles d'un cristall, podríem estudiar una porció important de l'espai recíproc, en les tres direccions de l'espai, i en conseqüència determinar l'estructura cristal·lina dels sòlids en totes les seues dimensions. Per exemple, en el sistema cristal·lí més general, el sistema triclínic, necessitaríem almenys sis punts de la xarxa recíproca per a calcular tres paràmetres de xarxa i tres angles. Una manera d'estudiar estructura tridimensional d'un cristall sense que això supose un temps de mesura desmesurat és estudiar mostres cristal·lines que es passen per un morter per a convertir-les en pols (figura 2.23). D'aquesta manera, prepararem una mostra, formada per microcristalls, que presentarà, al mateix temps, totes les orientacions possibles respecte a la radiació incident. D'aquesta manera, ens assegurem que tots els punts de l'espai recíproc que disten de l'origen una distància menor que $2\|\vec{k}_o\|$ tallen l'esfera d'Ewald, sense necessitat d'anar girant la mostra. A més, tal com s'ha preparat la mostra en pols, el senyal de difracció que obtinguem (vegeu la configuració experimental de la figura 2.23) posseirà naturalment simetria azimuthal. Per això, si projectem el senyal de difracció en una pantalla obtindrem una sèrie d'anells concèntrics, cada un a un cert angle Θ respecte a la direcció d'incidència dels raigs X. Cada anell posseirà una certa intensitat, per la qual cosa un diagrama d'intensitat respecte a 2Θ (que es coneix com a difractograma) ens proporcionarà informació que, en principi, ens permetrà determinar tots els paràmetres de la xarxa cristal·lina. Aquest tipus d'estudi és útil per a determinar canvis subtils que es puguin donar en l'estructura d'un material davant determinades condicions ambientals, com per exemple, transicions de fase que es poden donar en materials sota pressió o temperatura (d'utilitat en geofísica o astrofísica dels cossos celestes, per exemple) o transicions electròniques que comporten associada un canvi estructural.

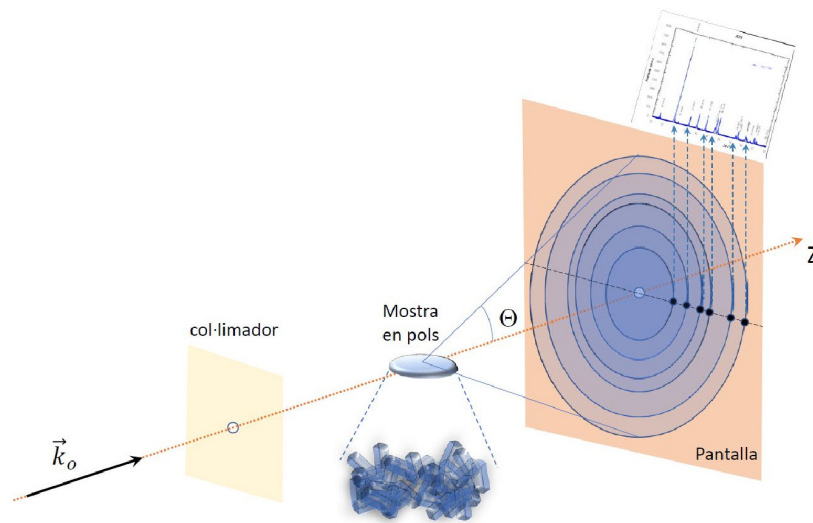


Figura 2.23. Il·lustració d'una experiència de difracció en una mostra en pols, compactada. La mostra és composta d'infinit de microcristalls adoptant qualsevol orientació possible respecte a la radiació incident. El senyal de difracció que s'obténdria, projectat en una pantalla, correspondria a una sèrie d'anells concèntrics d'intensitat variable. D'aquest mesurament podem extraure la variació de la intensitat de difracció en funció de l'angle polar Θ que defineix cada anell.

2.3.4. Condió de Bragg

Poc temps després de l'obtenció dels primers espectres de difracció de raigs X (en 1912), es van proposar dues interpretacions diferents de la tècnica de difracció. A part de la interpretació de Laue (apartat 2.3.2.), W. L. Bragg va proposar una interpretació del fenomen de la difracció basada en la reflexió dels raigs X per part d'una família de plans cristal·lins. La figura 2.24a resumeix la interpretació de Bragg. Suposem que una radiació de vector d'ones $\vec{k}_o = \|\vec{k}_o\|\vec{n}_o$ incideix amb angle d'incidència θ sobre una família de plans que posseeix una distància interplanar d_{hkl} . Seguint el raonament de Bragg, els raigs són reflectits en una direcció $\vec{k} = \|\vec{k}_o\|\vec{n}$, amb una diferència de camí entre ells que depèn directament de la distància interplanar d_{hkl} . Aquests raigs interferiran constructivament quan la diferència de camí entre els raigs reflectits per plans consecutius ($2d_{hkl}\sin\theta$) siga un múltiple natural (n) de la longitud d'ona λ_o :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda_o \quad (2.18)$$

L'equació 2.18 es coneix com a **condició de Bragg**.

En el mateix experiment que acabem de descriure, si es donara el cas que, a més, la condició de Bragg se satisfera per a una altra família de plans, que posseïra una altra distància interplanar d'_{hkl} i que subtendeix un altre angle θ' amb la radiació incident

(figura 2.24b), podríem observar pics de difracció emesos en diferents direccions, corresponents a la difracció de les dues famílies de plans considerades.

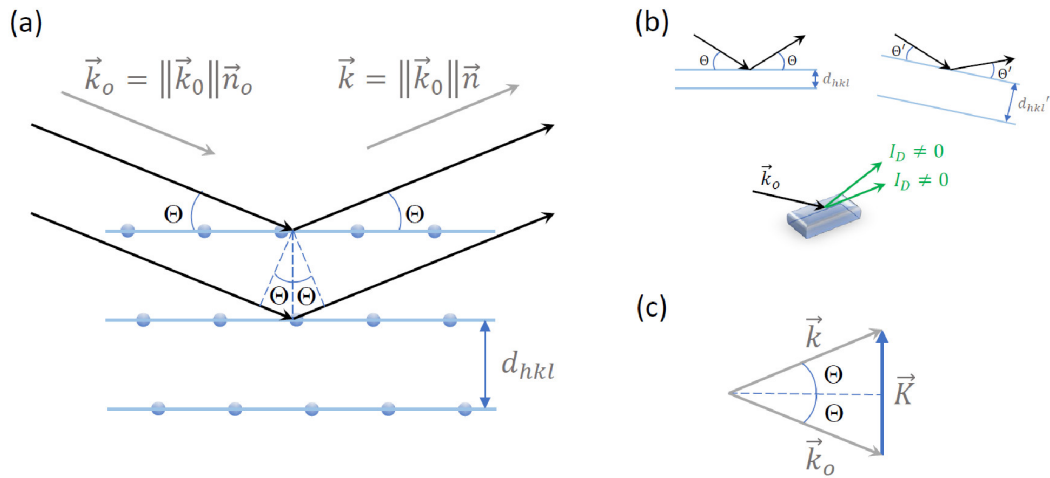


Figura 2.24. (a) Descripció de Bragg del fenomen físic de la difracció. (b) En la descripció de Bragg, els diferents pics de difracció es produeixen per la refracció del feix incident per part de famílies de plans cristal·lins diferents que satisfan, cada una pel seu costat, la condició de Bragg. (c) Il·lustració de la relació que hi ha entre el vector $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ i l'angle de difracció Θ .

Encara que les descripcions de Bragg i de Laue són formalment diferents, en realitat, són visions equivalents. Donada l'orientació relativa que mantenen els vectors \vec{k}_0 i \vec{k} en l'esquema de la figura 2.24a per a la descripció de Bragg, podem escriure que (figura 2.24c):

$$\|\vec{K}\| = \|\vec{k} - \vec{k}_0\| = 2\|\vec{k}_0\|\sin\theta = 2\frac{2\pi}{\lambda_0}\sin\theta$$

I, utilitzant les equacions 2.13 i 2.18, arribem a:

$$\|\vec{K}\| = n\frac{2\pi}{d_{hkl}} = n\|\vec{G}_{min}\|$$

Com que el vector \vec{K} , per construcció (figura 2.24), és perpendicular a la família de plans cristal·lins considerada en la figura 2.24a i, per tant, és paral·lel al vector \vec{G}_{min} que defineix la seua distància interplanar, podem concloure que:

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{G}_{min} = \vec{G} \quad (2.19)$$

I que reproduïx la condició de Laue recollida en l'equació 2.16.

Una de les configuracions experimentals més habituals que existeixen per a mesurar un difractograma de mostres en pols, la configuració de Bragg-Brentano (figura 2.25), pot ser descrita d'una manera ràpida i intuïtiva en el context de la interpretació de Bragg del

fenomen de la difracció. Suposem una mostra en pols compactada, que posseeix multitud de microcristalls orientats a l'atzar i la col·loquem en posició de mesurament formant un angle inicial Θ_i amb el detector i l'emissor (figura 2.25). Considerem una família de plans cristal·lins qualsevol. L'ús d'aquest tipus de mostres afavoreix que sempre puguem trobar microcristalls que tinguin aquesta família orientada horitzontalment, tal com es mostra en la figura 2.25. En el context del model de Bragg per al procés de la difracció, la realització d'un difractograma consisteix en la mesura de la intensitat de difracció variant l'angle Θ tant de l'emissor com del detector simultàniament, en passos $\Delta\Theta$ (configuració Θ - Θ , figura 2.25a). Alternativament, molts aparells realitzen un difractograma mantenint l'emissor fix. En aquest cas, durant l'adquisició del difractograma, la mostra es gira en passos $\Delta\Theta$ al mateix temps que es varia l'angle del detector en passos $2\Delta\Theta$ (configuració Θ - 2Θ o de Bragg-Brentano, figura 2.25b).

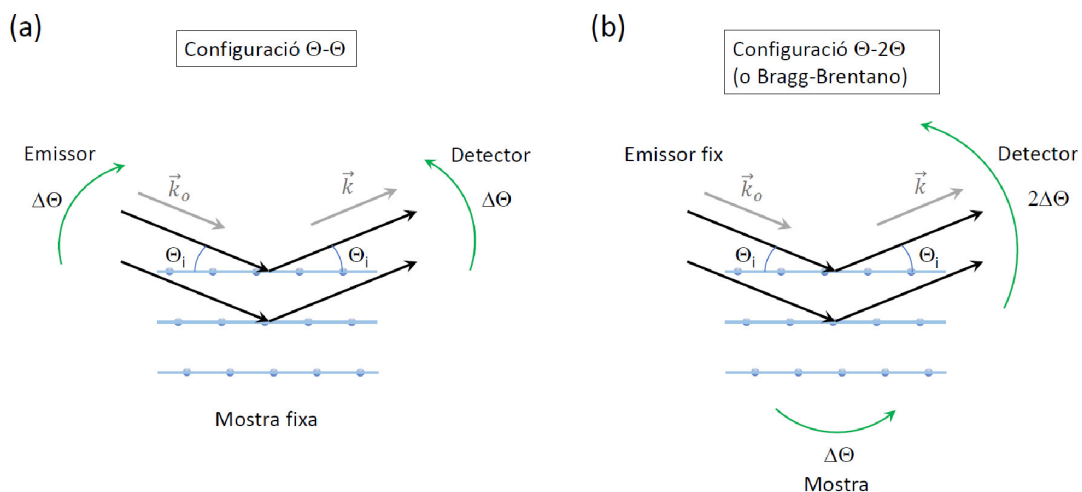


Figura 2.25. Configuració Θ - Θ i Θ - 2Θ per a la mesura d'un difractograma en una mostra en pols.

En aquest punt, voldríem incidir i explicar la notació que s'usa per a indexar els pics d'un difractograma. Per a il·lustrar aquesta discussió, ens servirem de la figura 2.26, que mostra un difractograma mesurat en un cristall de MoS_2 utilitzant la configuració Θ - Θ (figura 2.25a). La mostra de MoS_2 té els plans cristal·lins (001) orientats horitzontalment, com es mostren en la figura 2.25a, de manera que només esperàriem trobar la difracció corresponent a la família de plans cristal·lins (001). No obstant això, el difractograma experimental mostra pics que estan etiquetats amb índexs (hkl) corresponents a vectors \vec{G} relacionats amb la família de plans (001) però de mòdul major a $\vec{G} = (0,0,1)$. Aquests resultats ens fan preguntar: (i) Per què no apareix un pic que es pugui etiquetar com a

(001) però sí els múltiples parells?, i (ii) Per què apareixen pics de difracció etiquetats amb vectors \vec{G} que defineixen una mateixa família de plans però amb diferent mòdul?

La primera qüestió l'abordarem en l'apartat següent, on discutirem per què no s'observen certs pics de difracció que satisfan la condició de Bragg. Ara voldríem centrar-nos en la segona qüestió que ens hem plantejat.

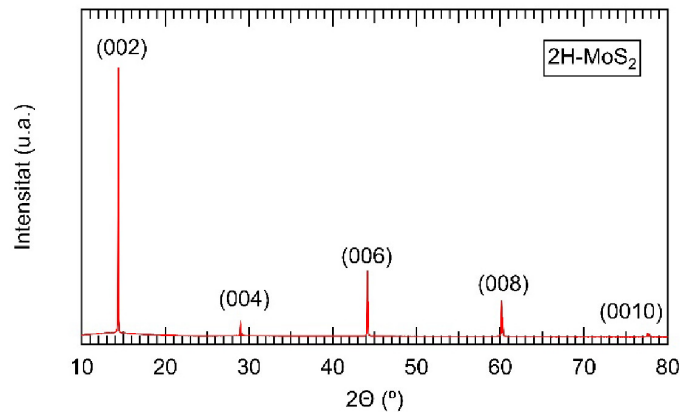


Figura 2.26. Difractograma mesurat per a una mostra monocristal·lina de MoS₂.

La condició de Bragg (equació 2.18) estableix que, en fer l'experiment descrit i il·lustrat en la figura 2.25a, estudiem la difracció d'una família de plans cristal·lins determinada (amb la seua distància interplanar d_{hkl} característica), usant una font de raigs X de longitud d'ona λ_o constant. Amb aquestes premisses, la condició de Bragg ens permet predir a quins angles θ esperariem trobar els pics de difracció d'ordre $n = 1,2,3, \dots$ corresponents a aquesta família de plans cristal·lins. Seguint aquesta seqüència, com més gran siga n major serà l'angle θ al qual podria observar-se el pic de difracció corresponent. Com discutirem en l'apartat següent, és possible que alguns pics de difracció no arriben a observar-se experimentalment, però, en qualsevol cas, els diferents pics que s'observen en el difractograma de la figura 2.26 corresponen a pics de difracció de diferent ordre de difracció n .

La raó per la qual s'etiqueten els pics de difracció al·ludint a diferents vectors de l'espai recíproc \vec{G} és la següent. Considerem la condició de Bragg (equació 2.18), que es pot expressar com a:

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin\theta = \lambda_o$$

Per tant (equació 2.13):

$$2 \frac{2\pi}{n \|\vec{G}_{min}\|} \sin\theta = 2 \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} \sin\theta = \lambda_o \quad (2.20)$$

És a dir, que podem classificar els pics de difracció d'ordre n que apareixen en un difractograma fent ús del vector \vec{G} paral·lel a \vec{G}_{min} que compleix que $\vec{G} = n\vec{G}_{min}$. Per tant, el pic (002) de la figura 2.26 correspon al pic de difracció d'ordre $n = 2$ de la família de plans (001).

2.3.5. Intensitats dels pics de difracció: extincions

En aquest apartat, voldríem recalcar les implicacions que posseeix el compliment de la condició de Laue en el procés de la dispersió elàstica en un cristall, incidint en el paper del motiu.

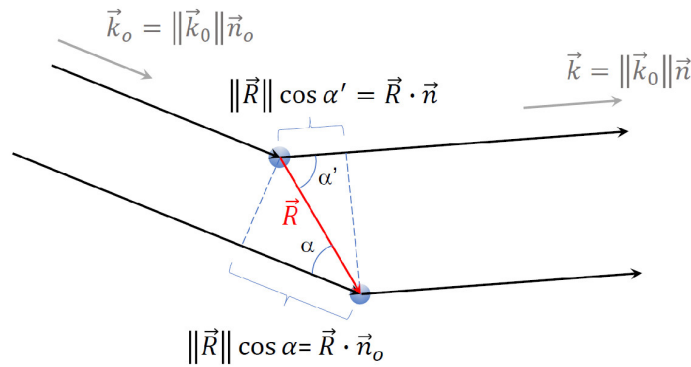


Figura 2.26. Il·lustració de la dispersió d'una ona de vector d'ones \vec{k}_0 que és difractada per dos àtoms en la direcció del vector d'ones \vec{k} . El front d'ones és indicat per línies discontinúes.

Considerem un procés de difracció en dos àtoms de la xarxa cristal·lina que siguin equivalents, és a dir, que disten un vector \vec{R} de la xarxa directa (figura 2.26). Siguen $\vec{k}_0 = \|\vec{k}_0\|\vec{n} = \frac{2\pi}{\lambda_o}\vec{n}$ i $\vec{k} = \|\vec{k}_0\|\vec{n}' = \frac{2\pi}{\lambda_o}\vec{n}'$ els vectors d'ones de la radiació incident i difractada en els dos àtoms, respectivament, on \vec{n} i \vec{n}' són vectors unitaris. La diferència de camí entre les ones difractades pels dos àtoms és (figura 2.26):

$$\|\vec{R}\|\cos\alpha' - \|\vec{R}\|\cos\alpha = \vec{R} \cdot (\vec{n} - \vec{n}_o)$$

Perquè les ones difractades per tots dos àtoms interferisquen constructivament, la diferència de camí ha de ser múltiple enter (m) de la longitud d'ona (λ_o), de manera que:

$$\vec{R} \cdot (\vec{n} - \vec{n}_o) = m\lambda_o \Rightarrow \vec{R} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_o}(\vec{n} - \vec{n}_o) = 2\pi m \Rightarrow \vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi m \quad (2.21)$$

Que recupera la condició de Laue, ja que l'equació 2.21 implica que $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$.

Aquest resultat indica que la **condició de Laue** correspon a una situació en què tots els àtoms **equivalents** d'un cristall (és a dir, tots els àtoms del cristall que es poden connectar per translacions amb vectors \vec{R} de la xarxa directa) interfereixen constructivament. En conseqüència: (i) Si determinem el patró de difracció d'una cel·la unitat primitiva, coneixem la difracció de tot el cristall. (ii) Un cristall que tinga un motiu format per un àtom per cel·la unitat primitiva sempre donarà senyal de difracció (pics d'intensitat del senyal de difracció) per a totes les direccions \vec{k} compatibles amb la condició de Laue. (iii) Un cristall que tinga un motiu format per dos o més àtoms per cel·la unitat primitiva pot donar lloc a **extincions sistemàtiques**, és a dir a direccions on caldria esperar pics de difracció per l'aplicació de la condició de Laue, però que es cancel·len per interferència destructiva de les diferents contribucions a la difracció per part dels àtoms del motiu. (iv) En el cas d'un cristall en què el motiu és format per àtoms d'elements diferents, la cancel·lació per interferència destructiva que acabem d'esmentar no ha de ser necessàriament total.

Si descrivim la difracció d'un cristall utilitzant la cel·la unitat primitiva (i la indexació corresponent dels plans cristal·lins), totes les extincions que es puguin donar estan relacionades amb extincions causades per la interferència destructiva de les ones difractades pels diferents àtoms del motiu. No obstant això, si usem la indexació corresponent a una cel·la no primitiva poden aparèixer extincions corresponents a índexs (hkl) que no defineixen realment una família de plans cristal·lins. Aquestes extincions es denominen extincions de la xarxa (vegeu la discussió de l'apartat 2.2.3 i la figura 2.13). L'exemple més comú d'aquesta situació es dona en el sistema cristal·lí cúbic, on s'usa normalment la indexació de la cel·la convencional cúbica en lloc de les cel·les primitives de les diferents xarxes de Bravais d'aquest sistema.

Arribats a aquest punt, podem concloure que la xarxa directa i recíproca determinaran la posició dels pics de difracció, però que el motiu determinarà si algun s'extingeix, totalment o parcialment. Per a aprofundir en el paper del motiu en la magnitud de la intensitat de les línies de difracció, és a dir, en el càlcul de les possibles extincions sistemàtiques que puguin tenir lloc, prendrem com a punt de partida l'equació 2.14, de manera general, descriu l'ona difractada per un cristall de volum V . A partir d'aquesta equació, definim l'amplitud de l'ona difractada A_D^o de manera que:

$$A_D(t) = A_D^o e^{-i\omega_0 t} \Rightarrow A_D^o = C \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} dV \quad (2.22)$$

Suposarem que tots els àtoms equivalents d'un cristall interfereixen constructivament. És a dir, que ens centrarem en l'estudi dels pics de difracció, on se satisfà la condició de Laue $\vec{K} = \vec{G}$ (equació 2.16). Per tant:

$$A_D^o = C \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV \quad (2.23)$$

Considerem un àtom del motiu situat en una posició donada pel vector \vec{d}_i (figura 2.27). Per a aquest àtom, tenint en compte que $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{d}_i$, l'equació anterior es pot particularitzar com a:

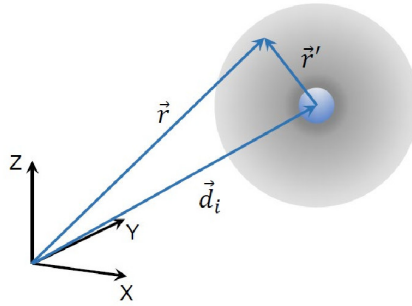


Figura 2.27. Distribució de càrrega localitzada al voltant d'un àtom d'un motiu.

$$A_D^o(\vec{d}_i) = C_i \int_V \rho(\vec{r}' + \vec{d}_i) e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}'+\vec{d}_i)} dV = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{d}_i} C_i \int_V \rho_i(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} dV \quad (2.24)$$

En l'última igualtat de la relació anterior hem introduït la funció $\rho_i(\vec{r}')$, per a emfatitzar el fet que aquesta funció representa la densitat de càrrega d'un àtom vista des del sistema de coordenades del mateix àtom. Si definim el **factor de forma atòmic** com a:

$$f_i = C_i \int_V \rho_i(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} dV$$

L'amplitud de l'ona difractada per un àtom del motiu es pot expressar com a:

$$A_D^o(\vec{d}_i) = f_i e^{-i\vec{G}\cdot\vec{d}_i} \quad (2.25)$$

Podem considerar, doncs, que l'amplitud de l'ona difractada és un factor, dependent de la posició de l'àtom \vec{d}_i , que és modulada pel factor de forma atòmic f_i , que representa la capacitat de dispersió de la llum incident per part de l'àtom. El factor de forma atòmic és característic de l'àtom i és aproximadament proporcional al seu nombre atòmic. Tant és així que els elements més lleugers, com l'hidrogen, són a penes distingibles pels raigs X.

Si estenem el resultat de l'equació 2.25 a tots els àtoms del motiu, l'amplitud de dispersió dels àtoms de la cel·la resulta:

$$\sum_i A_D^o(\vec{d}_i) = \sum_i f_i e^{-i\vec{G}\cdot\vec{d}_i} = S_{hkl} \quad (2.26)$$

Que es coneix com a **factor d'estructura** (S_{hkl}) i descriu la interferència que es pot produir entre les ones difractades per tots els àtoms que componen el motiu.

Si expressem el vector \vec{d}_i en la base \vec{a}_i de la xarxa directa com $\vec{d}_i = x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3$ i el vector \vec{G} en la base recíproca corresponent com a $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, l'equació 2.26 es pot expressar com a:

$$S_{hkl} = \sum_i f_i e^{-i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (2.27)$$

Aquesta equació ens permetrà analitzar les extincions sistemàtiques ($S_{hkl} = 0$) que es poden donar en una experiència de difracció, per algunes estructures cristal·lines bàsiques com les que descrivim a continuació.⁷

- Estructures BCC i CsCl:

Considerem una cel·la convencional cúbica amb un motiu format per dos àtoms. Un primer tipus d'àtoms, de factor de forma atòmic f_1 , ocupen les posicions equivalents $\vec{d}_1 = (0,0,0)$ de la cel·la cúbica i un segon tipus d'àtoms, de factor de forma atòmic f_2 , ocupen les posicions $\vec{d}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$. Si els dos àtoms del motiu són efectivament diferents ($f_1 \neq f_2$) es tractarà d'una estructura tipus CsCl (apartat 1.7.6), però si els dos àtoms són idèntics ($f_1 = f_2$) es tractarà d'una xarxa BCC (apartat 1.3.2), com és el cas del Cr, Fe o Mn. Per totes aquestes xarxes, el factor d'estructura resulta:

$$S_{hkl} = f_1 + f_2 e^{-i\pi(h+k+l)}$$

Per tant,

$$S_{hkl} = \begin{cases} f_1 + f_2 & \text{si } h + k + l = 2m \\ f_1 - f_2 & \text{si } h + k + l = 2m + 1 \end{cases}$$

On $m \in Z$. L'extinció dels pics de difracció corresponents a les famílies de plans caracteritzats per $h + k + l = 2m + 1$ és total si es tracta d'una xarxa BCC, però és parcial si és de tipus CsCl.

⁷ Els difractogrames que es mostren en les figures 2.26-2.29 s'han adaptat dels recursos accessibles en la web d'ús públic: <https://materialsproject.org/>

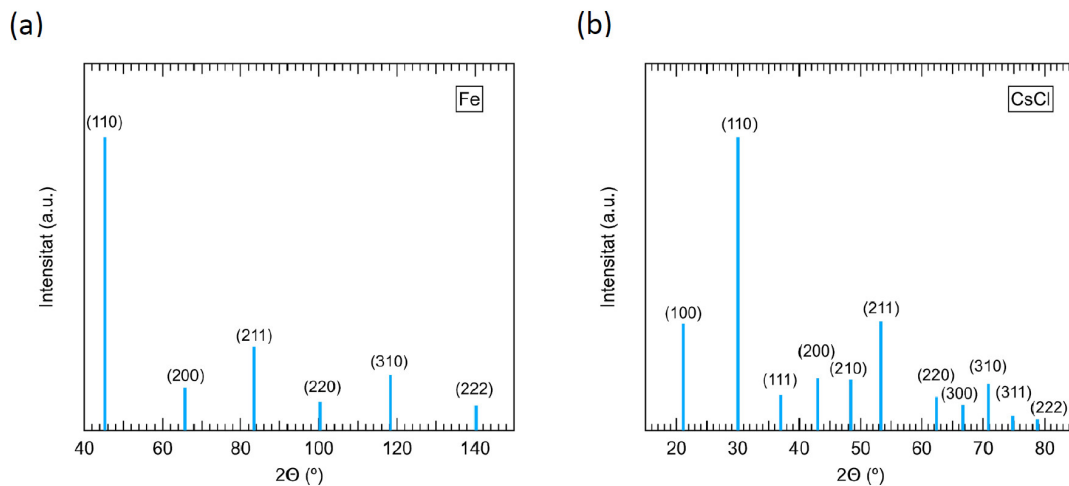


Figura 2.28. Difractograma calculat per a: (a) una estructura de Fe (BCC) i (b) una estructura de CsCl.

La figura 2.28 mostra un difractograma calculat per a una mostra de Fe (estructura BCC) i una de CsCl. Deixem per al lector que discutisca l'origen de la variació de la intensitat relativa dels pics de difracció observats i la seua posició angular. Per què, per exemple, s'observa la difracció identificada com a (200) a menor angle que la difracció corresponent al (211)?

- Estructures FCC i NaCl:

Considerem una cel·la FCC (apartat 1.3.2), com una cel·la convencional cúbica amb un motiu format per quatre àtoms del mateix tipus (per tant, amb el mateix factor de forma atòmic, f), que ocupen les posicions: $(0,0,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$ i $(0,1/2,1/2)$. Per aquesta cel·la, el factor d'estructura resulta:

$$S_{hkl} = f(1 + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)}) = f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)}[e^{i\pi k} + e^{i\pi l} + e^{i\pi h}])$$

Per tant,

$$S_{hkl} = \begin{cases} 4f & \text{si } h, k, l \text{ son tots parells o tots senars} \\ 0 & \text{en qualsevol altre cas} \end{cases}$$

L'estructura NaCl es pot considerar com una xarxa FCC amb un motiu format per un àtom de Na amb factor de forma atòmic f_1 que ocupen les posicions $(0,0,0)$ i un àtom de Cl amb factor de forma atòmic f_2 que ocupa la posició $(1/2,1/2,1/2)$. Per tant, a partir de l'expressió del factor d'estructura de la cel·la FCC, podem escriure el de la cel·la NaCl com a:

$$S_{hkl} = (1 + e^{-i\pi(h+k+l)}[e^{i\pi k} + e^{i\pi l} + e^{i\pi h}])(f_1 + f_2 e^{-i\pi(h+k+l)})$$

Per tant,

$$S_{hkl} = \begin{cases} 4(f_1 + f_2) & \text{si } h, k, l \text{ son tots parells} \\ 4(f_1 - f_2) & \text{si } h, k, l \text{ son tots senars} \\ 0 & \text{en qualsevol altre cas} \end{cases}$$

La figura 2.29 mostra el difractograma calculat per a una mostra de Cu (estructura FCC) i una de NaCl. Noteu que els pics de difracció que s'esperen trobar corresponen a famílies de plans amb índexs de Miller parells o senars. Fixeu-vos que, per exemple, la difracció dels plans (211) que apareix en l'estructura BCC és absent en l'estructura FCC. Així mateix, fixeu-vos en la diferència d'intensitats relativa dels pics amb tots els índexs de Miller senars en les estructures FCC i NaCl.

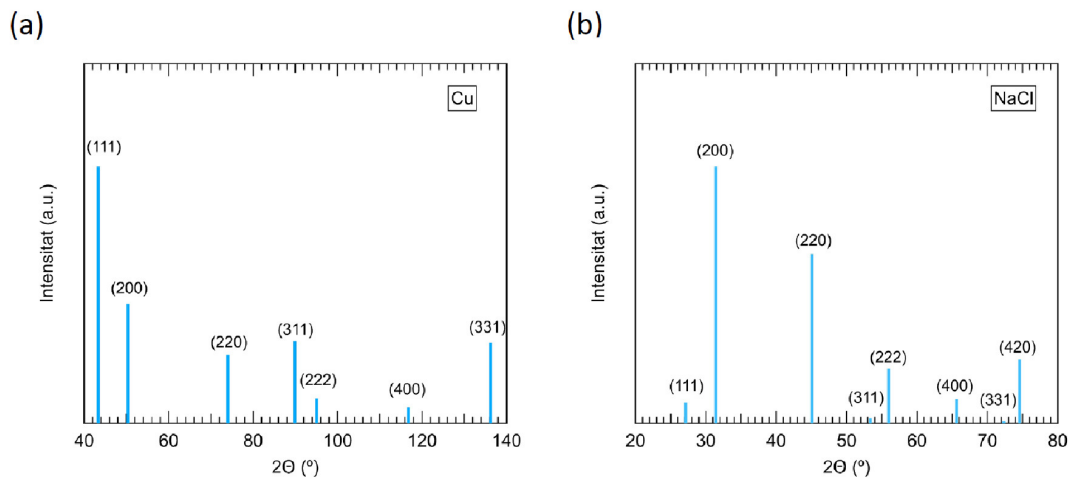


Figura 2.29. Difractograma calculat per al: (a) Cu (estructura FCC) i (b) al NaCl.

- Estructures diamant i zincblenda:

Encara que les cel·les de les estructures diamant (apartat 1.7.2) i zincblenda (apartat 1.7.3) consisteixen en dues xarxes FCC entrelaçades, per a aquest estudi considerarem que aquestes estructures es poden descriure com una cel·la convencional cúbica amb un motiu de vuit àtoms.

Quatre àtoms d'un tipus en les posicions:

$$(0,0,0), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0) \text{ i } (0,1/2,1/2)$$

I quatre àtoms d'un altre tipus en les posicions:

$$(1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,3/4,1/4) \text{ i } (3/4,1/4,3/4).$$

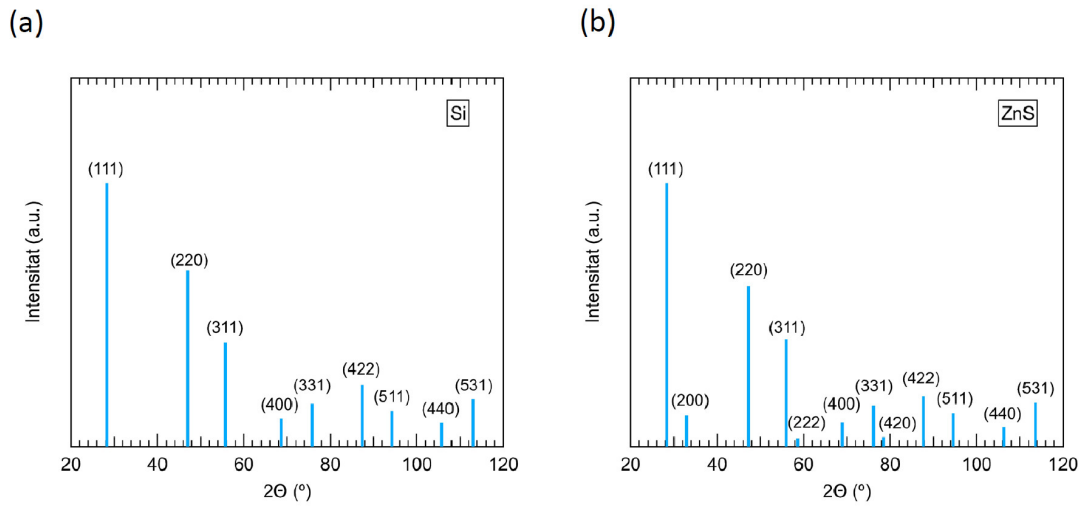


Figura 2.30. Difractograma calculat per al: (a) Si (estructura diamant) i (b) ZnS (estructura zincblenda).

En l'estructura diamant, els vuit àtoms són del mateix tipus mentre que, en l'estructura zincblenda, els quatre primers àtoms posseeixen un factor de forma atòmic f_1 i els quatre últims un factor de forma atòmic f_2 .

Per a aquestes cel·les, el factor d'estructura resulta:

$$\begin{aligned}
 S_{hkl} &= f_1(1 + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)}) \\
 &\quad + f_2(e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+3k+3l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(3h+3k+l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(3h+k+3l)}) \\
 &= f_1(1 + e^{-i\pi(h+k+l)}[e^{i\pi k} + e^{i\pi l} + e^{i\pi h}]) \\
 &\quad + f_2e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}(1 + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)}) \\
 &= (f_1 + f_2e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)})(1 + e^{-i\pi(h+k+l)}[e^{i\pi k} + e^{i\pi l} + e^{i\pi h}])
 \end{aligned}$$

Per tant:

$$S_{hkl} = \begin{cases} 4(f_1 + f_2) & h, k, l \text{ son tots parells i } h + k + l = 4m \\ 4(f_1 + if_2) & h, k, l \text{ son tots senars i } h + k + l = 4m + 1 \\ 4(f_1 - f_2) & h, k, l \text{ son tots parells i } h + k + l = 4m + 2 \\ 4(f_1 - if_2) & h, k, l \text{ son tots senars i } h + k + l = 4m + 3 \\ 0 & \text{en qualsevol altre cas} \end{cases}$$

Evidentment, el factor S_{hkl} de l'estructura diamant correspon al cas $f_1 = f_2$.

Les figures 2.30a i 2.30b mostren els difractograms calculats per a una mostra de Si (estructura diamant) i una mostra de ZnS (estructura zincblenda). Noteu les extincions totals que es produeixen per a l'estructura diamant que es tornen extincions parcials en l'estructura zincblenda.

- Estructura hexagonal compacta (HCP):

Considerem una cel·la convencional hexagonal compacta (HCP) amb un motiu format per dos àtoms idèntics amb factor de forma atòmic f . Els àtoms del motiu ocupen les posicions $(0,0,0)$ i $(1/3,2/3,1/2)$ —apartat 1.7.1—. Per a aquesta estructura, obtindrem:

$$S_{hkl} = f \left(1 + e^{-i2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2}\right)} \right) = \left(1 + e^{-i\frac{\pi}{3}[2(h+2k)+3l]} \right)$$

Siga quin siga el valor de la terna (hkl) , el coeficient $2(h+2k)+3l$ sempre serà un nombre enter. Aquest fet implica que l'argument de la funció exponencial de l'expressió anterior adoptarà tots els valors possibles dels múltiples enters de $\frac{\pi}{3}$ rad i que, per tant, el factor S_{hkl} de l'estructura HCP només pot tenir sis valors diferents. Si definim m' com un nombre enter, els sis casos mencionats corresponen a:

- i) $2(h+2k)+3l = 6m'$. Aquest cas requereix que l siga un nombre parell i que $h+2k$ siga múltiple de 3, és a dir, que $h+2k = 3m$.
- ii) $2(h+2k)+3l = 6m'+1$. Aquest cas requereix que l siga un nombre senar i que $h+2k = 3m-1$.
- iii) $2(h+2k)+3l = 6m'+2$. Aquest cas requereix que l siga un nombre parell i que $h+2k = 3m+1$.
- iv) $2(h+2k)+3l = 6m'+3$. Aquest cas requereix que l siga un nombre senar i que $h+2k = 3m$.
- v) $2(h+2k)+3l = 6m'+4$. Aquest cas requereix que l siga un nombre parell i que $h+2k = 3m+2$.⁸
- vi) $2(h+2k)+3l = 6m'+5$. Aquest cas requereix que l siga un nombre senar i que $h+2k = 3m+1$.

Que donen lloc als valors del factor S_{hkl} de l'estructura HCP:

$$S_{hkl} = \begin{cases} 2f & \text{si } l \text{ parell } h+2k = 3m \\ \frac{f}{2}(3 \pm \sqrt{3}i) & \text{si } l \text{ senar } h+2k = 3m \pm 1 \\ \frac{f}{2}(1 \pm \sqrt{3}i) & \text{si } l \text{ parell } h+2k = 3m \mp 1 \\ 0 & \text{si } l \text{ senar } h+2k = 3m \end{cases}$$

La figura 2.31 mostra el difractograma calculat per a una mostra de Mg (estructura HCP).

⁸ Noteu que la seqüència $3m+2$ és equivalent a una seqüència $3m'-1$, on $m' = m+1$.

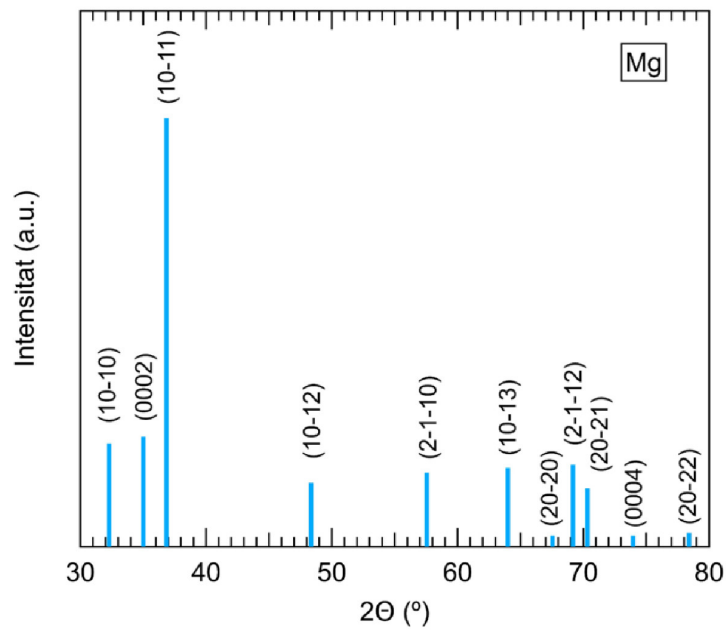


Figura 2.31. Diffractograma calculat per a una mostra de Mg HCP.

2.3.6. Multiplicitat de les famílies de plans cristal·lins.

Del que hem vist fins ara en aquest apartat, podem dir que la intensitat de cada pic de difracció (I_{hkl}) dependrà del factor d'estructura en la forma:

$$I_{hkl} \propto |S_{hkl}|^2 = S_{hkl} \cdot S_{hkl} \quad (2.28)$$

El factor d'estructura S_{hkl} no és l'únic element que determina la intensitat relativa dels pics de difracció en una mostra donada, però sí que és un dels més importants. Un altre factor que influeix en la intensitat relativa dels pics de difracció i que és d'especial rellevància quan treballem amb mostres en pols és el que es coneix com a **multiplicitat de les famílies de plans cristal·lins** (M_{hkl}). Aquest factor té en compte que la contribució a una línia de difracció donada, definida per una família de plans cristal·lins particular d'índexs de Miller (hkl), no sols contribueix aquesta família de plans sinó també la resta de famílies equivalents $\{hkl\}$, ja que posseeixen la mateixa distància interplanar d_{hkl} . En conseqüència, modificant l'equació 2.28, la intensitat relativa de les línies de difracció complirà que:

$$I_{hkl} = M_{hkl} \cdot |S_{hkl}|^2 \quad (2.29)$$

La taula 2.3 resumeix la llista dels primers pics de difracció que s'observen per a les estructures BCC, FCC i diamant i el factor de multiplicitat M_{hkl} de cada una de les famílies de plans cristal·lins d'una xarxa cúbica.

$\{hkl\}$	M_{hkl}	BCC	FCC	Diamant
100	6			
110	12	✓		
111	8		✓	✓
200	6	✓	✓	
210	24			
211	24	✓		
220	12	✓	✓	✓
221	24			
300	6			
310	24	✓		
311	24		✓	✓
222	8	✓	✓	

Taula 2.3. Comparació entre els 12 primers pics que es podrien observar per difracció en una xarxa cúbica convencional i els que s'observen realment en les estructures BCC, FCC i diamant (marcats com a ✓). En la taula, s'inclou el factor de multiplicitat per a cada família de plans cristal·lins.

2.3.7. Difracció de neutrons i electrons

La fenomenologia que hem vist en aquest tema no és exclusiva de la interacció dels raigs X amb els sòlids cristal·lins i, de fet, en aquest apartat veurem que l'ampli conjunt de sondes que poden ser usades per a estudiar l'estructura cristal·lina dels sòlids a través de processos de difracció satisfan la condició de Laue. La generalització de la condició de Laue implica que qualsevol sonda que s'utilitzi, i que posseïa una longitud d'ona de De Broglie del mateix ordre que les distàncies interatòmiques (figura 2.16) experimentarà processos de difracció que seran d'utilitat per a conèixer les propietats estructurals de la matèria cristal·lina a través de l'estudi de l'espai recíproc. El factor clau que marcarà les diferències entre una tècnica de difracció o una altra és precisament l'origen, o la naturalesa, del potencial que dona lloc a la difracció. Per tant, cada sonda proporcionarà una informació de l'estructura cristal·lina del sòlid complementària a la que es pot obtenir amb altres tècniques de difracció.

Per a demostrar que la condició de Laue és generalitzable a qualsevol procés de dispersió elàstica, suposarem que una partícula amb vector d'ona \vec{k}_0 incideix sobre un sòlid que conté centres dispersius. És a dir, que conté àtoms que creen un potencial $U(\vec{r})$ susceptible d'interactuar amb la partícula incident i dispersar-la en una direcció \vec{k} .

El procés de dispersió és governat per la regla d'or de Fermi, de manera que la probabilitat de transició des d'un estat \vec{k}_o a un estat \vec{k} per unitat de temps ($\Gamma(\vec{k}_o, \vec{k})$) és expressada per:

$$\Gamma(\vec{k}_o, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k}_o \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k_o}) \quad (2.30)$$

on E_k i E_{k_o} són les energies de les sondes dispersades i incidents, respectivament, i l'element de matriu

$$\langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k}_o \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) e^{i\vec{k}_o\cdot\vec{r}} dV = \frac{1}{V} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_o)\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) dV = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) dV$$

no és més que la transformada de Fourier del potencial $U(\vec{r})$. Fent ús d'aquesta expressió de l'element de matriu de la transició, l'equació 2.30 es pot escriure com a:

$$\Gamma(\vec{k}_o, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar V^2} \left| \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) dV \right|^2 \delta(E_k - E_{k_o}) \quad (2.31)$$

L'equació 2.31 indica que la probabilitat de transició des d'un estat \vec{k}_o a un estat \vec{k} , i que depèn del vector d'ones $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_o$, és proporcional al quadrat de la transformada de Fourier del potencial de dispersió. Si ens hi fixem, aquesta equació és formalment idèntica a l'equació 2.15, que va ser el punt de partida que agafarem per a deduir la condició de Laue. De fet, podem dir que l'equació 2.31 és la forma quàntica de l'equació 2.15, en la mesura en què la intensitat de difracció (equació 2.15) és proporcional a la probabilitat de la transició i el potencial coulombià (que és el potencial de dispersió $U(\vec{r})$ en el cas de la radiació electromagnètica) és, al seu torn, proporcional a la densitat de càrrega. Doncs, si considerem que els potencials $U(\vec{r})$ són periòdics en un cristall, podem aplicar un raonament anàleg al que desenvolupem en l'apartat 2.3.2 per a concloure que **el compliment de la condició de Laue és un requisit necessari perquè es produïska la dispersió elàstica d'una sonda per part d'un potencial $U(\vec{r})$ periòdic.**

L'avantatge, per tant, d'usar sondes diferents dels raigs X per a explorar la matèria radica en el fet que cada sonda és sensible a un aspecte particular del potencial de la xarxa. En particular, destacarem els estudis de difracció de neutrons i d'electrons.

Els neutrons són partícules neutres amb espín. Aquest fet fa que la tècnica de difracció de neutrons siga particularment eficient en l'estudi de l'ordre magnètic en la matèria.

Com a norma general, els àtoms pesants dispersen amb major eficiència els raigs X que els àtoms lleugers. Aquest fet fa que, en particular, els àtoms d'hidrogen, tan rellevants en sistemes biològics, siguin transparents als raigs X. No obstant això, els neutrons

resulten ser particularment sensibles a la presència de l'hidrogen en la matèria, i per això és una tècnica molt usada en l'estudi de l'estructura de sistemes biològics i fàrmacs.

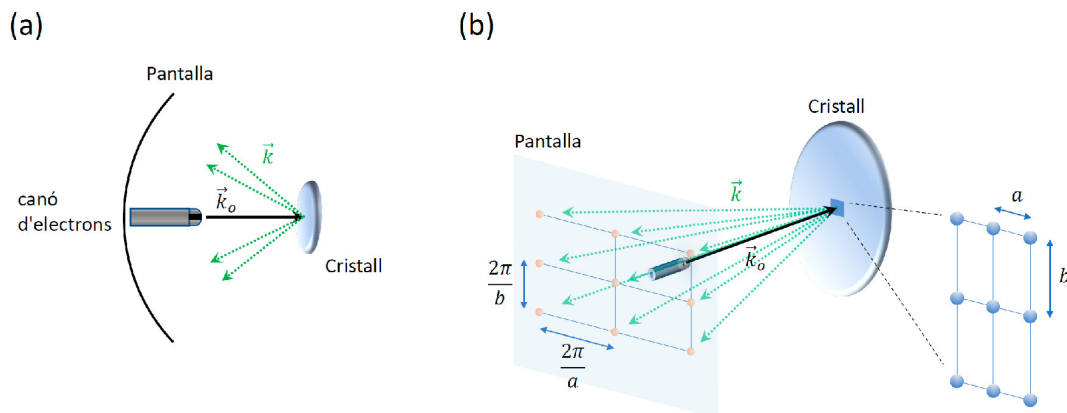


Figura 2.32. (a) Esquema experimental d'una experiència de difracció d'electrons de baixa energia.⁹ (b) Visualització de l'espai recíproc en una experiència difracció d'electrons en una xarxa rectangular de paràmetres de xarxa a i b .

Els electrons, com que són partícules lleugeres carregades, són ràpidament absorbides pels sòlids (dispersió inelàstica) especialment si són electrons de baixa energia (20-300 eV). No obstant això, el que pot semblar una limitació per a l'estudi dels sòlids fa que siga un avantatge per a l'estudi de l'estructura superficial dels sòlids (especialment important en catàlisi) i dels sistemes bidimensionals, ja que els processos de dispersió elàstica es duen a terme pels àtoms més superficials. La figura 2.32 mostra un sistema experimental de difracció d'electrons de baixa energia (LEED). En aquesta figura, es pot veure que la difracció d'electrons, projectada en una pantalla, projecta l'espai recíproc de la superfície dels sòlids cristal·lins.

⁹ A aquesta tècnica se li sol anomenar pel seu acrònim en anglès: LEED (Low-Energy Electron Diffraction).

3. Dinàmica de la xarxa

En aquesta lliçó s'aborden els efectes físics del moviment dels ions de la xarxa. En particular, aprofundirem en l'estudi de les característiques de les vibracions dels ions de la xarxa entorn de la seua posició d'equilibri. El fet que la velocitat dels electrons siga molt major que la dels ions de la xarxa, ens permetrà desacoblar les seues equacions del moviment (aproximació adiabàtica). En aquestes condicions, analitzarem les relacions de dispersió d'una cadena lineal amb un i dos àtoms per cel·la unitat, modelitzant la cadena com una cadena d'oscil·ladors acoblats. Aquesta anàlisi ens permetrà introduir els conceptes de branca acústica i òptica en un sòlid. A continuació, abordarem exemples senzills de sòlids tridimensionals. En aquest punt del tema, reprendrem la qüestió de dispersió de llum per càrregues (lliçó 2, apartat 2.3) i veurem com es modifica l'espectre en freqüències de la radiació emesa en considerar que les càrregues vibren. Aquest fet ens permetrà evidenciar que, a causa de les seues propietats vibracionals, les càrregues poden arribar a emetre radiació a freqüències diferents de la incident, i això estableix la base de les tècniques d'espectroscòpia Raman i Brillouin i de la dispersió inelàstica de raigs X. En aquest punt, introduïrem una descripció quàntica de les vibracions i el concepte de fonó. Finalment, connectarem el desenvolupament microscòpic de la dinàmica de la xarxa que hem dut a terme en aquesta lliçó amb les propietats elàstiques macroscòpiques dels sòlids, mitjançant el mòdul de Young, el mòdul d'incompressibilitat i el coeficient de Poisson, així com la propagació d'ones elàstiques en el context dels medis continus.

Es pretén que l'estudiant es familiaritze amb les propietats de les branques acústiques i òptiques dels sòlids i els seus modes de vibració, tant en centre com en vora de zona. Es relacionaran els modes de vibració acústics amb la velocitat del so en diversos casos pràctics.

3.1. Aproximació adiabàtica o de Born-Oppenheimer

En la secció 2.1 vam introduir els conceptes de càrrega localitzada i deslocalitzada per a descriure els processos de difracció. Seguint amb aquesta descripció, podem considerar que els àtoms d'un cristall són compostos d'electrons majoritàriament deslocalitzats (electrons de valència) i electrons localitzats que, juntament amb el nucli, configuren els ions de la xarxa cristal·lina. En aquest context, assumirem que el hamiltonià del cristall (H) posseeix contribucions dels electrons de valència (subíndex

e), els ions (subíndex i) i de les interaccions entre ells, de manera que aquest hamiltonià es pot expressar com a:

$$H = \sum_e \frac{p_e^2}{2m} + \sum_{e,e'} V(\vec{r}_e - \vec{r}_{e'}) + \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i,i'} V(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) + \sum_{e,i} V(\vec{r}_e - \vec{r}_i) \quad (3.1)$$

La resolució d'aquest hamiltonià és extremadament complicada, precisament, per la presència del terme no diagonal $\sum_{e,i} V(\vec{r}_e - \vec{r}_i)$ que engloba les possibles interaccions que puguen tenir lloc entre electrons de valència i ions de la xarxa cristal·lina i que impedeix que el hamiltonià de l'equació 3.1 es pugui desacoblar.

La forma més senzilla de desacoblar-les consisteix a estudiar cada subsistema en el marc del que es coneix com a **aproximació adiabàtica** o **aproximació de Born-Oppenheimer**. Aquesta aproximació es basa en el fet que la diferència de masses entre els electrons i els ions és de l'ordre de $\frac{m}{M} 10^{-4} - 10^{-6}$, i per tant, les freqüències típiques dels electrons són de l'ordre del eV, mentre que les dels ions són de l'ordre del meV. Aquest fet afavoreix que, des del punt de vista dels ions, els electrons de valència adopten una configuració relativa estàtica, com si les posicions relatives entre els ions i els electrons, $\vec{r}_e - \vec{r}_i$, foren independents del temps. El mateix ocorreria des del punt de vista dels electrons. D'aquesta manera, els electrons i els ions interaccionen mútuament, però les seues dinàmiques estan desacoblades perquè, en el terme $\sum_{e,i} V(\vec{r}_e - \vec{r}_i)$, les variables corresponents al subsistema que no s'estudia estan fixes.

En marc de l'aproximació adiabàtica, poden considerar, doncs, que

$$\text{-Per als ions: } H_i = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i,i'} V(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) + H_-$$

$$\text{-Per als electrons: } H_e = \sum_e \frac{p_e^2}{2m} + \sum_{e,e'} V(\vec{r}_e - \vec{r}_{e'}) + H_+$$

On H_+ és un terme associat a les posicions fixes dels ions de la xarxa i H_- està associat a un potencial electrònic mitjà. Normalment, tota interacció que poguera donar-se entre els electrons de valència i els ions se sol incorporar a la dinàmica electrònica, com una pertorbació, en el que es coneix com a interacció electró-fonó. Si aquesta interacció és feble, els seus efectes solen manifestar-se com un temps de vida finita dels estats electrònics. No obstant això, si la interacció és forta el tractament pertorbatiu no és adequat i entrem en el terreny dels fenòmens cooperatius, entre els quals figura, per exemple, el mecanisme de la superconductivitat.

En aquest tema, ens centrarem en el subsistema dels ions i les seues vibracions, obviant el paper dels electrons de valència.

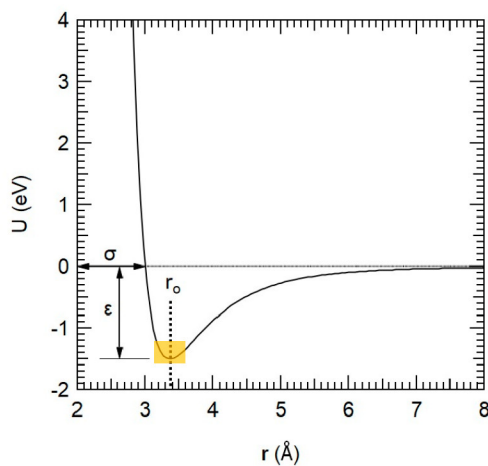
3.2. Vibracions en cadenes lineals

Les vibracions dels àtoms de la xarxa cristal·lina són una conseqüència directa de la combinació de l'energia tèrmica i del potencial interatòmic, és a dir, l'enllaç químic. L'enllaç químic implica un balanç entre una interacció atractiva coulombiana, que tendeix a acostar entre si els àtoms ($r > r_0$, figura 3.1), i una interacció repulsiva que és especialment efectiva a curtes distàncies ($r < r_0$, figura 3.1). La component repulsiva, denominada repulsió de Born, està associada al principi d'exclusió de Pauli. Quan dos àtoms s'acosten, el solapament entre les funcions d'ona dels seus respectius electrons augmenta i, atès que el principi d'exclusió de Pauli impedeix que dos electrons es troben en el mateix estat electrònic, alguns dels electrons implicats en l'enllaç promocionen a nivells d'energia superior. Aquesta promoció electrònica equival a un augment en l'energia neta del sistema i, per tant, a una interacció del tipus repulsiu.

El potencial de la interacció interatòmica, $U(r)$, se sol representar amb la fórmula empírica que es coneix com a **potencial de Lennard-Jones**, $U_{LJ}(r)$, (figura 3.1a), que es pot escriure com a:

$$U(r) = U_{LJ}(r) = -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (3.2)$$

(a)



(b)

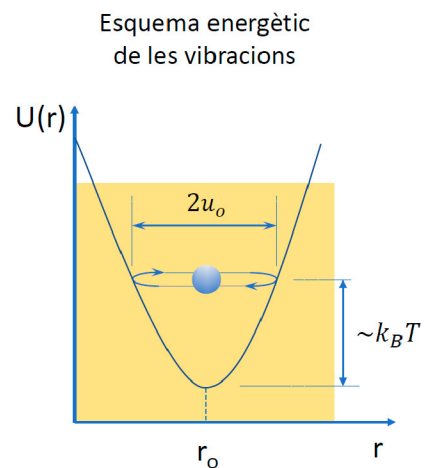


Figura 3.1. (a) Exemple d'un potencial d'interacció interatòmic $U_{LJ}(r)$ en funció de la distància interatòmica en el context del model de Lennard-Jones. (b) Magnificació del potencial al voltant del seu mínim en r_0 , on il·lustrem les vibracions dels àtoms amb amplitud u_0 , donat que tenen energia tèrmica de l'ordre de $k_B T$ en el límit clàssic, on k_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura.

El paràmetre ε , o **energia de dissociació**, defineix la profunditat pou de potencial de l'enllaç i el paràmetre σ es pot equiparar al **diàmetre de l'àtom**, en el context d'un model d'esferes rígides.

El potencial d'interacció interatòmic és clarament no parabòlic, però si ens limitem a petites variacions de la distància interatòmica entorn de la posició d'equilibri $r_o = \sqrt[6]{2}\sigma$:

$$U(r) - U(r_o) = \left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r_o} (r - r_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U(r)}{dr^2} \right|_{r_o} (r - r_o)^2 + \theta((r - r_o)^3)$$

$$\approx \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U(r)}{dr^2} \right|_{r_o} (r - r_o)^2$$

Podem considerar que l'aproximació parabòlica del potencial és adequada (figura 3.1b).

L'aproximació parabòlica del potencial interatòmic ens permetrà modelitzar les vibracions dels àtoms entorn de la seua posició d'equilibri r_o , d'una manera senzilla, per a potencials parabòlics de tipus elàstic, utilitzant un símil d'àtoms enllaçats per molles i sotmesos a forces de recuperació elàstiques.

En primer lloc, modelitzarem una cadena lineal d'àtoms, tant monoatòmica com diatòmica que s'estén al llarg de la direcció de l'eix x .

3.2.1. Vibracions longitudinals en una cadena lineal monoatòmica

Considerem una cadena lineal monoatòmica (figura 3.2a) indefinida formada per àtoms de massa M , amb paràmetre de xarxa a i enllaços interatòmics modelitzats per molles de constant elàstica C . Suposarem que la posició d'equilibri de l'àtom de la cel·la enèsima (n) és expressada per $\vec{R}_n = na\vec{i}$. Considerem pertorbacions (vibracions) que es propaguen al llarg de la cadena amb vector d'ones $\vec{q} = q\vec{i}$. En aquest exemple monodimensional, ens limitarem al cas de les vibracions longitudinals dels àtoms, és a dir, vibracions de l'àtom de la cel·la enèsima amb elongació descrita com a $\vec{u}_n = u_n\vec{i}$. Aquest tipus de vibracions es denominen vibracions **longitudinals acústiques (LA)**, per analogia amb les ones sonores. En aquestes condicions, la deformació del moll de la cel·la enèsima és expressada per $u_{n+1} - u_n$, a causa del desplaçament longitudinal dels àtoms situats en els seus extrems en un valor respectiu de u_n i u_{n+1} . En conseqüència, el lagrangiana del sistema es pot expressar com a:

$$L(u_n, \dot{u}_n) = \sum_n \frac{1}{2} M (\dot{u}_n)^2 - \frac{1}{2} C (u_{n+1} - u_n)^2$$

que ens permet obtenir l'equació del moviment de l'àtom la cel·la enèsima per mitjà de les equacions d'Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_n} \right) - \frac{\partial L}{\partial u_n} = 0 \Rightarrow M\ddot{u}_n = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1}) \quad (3.3)$$

Proposem, com a solucions, modes normals de vibració¹⁰ de la forma:

$$\vec{u}_n = u_n \vec{t} = u_o \vec{t} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} = u_o \vec{t} e^{i(qna - \omega t)} \quad (3.4)$$

On $u_o = u_o(q)$, i $\omega = \omega(q)$ són l'amplitud i la pulsació del mode normal de vibració de vector d'ones q , respectivament. Substituint aquesta solució en l'equació 3.3, obtenim que:

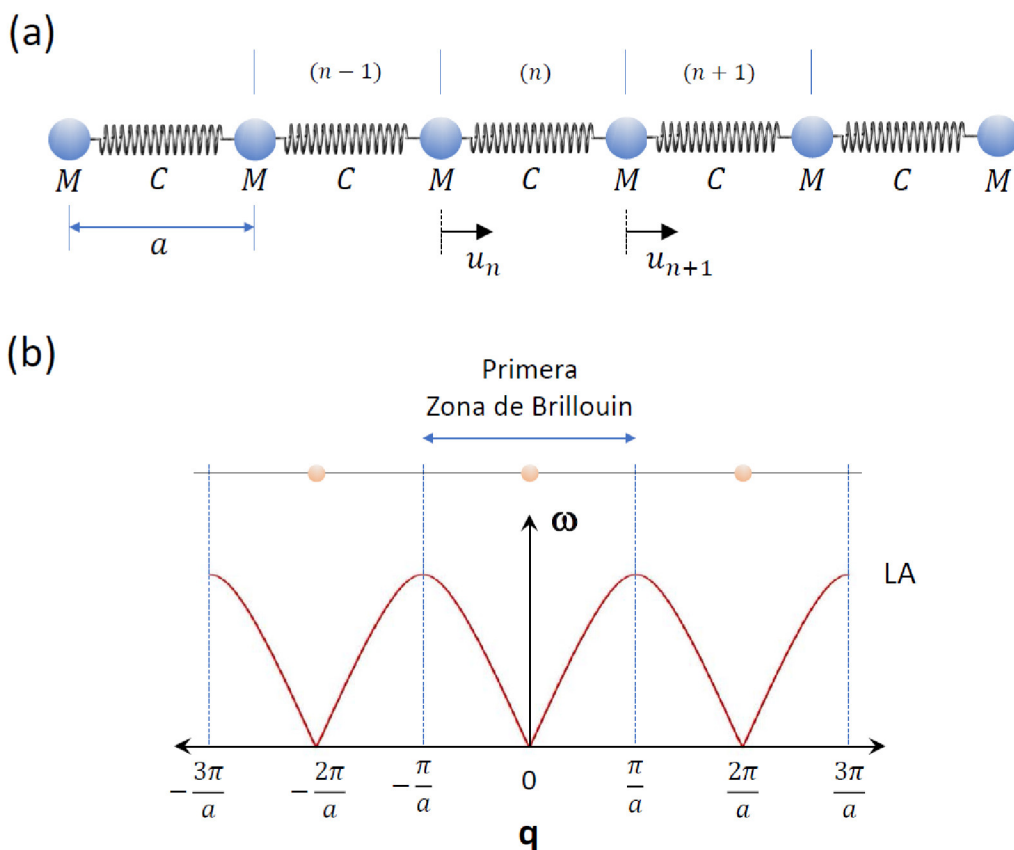


Figura 3.2. (a) Model de molles de constant elàstica C d'una cadena lineal indefinida d'àtoms idèntics de massa M , amb paràmetre de xarxa a . En la figura, s'ha identificat la cel·la enèsima (n) i les dues cel·les confrontants $(n - 1)$ i $(n + 1)$, així com els desplaçaments longitudinals dels àtoms situats en els extrems de la cel·la enèsima, u_n i u_{n+1} . (b) Espai recíproc de la cadena lineal, amb una amplada de la primera

¹⁰ Un mode normal de vibració implica que tots els àtoms vibren a la mateixa freqüència.

zona de Brillouin de $\frac{2\pi}{a}$ i la relació de dispersió $\omega(q)$ dels modes normals de vibració longitudinal acústica (LA) dels àtoms de la cadena.

$$\begin{aligned} -M\omega^2 &= C(e^{iqa} - 1) - C(1 - e^{-iqa}) = Ce^{i\frac{qa}{2}}(e^{i\frac{qa}{2}} - e^{-i\frac{qa}{2}}) - Ce^{-i\frac{qa}{2}}(e^{i\frac{qa}{2}} - e^{-i\frac{qa}{2}}) \\ &= C\left(e^{i\frac{qa}{2}} - e^{-i\frac{qa}{2}}\right)^2 \end{aligned}$$

Doncs,

$$\omega = \omega(q) = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (3.5)$$

Resultant que ω és una funció del vector d'ones q .

La figura 3.2b il·lustra la relació de dispersió $\omega(q)$ dels modes normals de vibració LA, també anomenada **branca LA** d'una cadena lineal monoatòmica.

Aquests resultats indiquen que: (i) existeix una freqüència màxima que poden tenir els modes normals de vibració de la cadena lineal, que s'anomena **freqüència de tall**, i que té el valor $\omega_{max}^{LA} = \omega\left(q = \frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{C}{M}}$, en el marc del model de molles. (ii) La relació de dispersió de $\omega(q)$ és periòdica en l'espai recíproc, de manera que $\omega(q) = \omega\left(q + m\frac{2\pi}{a}\right)$, on m és un nombre enter. El fet que $\omega(q)$ siga periòdic en l'espai recíproc implica que **totes les solucions de l'equació del moviment dels àtoms, que siguin físicament independents, estan contingudes en la primera zona de Brillouin.**

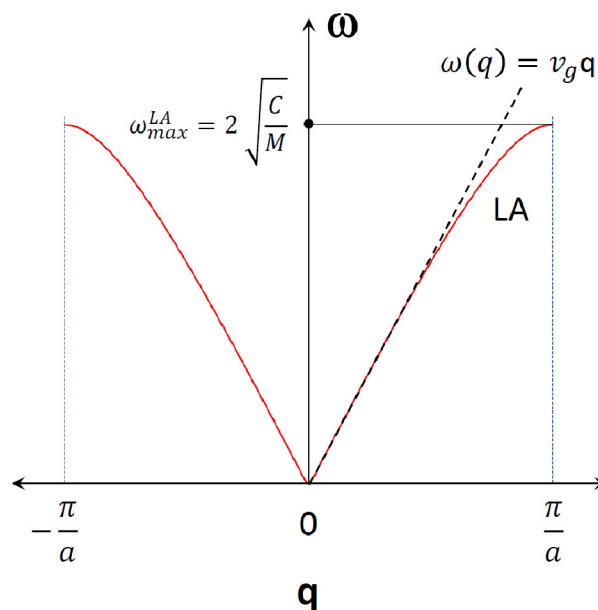


Figura 3.3 Relació de dispersió $\omega(q)$ d'una branca LA d'una cadena lineal monoatòmica, en la primera zona de Brillouin.

La figura 3.3 mostra la relació de dispersió $\omega(q)$ de la branca LA d'una cadena lineal monoatòmica (equació 3.5) en la primera zona de Brillouin. Desenvolupant en sèrie l'expressió de $\omega(q)$ de l'equació 3.5, podem escriure, en el límit de $qa \ll 1$:

$$\omega(qa \ll 1) = 2\sqrt{\frac{c}{M}} \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \sqrt{\frac{c}{M}} aq = \frac{a \cdot \omega_{max}^{LA}}{2} q \quad (3.6)$$

El límit $qa \ll 1$ correspon al cas de modes de vibració en **centre de zona** (és a dir, en modes pròxims al centre de la zona de Brillouin, on $q \rightarrow 0$) i, per tant, amb longitud d'ona molt major que el paràmetre de xarxa ($\lambda \gg a$). Utilitzant l'equació 3.4, es pot veure que, per als modes de vibració en centre de zona, els àtoms de cel·les pròximes efectuen oscil·lacions amb elongacions similars en un instant donat, ja que:

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = e^{iqa} \approx 1$$

com es representa en la figura 3.4a.

Un aspecte important d'aquest estudi és la determinació de la velocitat de propagació de les ones LA (v_g) en el límit $qa \ll 1$, que resulta, utilitzant l'equació 3.6:

$$v_g(qa \ll 1) = \left. \frac{d\omega}{dq} \right|_{qa \ll 1} = \sqrt{\frac{c}{M}} a = \frac{a \cdot \omega_{max}^{LA}}{2} \quad (3.7)$$

i que es caracteritza per una velocitat de grup v_g independent de la freqüència (figura 3.3). Aquest resultat és, justament, el que justifica l'apel·latiu d'"ones acústiques" d'aquestes modes normals de vibració.

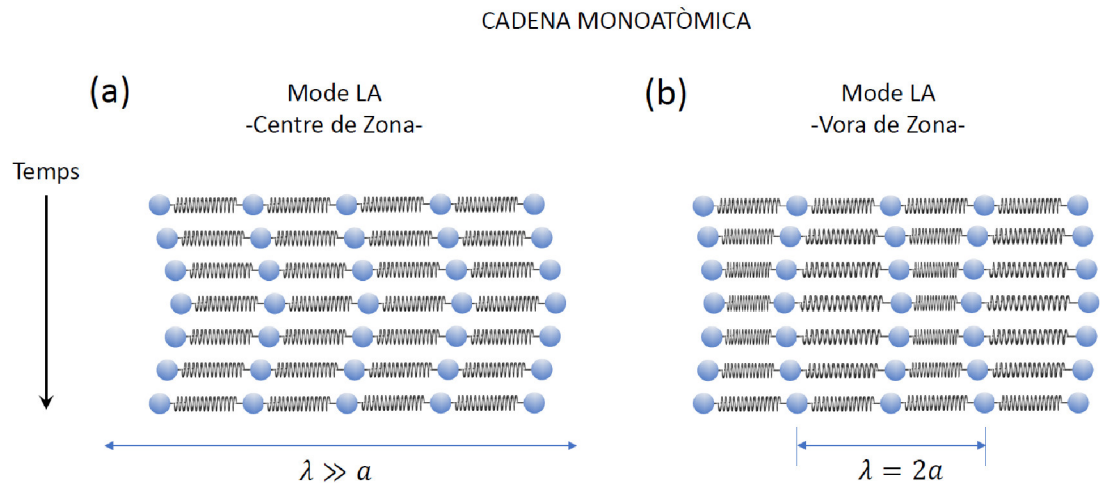


Figura 3.4. Il·lustració de modes de vibració LA en una cadena lineal monoatòmica, en els límits de (a) centre i (b) vora de zona, per a un temps corresponent a mig període de l'oscil·lació.

Com podem veure en la figura 3.3, la relació de dispersió $\omega(q)$ deixa de ser lineal per a valors de q propers a la **vora de zona**. Els modes de vibració en **vora de zona** ($qa \rightarrow \pi$) posseeixen una longitud d'ona $\lambda 2a$ i, en aquests, els àtoms de cel·les contigües vibren en contrafase (figura 3.4b), ja que, com resulta de l'aplicació de l'equació 3.4,

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = e^{iqa} e^{i\pi} = -1$$

Pel que fa a la velocitat de grup dels modes normals de vibració en vora de zona:

$$v_g(qa \rightarrow \pi) = \left. \frac{d\omega}{dq} \right|_{qa=\pi} = a \left. \sqrt{\frac{C}{M} \cos\left(\frac{qa}{2}\right)} \right|_{qa=\pi} = 0$$

Que respon al fet que les vibracions en vora de zona són ones estacionàries (no viatgeres) per a les quals el transport net d'energia és nul.

3.2.2. Vibracions longitudinals en una cadena lineal diatòmica.

Considerem una cadena diatòmica indefinida de paràmetre de xarxa a (figura 3.5a), amb un motiu format per dos àtoms de massa M_1 i M_2 . Assumirem que les posicions d'equilibri dels àtoms de la cel·la enèsima són descrites per $\vec{R}_{1,n} = na\vec{i}$ i $\vec{R}_{2,n} = \left(n + \frac{1}{2}\right)a\vec{i}$. Com en el cas de la cadena monoatòmica, considerarem que els enllaços interatòmics es poden modelitzar per molles de constant elàstica C .

De nou, considerarem vibracions longitudinals dels àtoms que es propaguen al llarg de la cadena per a construir el lagrangiana del sistema. No obstant això, en aquest cas hem de considerar dues equacions, ja que el motiu la cel·la enèsima (n) és format per dos àtoms, cada un amb una coordenada generalitzada, o desplaçament longitudinal, de valor respectiu u_n i v_n (figura 3.5a). En aquestes condicions, el lagrangiana del sistema es pot expressar com a:

$$L(u_n, v_n, \dot{u}_n, \dot{v}_n) = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M_1 (\dot{u}_n)^2 + \frac{1}{2} M_2 (\dot{v}_n)^2 - \frac{1}{2} C (v_n - u_n)^2 - \frac{1}{2} C (u_{n+1} - v_n)^2 \right\}$$

que ens permet obtenir les equacions del moviment dels àtoms del motiu de la cel·la enèsima per mitjà de les equacions d'Euler-Lagrange com a:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_n} \right) - \frac{\partial L}{\partial u_n} &= 0 \Rightarrow M_1 \ddot{u}_n = C(v_n - u_n) - C(u_n - v_{n-1}) \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{v}_n} \right) - \frac{\partial L}{\partial v_n} &= 0 \Rightarrow M_2 \ddot{v}_n = -C(v_n - u_n) + C(u_{n+1} - v_n) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Proposem, com a solucions, els modes normals de vibració de la forma:

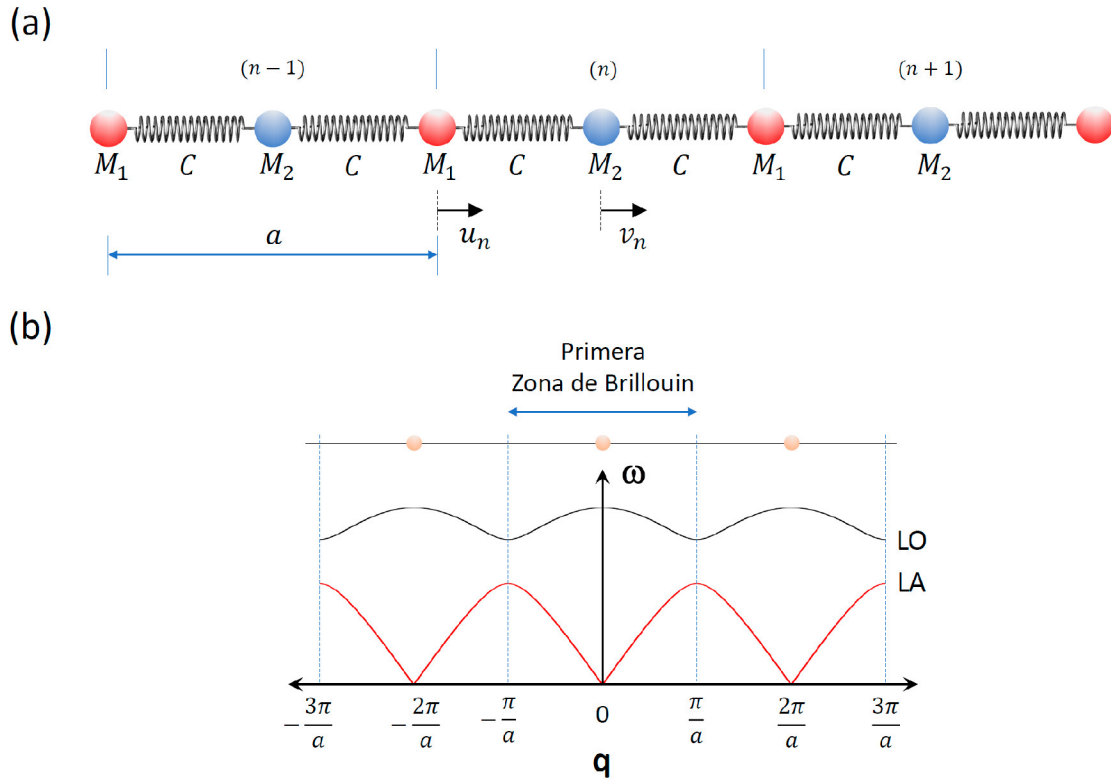


Figura 3.5. (a) Model de molles de constant elàstica C d'una cadena lineal diatòmica. En la figura, s'ha identificat la cel·la enèsima (n) i les dues cel·les confrontants ($n - 1$) i ($n + 1$), així com els desplaçaments longitudinals dels àtoms del motiu la cel·la enèsima, u_n i v_n . (b) Espai recíproc de la cadena lineal diatòmica, amb una amplitud de la primera zona de Brillouin de $\frac{2\pi}{a}$ i la relació de dispersió $\omega(q)$ dels modes normals de vibració longitudinal acústica (LA) i longitudinal òptic (LO) dels àtoms de la cadena.

$$\begin{aligned} u_n &= u_o e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{1,n} - \omega t)} = u_o e^{i(qna - \omega t)} \\ v_n &= v_o e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{2,n} - \omega t)} = v_o e^{iq\frac{a}{2}} e^{i(qna - \omega t)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

que impliquen unes relacions entre les elongacions de les oscil·lacions que es produeixen en àtoms veïns que es poden expressar com a:

$$\begin{aligned} \frac{u_n}{v_n} &= \frac{u_o}{v_o} e^{-iq\frac{a}{2}} \\ \frac{u_{n+1}}{u_n} &= \frac{v_{n+1}}{v_n} = e^{iqa} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Si combinen les equacions 3.8 i 3.9, podem escriure que:

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 u_o &= C \left(v_o e^{iq\frac{a}{2}} - u_o \right) - C \left(u_o - v_o e^{-iq\frac{a}{2}} \right) \\ -M_2 \omega^2 v_o e^{iq\frac{a}{2}} &= -C \left(v_o e^{iq\frac{a}{2}} - u_o \right) + C \left(u_o e^{iqa} - v_o e^{iq\frac{a}{2}} \right) \end{aligned}$$

i reordenant termes, les equacions anteriors resulten:

$$\begin{aligned} 0 &= (M_1\omega^2 - 2C)u_o + Ce^{iq\frac{a}{2}}(1 + e^{-iqa})v_o \\ 0 &= C(1 + e^{iqa})u_o + e^{iq\frac{a}{2}}(M_2\omega^2 - 2C)v_o \end{aligned} \quad (3.11)$$

Aquestes relacions ens condueixen a la següent equació secular:

$$\begin{vmatrix} M_1\omega^2 - 2C & C(1 + e^{-iqa}) \\ C(1 + e^{iqa}) & M_2\omega^2 - 2C \end{vmatrix} = 0$$

Amb solucions:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{C}{\mu} \pm \sqrt{\left(\frac{C}{\mu}\right)^2 - \frac{4C^2}{M_1M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}} = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}} \quad (3.12)$$

On $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ és la massa reduïda dels àtoms del motiu. L'equació 3.12 descriu dues relacions de dispersió $\omega(q)$ per a la cadena lineal diatòmica, que són les dues branques de modes normals de vibració que són representades en la figura 3.5b i que denominarem **branca longitudinal acústica (LA)** i **branca longitudinal òptica (LO)**, de manera que:

$$\begin{aligned} \text{Branca LA: } \omega(q) &= \omega_{LA}(q) = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}} \\ \text{Branca LO: } \omega(q) &= \omega_{LO}(q) = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}} \end{aligned}$$

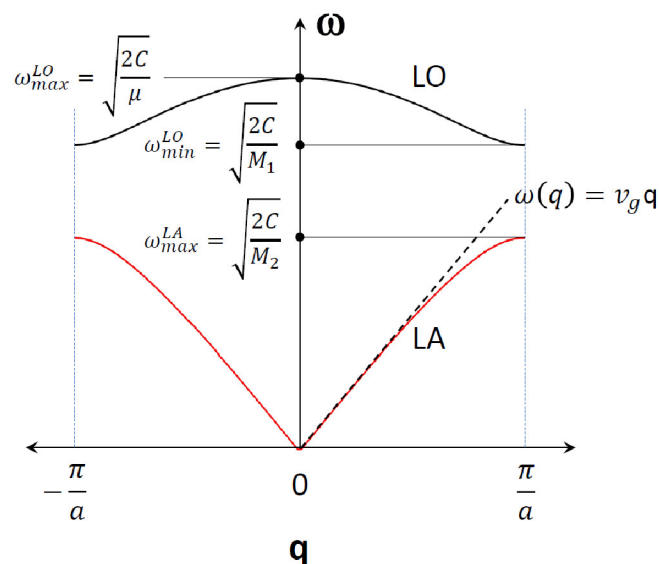


Figura 3.6 Relacions de dispersió $\omega(q)$ dels modes normals de vibració LA i LO d'una cadena lineal diatòmica, en la primera zona de Brillouin.

Com en el cas de la cadena monoatòmica, la relació de dispersió $\omega(q)$ de cada una de les branques de l'equació 3.12 és periòdica en l'espai recíproc, $\omega(q) = \omega\left(q + m \frac{2\pi}{a}\right)$, amb $m \in Z$. Per tant, per a estudiar les característiques de les vibracions d'una cadena diatòmica, podem limitar l'estudi a la primera zona de Brillouin (figura 3.6). A més, per a fixar idees, suposarem que $M_1 M_2$ en la discussió que presentem a continuació.

- Branca LA:

De les dues branques recollides en l'equació 3.12, estudiarem en primer lloc la branca amb relació de dispersió que hem denotat per $\omega_{LA}(q)$ i que és expressada per:

$$\omega_{LA}(q) = \sqrt{\frac{c}{\mu}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}} \quad (3.13)$$

Si desenvolupem en sèrie aquesta l'expressió, podem escriure, en el límit de $qa \ll 1$ (és a dir, en centre de zona):

$$\omega_{LA}(qa \ll 1) \approx \sqrt{\frac{c}{\mu}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{\mu^2 a^2}{M_1 M_2} q^2}} \approx \sqrt{\frac{c}{\mu}} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\mu^2 a^2}{2M_1 M_2} q^2\right)} = \sqrt{\frac{c}{2(M_1 + M_2)}} a q \quad (3.14)$$

On hem usat que $\sin \varepsilon \approx \varepsilon$ i que $\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$ quan $\varepsilon \ll 1$. Noteu que la relació de dispersió $\omega_{LA}(q)$ varia linealment amb q en el límit $qa \ll 1$ (figura 3.6), amb una velocitat de grup ($v_{g,LA}$) constant donada per:

$$v_{g,LA}(qa \ll 1) = \left. \frac{d\omega}{dq} \right|_{qa \ll 1} = \sqrt{\frac{c}{2(M_1 + M_2)}} a \quad (3.15)$$

En el límit $qa \rightarrow \pi$ (és a dir, en vora de zona), l'equació 3.13 es redueix a

$$\omega_{LA}(qa \rightarrow \pi) = \sqrt{\frac{c}{\mu}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2}}} = \sqrt{\frac{c}{\mu}} \sqrt{1 - \frac{|M_1 - M_2|}{M_1 + M_2}} = \sqrt{\frac{2c}{M_2}} \quad (3.16)$$

I pel que respecta a la velocitat de grup en vora de zona, és fàcil veure que, derivant l'expressió 3.13:

$$v_{g,LA}(qa \rightarrow \pi) = \left. \frac{d\omega}{dq} \right|_{qa=\pi} \propto \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \Big|_{qa=\pi} = 0$$

El comportament descrit ací per a la branca caracteritzada per l'equació 3.13 (il·lustrada en la figura 3.6) és anàleg al descrit en l'apartat 3.2.1 per a la cadena monoatòmica

(apartat 3.2.1), i això justifica la seua denominació de **branca LA de la cadena diatòmica**.

Finalitzarem l'estudi de les característiques de la branca LA de la cadena diatòmica descrivint els moviments dels àtoms que corresponen a aquests modes normals de vibració, en condicions de centre i vora de zona.

Utilitzant les condicions $qa \ll 1$ i $\omega \rightarrow 0$, que caracteritzen els modes de la branca LA de la cadena diatòmica al voltant de centre de zona, trobem que les equacions 3.11 impliquen que $u_0 \approx v_0$.

Per altra banda, les equacions 3.10 resulten, sota les mateixes condicions:

$$\frac{u_n}{v_n} \sim 1$$

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{v_{n+1}}{v_n} \sim 1$$

Per tant, podem concloure que els àtoms del motiu de la cadena diatòmica efectuen oscil·lacions amb elongacions similars entre ells i entre els àtoms de cel·les pròximes, per als modes normals de vibració LA al voltant de centre de zona, i donen lloc a vibracions com les que es mostren en la figura 3.7a.

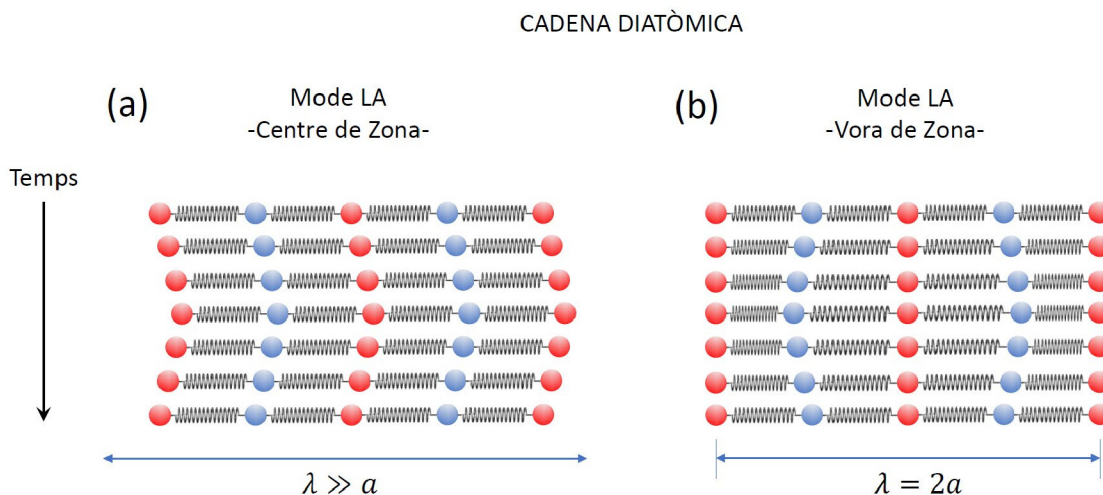


Figura 3.7. Il·lustració de modes de vibració LA en una cadena lineal diatòmica, en els límits de (a) centre i (b) vora de zona, per a un temps corresponent a mig període de l'oscil·lació. Noteu que, en (b) l'àtom més lleuger (de massa M_1 , color roig) roman en repòs.

Per a descriure els moviments característics dels àtoms corresponents a modes normals de vibració de la cadena diatòmica en vora de zona, utilitzarem que $qa \rightarrow \pi$ i que $\omega \rightarrow$

$\sqrt{\frac{2C}{M_2}}$. Amb aquestes condicions, les equacions 3.11 imposen que $u_0 = 0$, mentre que no imposen cap restricció al moviment dels àtoms del motiu amb massa M_2 . No obstant això, les equacions 3.10, que ens permeten comparar el moviment relatiu dels àtoms del motiu entre cel·les veïnes, estableixen que, en el cas que ens ocupa:

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{v_{n+1}}{v_n} = -1$$

Per tant, podem concloure que els modes normals de vibració de la branca LA d'una cadena lineal diatòmica, en vora de zona, són descrits per oscil·lacions en les quals els àtoms més lleugers romanen en repòs i els àtoms més massius vibren en contrafase, com s'il·lustra en la figura 3.7b.

- Branca LO:

A continuació, estudiarem la segona branca recollida en l'equació 3.12 (figura 3.6), i que hem anomenat **branca LO**. Aquesta branca té una relació de dispersió $\omega_{LO}(q)$ que és descrita per l'expressió:

$$\omega_{LO}(q) = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}} \quad (3.17)$$

El comportament que presenta la branca LO en centre de zona difereix de l'observat per a la branca LA. En el límit $qa \rightarrow 0$, la relació de dispersió $\omega_{LO}(q)$ presenta una feble dependència amb q , tendint a:

$$\omega_{LO}(qa \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{2C}{\mu}} \quad (3.18)$$

A mesura que q creix i ens allunyem del centre de zona, la relació de dispersió passa per un punt d'inflexió i, en vora de zona, l'equació 3.17 es redueix a:

$$\omega_{LO}(qa \rightarrow \pi) = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2}}} = \sqrt{\frac{C}{\mu}} \sqrt{1 + \frac{|M_1 - M_2|}{M_1 + M_2}} = \sqrt{\frac{2C}{M_1}} \quad (3.19)$$

Com que $\omega_{LO}(q)$ no s'anul·la en el seu domini, la velocitat de grup d'aquestes vibracions satisfà que:

$$v_{g,LO}(q) = \frac{d\omega}{dq} \propto \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (3.20)$$

que indica que la velocitat de grup és nul·la en $q = 0, \pi$. De fet, $\omega_{LO}(q)$ presenta un màxim en $q = 0$ i un mínim en $q = \pi$.

Com acabem de veure, els modes de vibració de la branca LO en centre i vora de zona donen lloc a ones estacionàries. A continuació, descriurem els moviments dels àtoms que corresponen a aquests modes normals de vibració.

En centre de zona, $\omega_{LO}(qa \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{2C}{\mu}}$. En aquest cas, les equacions 3.11 es poden reescriure com a:

$$0 = \left(M_1 \frac{2C}{\mu} - 2C\right) u_o + 2C v_o \Rightarrow M_1 u_o + M_2 v_o = 0 \quad (3.21a)$$

Com que, per altra banda, i en les mateixes condicions, resulta que (equacions 3.10):

$$\frac{u_n}{v_n} \sim 1, \quad \frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{v_{n+1}}{v_n} \sim 1 \quad (3.21b)$$

podem concloure que els modes normals de vibració de la branca LO en centre de zona mantenen el centre de masses en repòs (equació 3.21a), amb els motius de cel·les veïnes vibrant amb elongacions similars (equació 3.21b), com s'il·lustra en la figura 3.8a.

En vora de zona, $\omega_{LO}(qa \rightarrow \pi) = \sqrt{\frac{2C}{M_1}}$. En aquest cas, les equacions 3.11 resulten:

$$0 = \omega_{LO}(qa \rightarrow \pi) \left(M_2 \frac{2C}{M_1} - 2C\right) v_o \Rightarrow v_o = 0 \quad (3.22a)$$

Per altra banda, les equacions 3.10 estableixen que, en el límit $qa \rightarrow \pi$:

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{v_{n+1}}{v_n} = -1 \Rightarrow u_{n+1} = -u_n \quad (3.22b)$$

CADENA DIATÒMICA

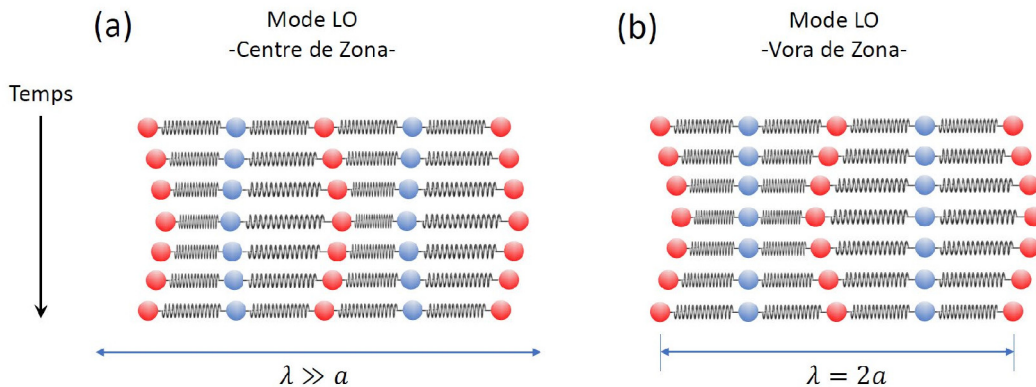


Figura 3.8. Il·lustració de modes de vibració LO en una cadena lineal diatòmica, en els límits de (a) centre i (b) vora de zona, per a un temps corresponent a mig període de l'oscil·lació. L'àtom més lleuger (de massa M_1) correspon al representat en color roig.

Per tant, podem concloure que els modes normals de vibració de la branca LO, en vora de zona, són descrits per oscil·lacions en les quals els àtoms més massius romanen en repòs (equació 3.22a) i els àtoms més lleugers vibren en contrafase (equació 3.22b), com s'il·lustra en la figura 3.8b.

Realment, perquè existisca la branca òptica, no és condició necessària que el motiu estiga format per dos àtoms de massa diferent M_1 i M_2 , sinó simplement que el motiu de la cel·la estiga format almenys per dos àtoms (com és el cas del grafè) encara que siguin idèntics. Si els àtoms del motiu tenen la mateixa massa, les branques òptiques i acústiques existeixen, però estan degenerades en vora de zona ($\omega_{LO}(qa = \pi) = \omega_{LA}(qa = \pi)$).¹¹

3.2.3. Vibracions transversals en una cadena lineal

En els exemples que hem discutit en les seccions 3.2.1 i 3.2.2 hem proposat solucions de les equacions d'Euler-Lagrange de la forma:

$$\vec{u}_n = u_n \vec{l} = u_o \vec{l} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} = u_o \vec{l} e^{i(qna - \omega t)}$$

A l'hora de plantejar aquestes solucions, hem assumit que les vibracions eren longitudinals i, per tant, amb una **polarització o direcció de vibració dels àtoms** ($\vec{u}_n = u_n \vec{l}$) col·lineal amb la **direcció de propagació** ($\vec{q} = q\vec{l}$). No obstant això, la cadena lineal és realment un sistema tridimensional i els àtoms també poden vibrar en les altres dues direccions de l'espai, $\vec{u}_n = u_n \vec{j}$ o $\vec{u}_n = u_n \vec{k}$, i generar **ones transversals** que es propaguen longitudinalment, és a dir, al llarg de la cadena. En conseqüència, els modes normals de vibració possibles d'una cadena lineal presentarien relacions de dispersió $\omega(q)$ corresponents a un nombre de branques transversals que duplicaria el de branques longitudinals, encara que la simetria de revolució de la cadena lineal exigeix que les branques transversals estiguen degenerades dos a dos.

L'anàlisi desenvolupada en les seccions 3.2.1 i 3.2.2 per a les ones longitudinals és perfectament traslladable a les ones transversals, tenint en compte que, en una cadena lineal, les forces recuperadores associades a vibracions transversals són menors que les longitudinals i, en conseqüència, **també seran menors les seues freqüències normals de vibració**. En un model de molles, aquest fet es pot entendre pel fet que un desplaçament transversal implica una deformació del ressort menor que el longitudinal

¹¹ Una cadena lineal formada per masses idèntiques que estiguen unides per "molles" de constants elàstiques diferents (per exemple, amb la seqüència $C_1, C_2, C_1, C_2, \dots$) també donaria lloc a una branca òptica.

i només contribueix la component transversal de la força. En un sòlid, aquest fet s'explica pel caràcter de força central de la interacció coulombiana entre ions i electrons, que fa que les forces recuperadores transversals siguin menors que les forces radials. La figura 3.9 mostra la relació de dispersió dels dos modes normals de vibració transversal acústica (TA) i dels dos modes de vibració transversal òptica (TO) d'una cadena lineal, en la qual s'han inclòs les relacions de dispersió dels seus modes normals de vibració homòlegs LA i LO. Encara que en la figura es mostra que $\omega_{LO}(q=0) > \omega_{LA}(q=0)$, aquesta situació no és general per a tots els sòlids. Més endavant, en la secció 3.4 aprofundirem en el significat físic d'aquesta inequació en funció del caràcter polar o no de l'enllaç químic dels àtoms d'un cristall.

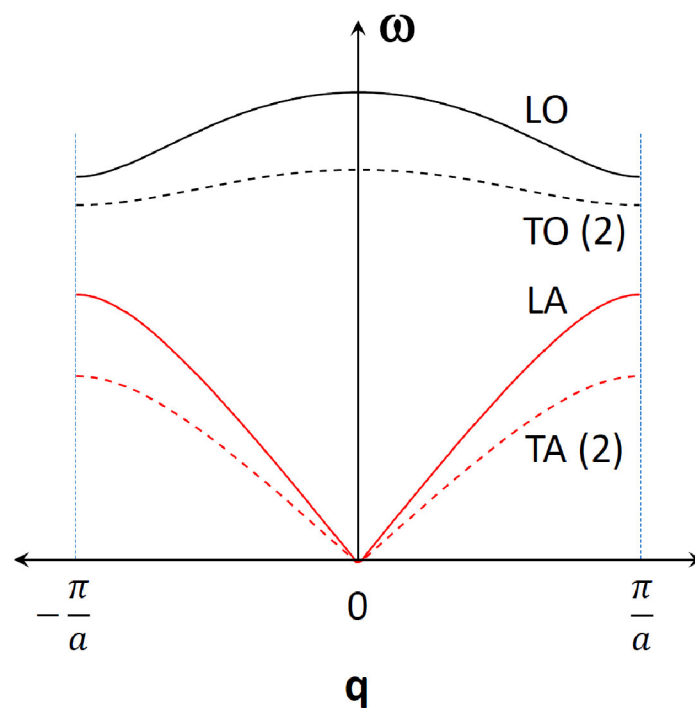


Figura 3.9. Relacions de dispersió $\omega(q)$ dels modes normals de vibració LA i LO d'una cadena lineal diatòmica, en la primera zona de Brillouin. Noteu que les dues branques TO i les dues branques TA de la cadena lineal diatòmica són degenerades.

Per completesa, en la figura 3.10 mostrem exemples de modes normals de vibracions transversals, en centre i vora de zona, per a dues cadenes lineals, una monoatòmica i una altra diatòmica.

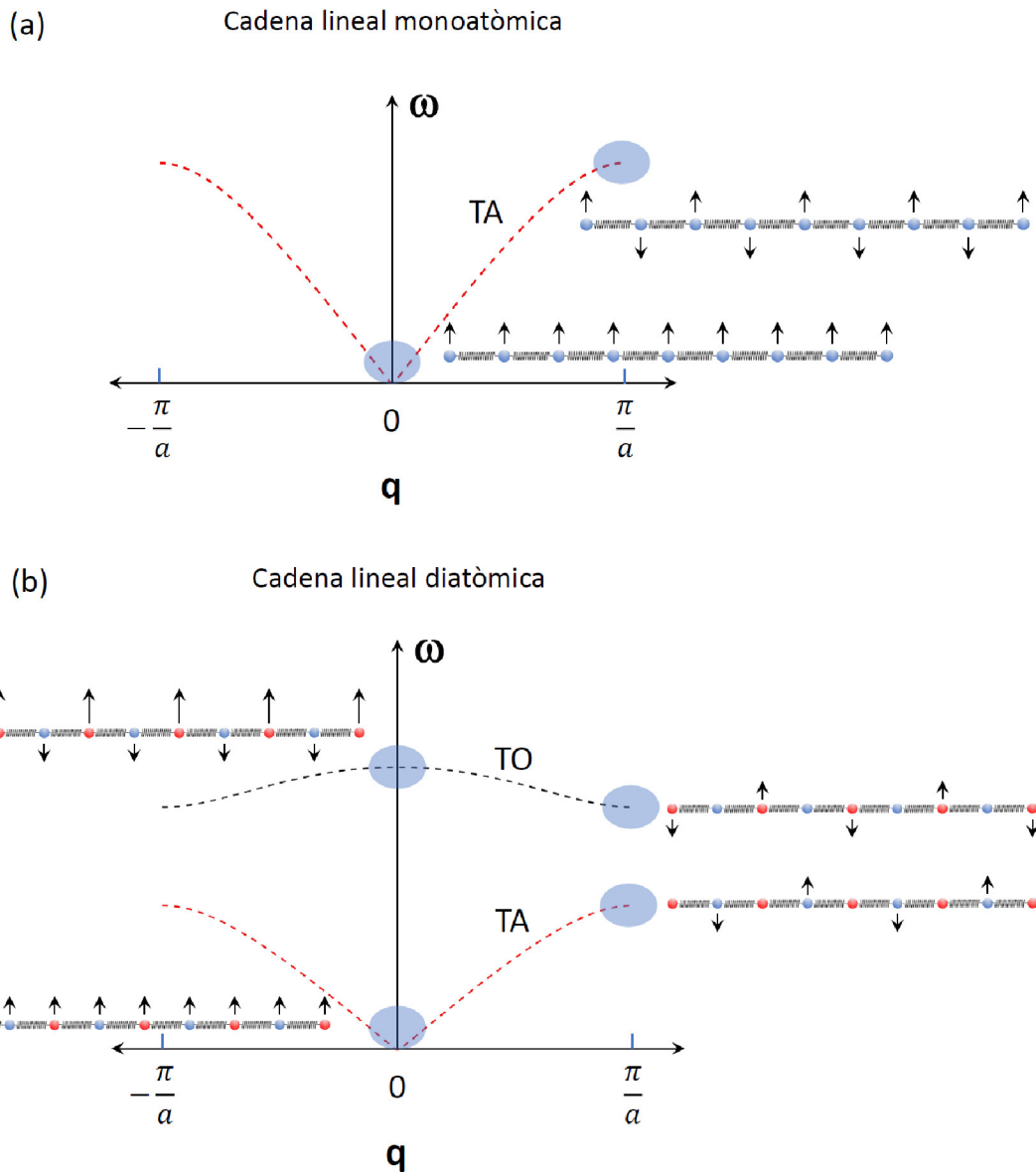


Figura 3.10. Exemples de modes normals de vibració transversals en cadenes lineals (a) Monoatòmiques (Modes TA) i (b) Diatòmiques (Modes TA i TO), en centre i vora de zona.

3.2.4. La cadena lineal monoatòmica com a cas particular de la cadena diatòmica

Considerem el cas de la cadena lineal diatòmica (seccions 3.2.2 i 3.2.3), amb paràmetre de xarxa a_{DIA} , en la qual fem tendir les dues masses al mateix valor, $M_1 = M_2 = M$. En aquestes condicions, les equacions 3.12 es poden escriure, per als modes òptic (ω_{OP}) i acústic ($\omega_{AC}(q)$) com a:

$$\begin{aligned}\omega_{OP}(q) &= \sqrt{\frac{2C}{M}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{qa_{DIA}}{2}\right)}} = \sqrt{\frac{2C}{M}} \sqrt{1 + \cos\left(\frac{qa_{DIA}}{2}\right)} = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \cos\left(\frac{qa_{DIA}}{4}\right) \right| \\ &= 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa_{DIA}}{4} \pm \frac{\pi}{2}\right) \right| = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left[\left(q \pm \frac{2\pi}{a_{DIA}}\right) \frac{a_{DIA}}{4}\right] \right| \\ \omega_{AC}(q) &= \sqrt{\frac{2C}{M}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{qa_{DIA}}{2}\right)}} = \sqrt{\frac{2C}{M}} \sqrt{1 - \cos\left(\frac{qa_{DIA}}{2}\right)} = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa_{DIA}}{4}\right) \right|\end{aligned}$$

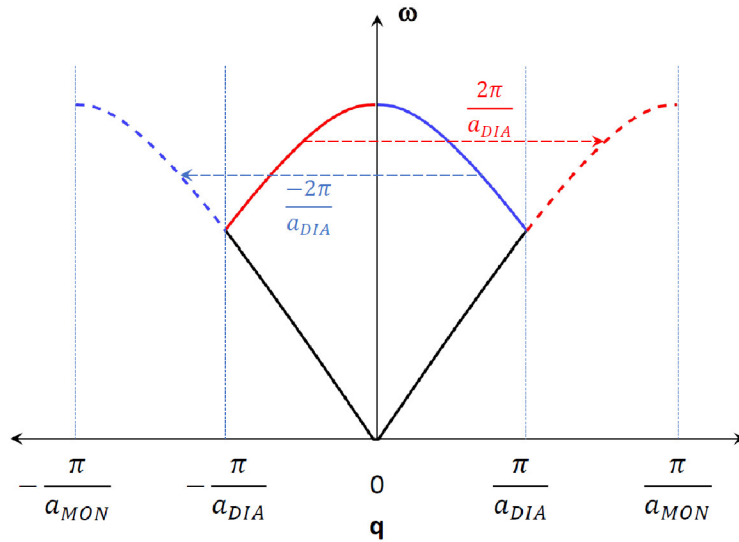


Figura 3.11. Connexió entre les branques acústiques i òptiques de la cadena lineal diatòmica amb la branca acústica de la cadena lineal monoatòmica.

Aquestes dues expressions de ω_{OP} i $\omega_{AC}(q)$ comprenen l'interval $q \in \left[\frac{-\pi}{a_{DIA}}, \frac{\pi}{a_{DIA}}\right]$ per a cobrir la primera zona de Brillouin de la cadena lineal diatòmica, però noteu que l'expressió de ω_{OP} es pot unificar amb l'expressió de $\omega_{AC}(q)$ si ampliem el rang de q a la segona zona de Brillouin ($q \in \left[\frac{-2\pi}{a_{DIA}}, \frac{2\pi}{a_{DIA}}\right]$), tal com s'il·lustra en la figura 3.11. Si procedim d'aquesta manera, podem descriure les branques acústica i òptica de la cadena lineal diatòmica formada per àtoms iguals com una única branca acústica que s'estén per dues de les seues zones de Brillouin, amb una relació de dispersió:

$$\omega_{AC}(q) = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa_{DIA}}{4}\right) \right| \quad , \text{ amb } q \in \left[\frac{-2\pi}{a_{DIA}}, \frac{2\pi}{a_{DIA}}\right] \quad (3.23)$$

És evident que una cadena diatòmica de paràmetre de xarxa a_{DIA} formada per dos àtoms iguals és, en realitat, una xarxa monoatòmica de paràmetre de xarxa $a_{MON} = \frac{a_{DIA}}{2}$

i, de fet, si reescrivim l'equació 3.23 usant el paràmetre de xarxa a_{MON} , recuperem la relació de dispersió $\omega(q)$ de la cadena monoatòmica donada per l'equació 3.5.

3.3. Fenomen de solapament

Permeteu-me ací una reflexió sobre les implicacions del fet que les relacions de dispersió de les vibracions atòmiques en els sòlids cristal·lins siguen periòdiques, $\omega(\vec{q}) = \omega(\vec{q} + \vec{G})$, com ja hem introduït en l'apartat 3.2.1. Si un mode normal de vibració es propaga per un sòlid i mesurem la seua pulsació, com podem saber si es tracta d'una ona amb un vector d'ones \vec{q} o $\vec{q} + \vec{G}$ si $\omega(\vec{q})$ és periòdica? És a dir, quina és la longitud d'ona d'aquesta ona, $\frac{2\pi}{\|\vec{q}\|}$ o $\frac{2\pi}{\|\vec{q} + \vec{G}\|}$?

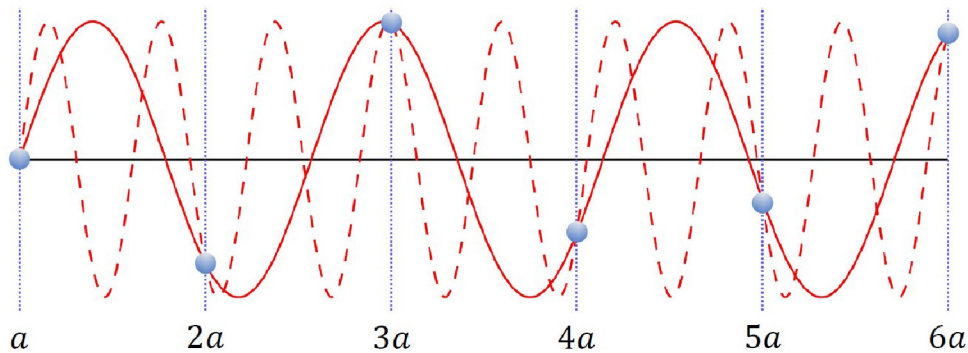


Figura 3.12. Il·lustració del fenomen de solapament en una cadena lineal. La corba contínua representa una ona de longitud d'ona $\frac{2\pi}{\|\vec{q}\|}$, mentre que la corba discontinua representa una ona de longitud d'ona $\frac{2\pi}{\|\vec{q} + \vec{G}\|}$, per a un valor de \vec{G} donat.

Per a respondre a aquestes qüestions, cal adonar-se que les equacions que proposem com a solucions per a descriure una oscil·lació determinada $u_n = u_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}$ són funcions contínues que proporcionen un valor de l'elongació per a qualsevol punt de l'espai \vec{R} . No obstant això, la propagació de l'ona es detecta, únicament, en punts discrets \vec{R}_n corresponents a les posicions atòmiques de la xarxa i que es manifesta per una elongació donada en cada àtom (figura 3.12). En aquest sentit, els moviments que descriuen les dues longituds d'ona $\frac{2\pi}{\|\vec{q}\|}$ i $\frac{2\pi}{\|\vec{q} + \vec{G}\|}$ són totalment equivalents i no es poden distingir. Aquest fenomen és ben conegut en l'àmbit del tractament digital dels senyals i

es coneix com a solapament (o *aliasing*).¹² En l'àmbit de la física de l'estat sòlid, el fenomen de solapament implica que **únicament els valors del vector d'ones \vec{q} continguts en la primera zona de Brillouin tenen sentit físic** i, en conseqüència, hi ha un valor mínim de la longitud d'ona de la vibració a la qual poden sotmetre's els àtoms d'una xarxa. Per exemple, en una cadena lineal, tot valor de \vec{q} amb sentit físic ha de satisfer que $\|\vec{q}\| \leq \frac{\pi}{a}$. Així doncs, la longitud d'ona mínima del mode normal de vibració que es pot propagar per la cadena lineal és $\lambda = 2a$.

El vector $\hbar\vec{q}$, amb unitats de moment, associat a un vector d'ones \vec{q} de l'espai recíproc **contingut dins de la primera zona de Brillouin** es coneix, per la seua similitud formal amb el moment d'una partícula lliure, com a **moment cristal·lí** o **quasi-moment**. El quasi-moment adquirirà una especial rellevància en la secció 3.8 i en el tema 5, en introduir el concepte quasi-moment dels fonons i els electrons, respectivament.

3.4. Acoblament dels modes acústics i òptics amb el so i la llum

En la secció 3.2 hem introduït els conceptes de modes normals de vibració i les branques corresponents: acústiques (LA i TA) i òptiques (LO i TO). Les raons que justifiquen l'apel·latiu de "**branca acústica**" han sigut ja mencionades en l'apartat 3.2.1 i es basen en les característiques dels seus modes normals de vibració en centre de zona ($\lambda \gg a$ i **velocitat de grup independent de q**), que són propietats típiques de les ones acústiques. No obstant això, la similitud va més enllà del que és purament formal, ja que aquests modes normals de vibració són, precisament, les vibracions que s'excitaran quan una ona sonora d'una determinada freqüència incidisca en la superfície d'un sòlid i es propague pel seu interior. Si aquesta ona acústica aconsegueix propagar-se pel sòlid, ho farà amb la mateixa freqüència i amb una velocitat que pot dependre de la direcció de propagació \vec{q} (el més comú) i que és expressada per la velocitat de grup de la branca acústica $v_{g,LA}(qa \ll 1)$ al llarg d'aquesta direcció.

Les **branques òptiques** s'anomenen d'aquesta manera perquè poden arribar a acoblar-se amb la radiació electromagnètica. Per a il·lustrar aquest punt, considerem les relacions de dispersió $\omega(q)$ dels modes de vibració en un sòlid i la d'un feix de llum que viatja pel sòlid amb velocitat c (figura 3.13). A més, cal tenir en compte que un dels requisits que s'han de donar perquè es produísca l'acoblament ressonant entre dues

¹² El fenomen de solapament tracta de la pèrdua d'informació que ocorre quan un senyal digital d'alta freqüència (corba discontinua en la figura 3.12) es converteix en analògica (corba contínua en la figura 3.12) i que, encara que reproduísca el senyal original en certs punts discrets, perd informació.

ones és que posseïsquen el mateix vector d'ones \vec{q} i una energia similar (és a dir, que es garanteix la conservació del moment i l'energia). Fixeu-vos que, com que c és molt major que la velocitat del so, $v_{g,LA}$, la relació de dispersió de la llum només pot creuar-se amb la relació de dispersió dels modes òptics, atès que **les branques òptiques**, al contrari que les acústiques, **posseeixen valors finits no nuls de $\omega(q)$ en centre de zona** (i voltants). El punt d'encreuament que s'il·lustra en la figura 3.13 permet identificar, precisament, els fotons i els modes de vibració que podem acoblar-se respectant els principis de conservació de l'energia i del moment. Per tant, un fotó (de llum infraroja, ja que l'energia dels modes òptics en els sòlids és, típicament, de ~ 10 - 100 meV) pot generar o destruir modes òptics (en centre de zona), però difícilment serà absorbit per a generar modes acústics. Aquest procés és la base de **l'espectroscòpia infraroja** en els sòlids.

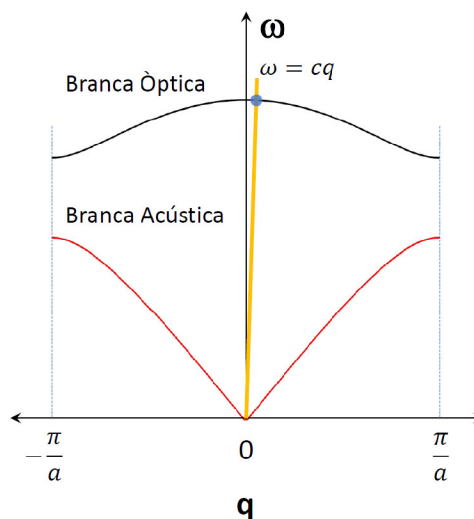


Figura 3.13. Il·lustració de les possibles interaccions de la radiació electromagnètica amb les vibracions dels sòlids. En la il·lustració, s'ha identificat un mode normal de vibració, òptic, que podria interaccionar amb ones electromagnètiques que viatgen pel sòlid a velocitat c , ja que per a aquest mode es garanteix la conservació de l'energia i del moment.

En aquest punt, hem d'aclarir que el fet que un sòlid posseïska branques òptiques no implica, necessàriament, que la llum siga capaç d'interaccionar-hi. Perquè aquesta interacció tinga lloc, a més de garantir-se la conservació de l'energia i del moment, l'excitació dels modes òptics ha de comportar la generació d'un moment dipolar oscil·lant suportat pels enllaços atòmics. Aquesta és la raó per la qual els sòlids amb estructura diamant posseeixen branques òptiques que no interaccionen amb la llum, mentre que els sòlids amb estructura zincblenda sí, com discutirem detalladament en l'apartat 3.5.1.

3.5. Vibracions en sòlids bidimensionals i tridimensionals

En aquest apartat, estudiarem les característiques de les vibracions dels àtoms en xarxes bidimensionals i tridimensionals. Abordarem aquest estudi com la generalització a dues i tres dimensions de la fenomenologia que hem discutit en la secció 3.2 per a les vibracions de la cadena lineal. Aquesta forma de procedir ens permetrà no sols extraure conclusions qualitatives sobre els modes normals de vibració en sòlids complexos, sinó que també ens permetrà obtenir informació quantitativa per a estudiar les propietats vibracionals dels sòlids, encara que cal dir que un estudi rigorós requereix una anàlisi detallada de cada sòlid en particular.

No obstant això, voldríem discutir, en primer lloc, la qüestió de quantes branques cal esperar en un cristall determinat. Considerem un cristall amb una cel·la unitat primitiva que té un motiu format per r àtoms. En general, **per a cada vector d'ones \vec{q} , hi ha en total $D \cdot r$ modes normals de vibració (és a dir $D \cdot r$ branques), on D és la dimensió del problema que pretenem tractar, ja que cada àtom particular pot vibrar en les D dimensions de l'espai. D'aquests $D \cdot r$ branques, D són acústiques i, per tant, $D \cdot r - D$ són òptiques.**

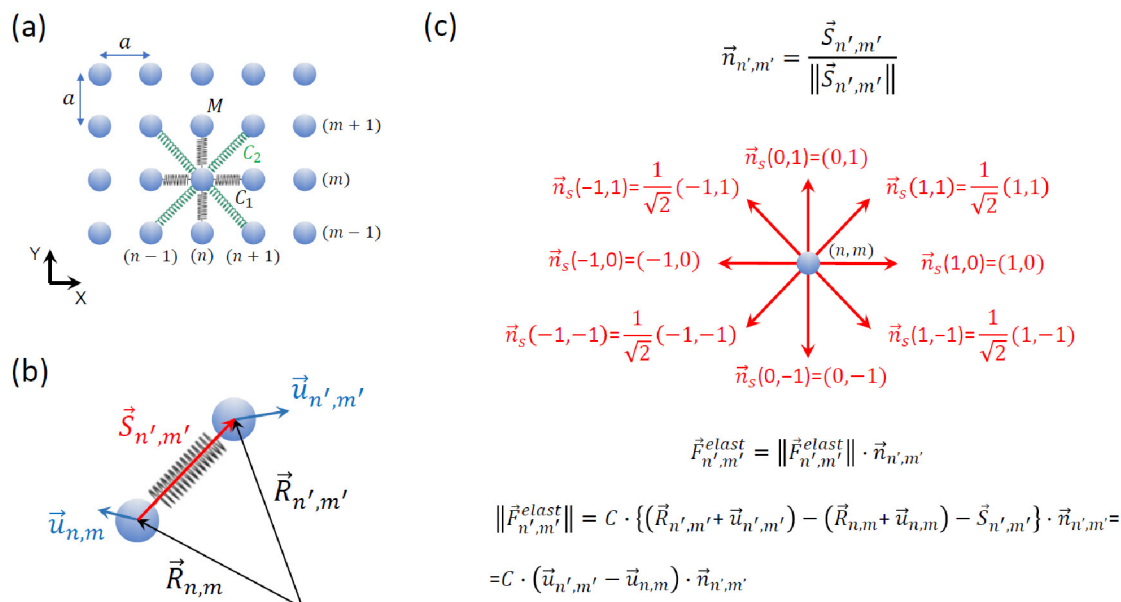


Figura 3.14. (a) Xarxa bidimensional quadrada de paràmetre de xarxa a formada per àtoms de massa M units entre si per enllaços modelitzats per molles idèntiques de constant elàstica C_1 (primer veïns) i C_2 (segons veïns). Les posicions atòmiques són definides per coordenades (n,m) . (b) Esquema vectorial del moviment de vibració d'una de les molles que modelitzen els enllaços entre els àtoms de coordenades (n,m) i (n',m') . (c) Esquema il·lustratiu de la contribució de l'enllaç representat en (b) a la vibració de l'àtom de coordenades (n,m) .

Com a exemple d'un sistema de multidimensional, estudiarem les característiques dels modes normals de vibració dels àtoms d'una xarxa bidimensional quadrada de paràmetre de xarxa a , formada per masses idèntiques M , com es mostra en la figura 3.14a. En aquest cas, suposarem que cada massa està enllaçada als seus primers i segons veïns per molles idèntiques de constant elàstica C_1 i C_2 , respectivament. En aquestes condicions, cal esperar, únicament, modes normals de vibració acústics (LA i TA), atès que el motiu és format per un únic àtom (no considerarem les vibracions TA polaritzats perpendicularment al pla atòmic). Fixeu-vos que, en la figura, hem identificat cada àtom de la xarxa per coordenades (n, m) , amb $n, m \in Z$. Denotarem per $\vec{u}_{n,m}$ l'elongació de la vibració de l'àtom de la xarxa determinat pel vector de posició $\vec{R}_{n,m} = na\vec{i} + ma\vec{j}$ (figura 3.14b).

Definim el vector $\vec{s}_{n',m'} = \vec{R}_{n',m'} - \vec{R}_{n,m}$, que determina la longitud de l'enllaç entre àtoms veïns en condicions d'equilibri (figura 3.14b), i el seu vector unitari $\vec{n}_{n',m'} = \frac{\vec{s}_{n',m'}}{\|\vec{s}_{n',m'}\|}$. Procedint com en les seccions precedents, podem escriure la següent equació del moviment per a les vibracions de l'àtom amb coordenades (n, m) (figura 3.14c):

$$M \frac{d^2 \vec{u}_{n,m}}{dt^2} = \sum_{(n',m')} C_{n',m'} [(\vec{u}_{n',m'} - \vec{u}_{n,m}) \cdot \vec{n}_{n',m'}] \vec{n}_{n',m'} \quad (3.24)$$

On el sumatori s'estén als quatre àtoms primers veïns, amb constant elàstica $C_{n',m'} = C_1$ i als quatre segons veïns, amb constant elàstica $C_{n',m'} = C_2$. Desenvolupant aquesta equació, les seues components vectorials resulten:

-Component \vec{i} :

$$M \frac{d^2 u_{n,m}^x}{dt^2} = -C_1 (u_{n,m}^x - u_{n+1,m}^x) - C_1 (u_{n,m}^x - u_{n-1,m}^x) - \frac{C_2}{2} (u_{n,m}^x - u_{n+1,m+1}^x + u_{n,m}^y - u_{n+1,m+1}^y) - \frac{C_2}{2} (u_{n,m}^x - u_{n-1,m+1}^x - u_{n,m}^y + u_{n-1,m+1}^y) - \frac{C_2}{2} (u_{n,m}^x - u_{n-1,m-1}^x + u_{n,m}^y - u_{n-1,m-1}^y) - \frac{C_2}{2} (u_{n,m}^x - u_{n+1,m-1}^x - u_{n,m}^y + u_{n+1,m-1}^y) \quad (3.25a)$$

-Component \vec{j} :

$$M \frac{d^2 u_{n,m}^y}{dt^2} = -C_1 (u_{n,m}^y - u_{n,m+1}^y) - C_1 (u_{n,m}^y - u_{n,m-1}^y) - \frac{C_2}{2} (u_{n,m}^x - u_{n+1,m+1}^x + u_{n,m}^y - u_{n+1,m+1}^y) - \frac{C_2}{2} (-u_{n,m}^x + u_{n-1,m+1}^x + u_{n,m}^y - u_{n-1,m+1}^y) - \frac{C_2}{2} (u_{n,m}^x - u_{n-1,m-1}^x + u_{n,m}^y - u_{n-1,m-1}^y) - \frac{C_2}{2} (-u_{n,m}^x + u_{n+1,m-1}^x + u_{n,m}^y - u_{n+1,m-1}^y) \quad (3.25b)$$

Si proposem, com a solucions, els modes normals de vibració de la forma:

$$\vec{u}_{n,m} = \vec{u}_o e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{n,m} - \omega t)} = \vec{u}_o e^{i(naq_x + maq_y - \omega t)} \quad (3.26)$$

i tenim en compte que:

$$M \frac{d^2 \vec{u}_{n,m}}{dt^2} = -M\omega^2 \vec{u}_{n,m}$$

i que:

$$\vec{u}_{n',m'} = \vec{u}_o e^{i(n' a q_x + m' a q_y - \omega t)} = e^{i(n'-n) a q_x} e^{i(m'-m) a q_y} \vec{u}_{n,m}$$

Podem combinar les relacions 3.25 i 3.26 per a arribar a l'equació matricial següent:

$$\begin{pmatrix} A_1 + A_2 + A_3 & A_4 \\ A_4 & A_1 + A_2 - A_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u_{n,m}^x \\ u_{n,m}^y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M\omega^2 & 0 \\ 0 & M\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{n,m}^x \\ u_{n,m}^y \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

on

$$\begin{aligned} A_1 &= 2C_2 [1 - \cos(q_x a) \cos(q_y a)] \\ A_2 &= 2C_1 \left[\sin^2 \left(\frac{q_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{q_y a}{2} \right) \right] \\ A_3 &= 2C_1 \left[\sin^2 \left(\frac{q_x a}{2} \right) - \sin^2 \left(\frac{q_y a}{2} \right) \right] \\ A_4 &= 2C_2 \sin(q_x a) \sin(q_y a) \end{aligned}$$

Si resollem l'equació secular que es pot extraure de la relació 3.27,

$$\begin{vmatrix} A_1 + A_2 + A_3 - M\omega^2 & A_4 \\ A_4 & A_1 + A_2 - A_3 - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Obtenim les relacions de dispersió $\omega(\vec{q}) = \omega(q_x, q_y)$ dels modes normals de vibració acústics d'una xarxa quadrada monoatòmica:

$$\omega(q_x, q_y) = \sqrt{\frac{A_1}{M} + \frac{A_2}{M} \pm \sqrt{\left(\frac{A_3}{M}\right)^2 + \left(\frac{A_4}{M}\right)^2}} \quad , \quad (3.28)$$

Per a identificar a quins tipus d'ones corresponen els modes normals de vibració amb aquestes relacions de dispersió, substituïrem els resultats de l'equació 3.28 en l'equació 3.27. A més, per a fixar idees, suposarem que l'ona es propaga en la direcció $\vec{q} = (q_x, 0)$, i això implica que el paràmetre $A_4 = 0$. En aquestes condicions, l'equació 3.27 resulta:

$$\begin{pmatrix} A_3 & 0 \\ 0 & -A_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u_{n,m}^x \\ u_{n,m}^y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm A_3 & 0 \\ 0 & \pm A_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{n,m}^x \\ u_{n,m}^y \end{pmatrix}$$

Que indica que les ones amb les relacions de dispersió representades per l'equació 3.27 corresponen a una ona LA (signe +) i a una ona TA (signe -) que, en el límit $\|\vec{q}\|a \ll 1$,

posseeixen una velocitat de grup constant no isòtrop, és a dir, amb un valor que depèn de la direcció de l'espai recíproc considerada. No obstant això, si assumim que les constants elàstiques segueixen una relació inversament proporcional al quadrat de la distància interatòmica, podem suposar que $C_1 = 2C_2$. En aquest cas, la velocitat de grup de cada una de les ones, en el límit $\|\vec{q}\|a \ll 1$, resulten ambdues ser isòtropes, amb valors:

$$v_g^{LA}(\|\vec{q}\|a \ll 1) = \sqrt{\frac{3C_1}{2M}} a$$

$$v_g^{TA}(\|\vec{q}\|a \ll 1) = \sqrt{\frac{C_1}{2M}} a$$

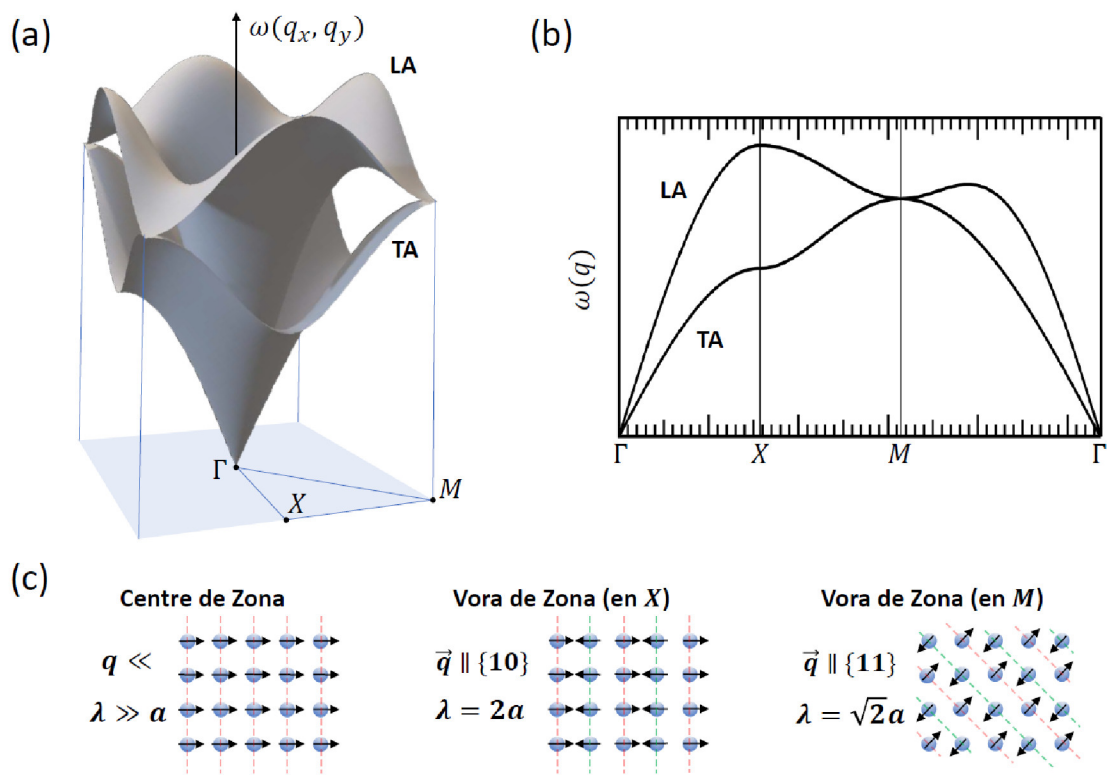


Figura 3.15 (a) Relació de dispersió $\omega(\vec{q}) = \omega(q_x, q_y)$ dels modes normals de vibració LA i TA de la xarxa quadrada monoatòmica en el cas $C_1 = 2C_2$. La relació de dispersió s'ha limitat a valors de $\vec{q} = (q_x, q_y)$ dins de la primera zona de Brillouin. (b) Relació de dispersió $\omega(q_x, q_y)$ de les branques LA i TA mostrades en (a) representades al llarg de les direccions de simetria ΓX , XM i ΓM . (c) Representació dels moviments dels àtoms per als dels modes normals de vibració LA en centre de zona i en vora de zona (tant com en el punt X com en el punt M).

La figura 3.15a representa les relacions de dispersió $\omega(q_x, q_y)$ dels modes LA i TA que s'obtenen per a la xarxa quadrada monoatòmica (amb $C_1 = 2C_2$), en la primera zona de Brillouin. La figura 3.15b mostra, de nou, la relació de dispersió donada per l'equació 3.28, però ara al llarg d'unes direccions de simetria seleccionades.¹³ En particular, al llarg de les direccions ΓX , XM i ΓM . La figura 3.15c representa els moviments que efectuen els àtoms en cada un dels modes normals de vibració LA indicats en la figura: en la proximitat de centre de zona, en vora de zona al voltant del punt X i en vora de zona al voltant del punt M . Noteu que, **quan les ones es propaguen al llarg d'una certa direcció de simetria, és relativament senzill extrapolar com vibren els àtoms usant els resultats obtinguts per a la cadena lineal, atès que els àtoms de cada un dels plans de la família de plans definits pel vector \vec{G} , tal que $\vec{G} \parallel \vec{q}$, vibren solidàriament, és a dir, a l'uníson.**

Com hem vist en el cas de la cadena lineal, els modes normals de vibració amb vector d'ones \vec{q} solen tenir una freqüència en la branca LA major que en la branca TA. Això ocorre també en sistema bidimensional que acabem de discutir (figures 3.15a i 3.15b). No obstant això, voldríem cridar l'atenció sobre el fet que els modes normals de vibració LA i TA siguen degenerats en el punt M de la zona de Brillouin (figures 3.15a i 3.15b). Fixeu-vos que el mode normal de vibració LA, en el punt M, correspon a una vibració en la qual els àtoms de cada pla de la família caracteritzada per $\vec{G} = (11)$ vibren solidàriament (tercer panell en la figura 3.15c), amb plans consecutius vibrant en contrafase. Aquest mode de vibració també es pot visualitzar com una ona TA en la qual els àtoms de cada pla de la família caracteritzada per $\vec{G} = (1\bar{1})$ vibren solidàriament amb plans consecutius vibrant en contrafase. Doncs, per una banda, una ona LA propagant-se en la xarxa quadrada i caracteritzada per un vector d'ones $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(11)$ té el mateix patró de vibració i la mateixa freqüència que una ona TA caracteritzada per un vector d'ones $\vec{q} = \frac{\pi}{a}(1\bar{1})$. Per altra banda, la simetria de la cel·la cúbica, amb un eix de rotació C_4 , implica que les direccions $\vec{G} = (11)$ i $(1\bar{1})$ són equivalents. Aquests dos fets impliquen que els modes normals de vibració LA i TA estan degenerades en el punt M de la xarxa quadrada.

Els resultats que hem presentat en aquesta secció són extrapolables a casos més complexos. No obstant això, més que el càlcul dels modes normals de vibració d'un cristall donat, que cal fer en cada cas particular, volem remarcar que els resultats

¹³ aquesta és la forma usual en la que $\omega(q)$ es representa en la literatura.

presentats ací proporcionen ferramentes genèriques per a elaborar una primera anàlisi dels modes normals de vibració en cristalls més complexos o fins i tot extraure conclusions físiques d'una estructura cristal·lina particular, com veurem en els exemples que discutim a continuació.

3.5.1. Vibracions en estructures diamant i zincblenda

Les estructures diamant i zincblenda (seccions 1.7.2 i 1.7.3) posseeixen una cel·la unitat primitiva amb un motiu format per dos àtoms. Per tant, podem esperar un total de tres branques acústiques (una LA i dues TA) i tres branques òptiques (una LO i dues TO).

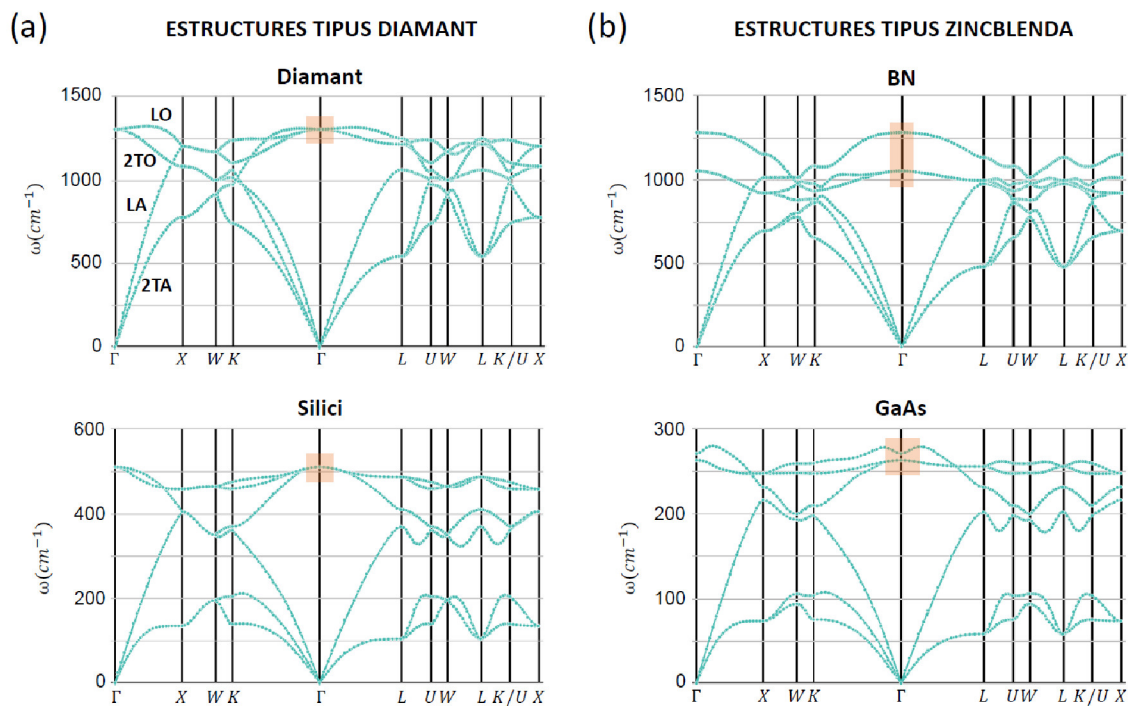


Figura 3.16. Relacions de dispersió dels modes normals de vibració en dos exemples de cristalls amb estructura (a) diamant, com el carboni en la forma diamant o el silici, i (b) zincblenda, com en BN i el GaAs. En la gràfica corresponent al cas del diamant, hem identificat les branques acústiques (LA i TA) i òptiques (LO i TO) que es poden trobar en les quatre gràfiques mostrades. Notem que hi ha dos modes TA i dos TO (denotats com 2TA i 2TO). En les quatre gràfiques volem destacar, amb un rectangle taronja, els valors de la pulsació $\omega(q)$ dels modes òptics en centre de zona.

La figura 3.16 mostra les relacions de dispersió de les branques de vibració ja mencionades, calculades al llarg de les direccions de simetria indicades en cada una de les gràfiques de la figura.¹⁴ Com podem veure, les dades que es mostren en la figura 3.16 són molt similars d'un material a l'altre, a causa de les similituds estructurals (figura

¹⁴ Les relacions de dispersió $\omega(q)$ de la figura 3.16 s'han extret de la web <https://materialsproject.org/>.

1.30). No obstant això, podem destacar els següents fets: (i) Els sòlids amb àtoms més massius posseeixen modes de menors freqüència, consistent amb el que s'espera de l'aplicació del model de molles desenvolupat en aquest tema. (ii) Per la simetria cúbica de les estructures diamant i zincblenda i aplicant un raonament similar al desenvolupat per a la xarxa bidimensional quadrada, els modes LO i TO haurien de ser degenerats en centre de zona. Això és, de fet, el que ocorre en les estructures tipus diamant (figura 3.16a) però, en les estructures zincblenda, la degeneració dels modes òptics en centre de zona es trenca i els modes es desdoblen. L'origen de la ruptura de la degeneració dels modes TO i LO en centre de zona en l'estructura zincblenda és degut al caràcter polar de l'enllaç químic d'aquesta estructura, que difereix del caràcter covalent de l'enllaç en l'estructura diamant. Les característiques del mode de vibració LO en centre de zona impliquen que el catió i l'anió que conformen el motiu de la cel·la de l'estructura zincblenda oscil·len en contrafase (figura 3.17), i això causa una variació harmònica del seu moment dipolar associat ($\Delta\vec{p}$):

$$\Delta\vec{p} = e (\vec{u}_{\text{catió}} - \vec{u}_{\text{anió}}) \propto \vec{u}_o e^{-i\omega t} \quad , \quad (3.29)$$

on e és la càrrega de l'enllaç i $\vec{u}_{\text{catió}}$ i $\vec{u}_{\text{anió}}$ són els vectors de l'elongació del catió i l'anió, respectivament. Aquesta oscil·lació del moment dipolar dona lloc a una ona electromagnètica que es propaga pel cristall. Per contra, les vibracions corresponents als modes de vibració TO en centre de zona comporten, en l'estructura zincblenda, un lliscament relatiu entre els plans atòmics dels cations i els dels anions no alteren el moment dipolar net entre aquests plans atòmics (figura 3.17).

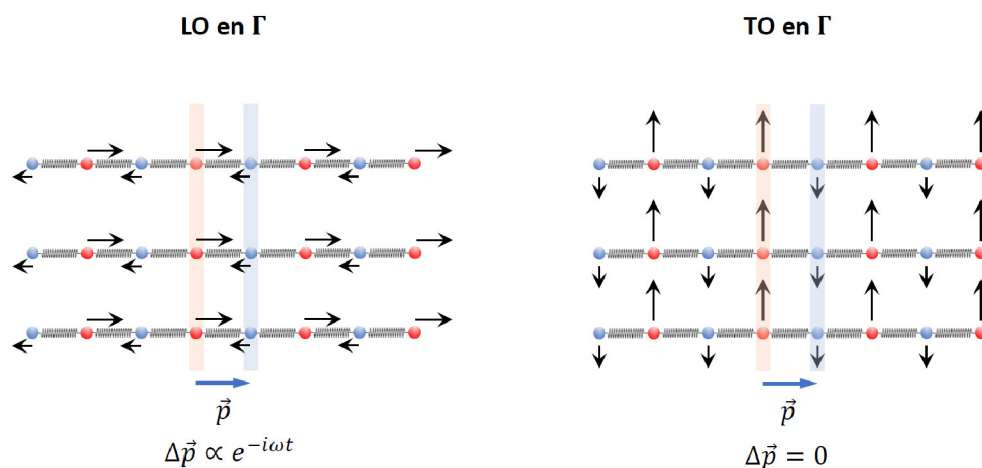


Figura 3.17. Il·lustració dels modes normals de vibració LO i TO en centre de zona en una estructura amb dos àtoms per cel·la unitat primitiva que formen un dipol. Les zones ombrejades corresponen a plans atòmics consecutius del front d'ones, que formen un dipol de moment dipolar \vec{p} . El mode LO comporta una ona electromagnètica associada que no es genera en el cas d'un mode TO, com és el cas de les estructures de tipus zincblenda.

Per tant, des d'un punt de vista dinàmic, les oscil·lacions del moment dipolar de l'enllaç anió-catió donen lloc a una força recuperadora addicional que s'afegeix a la força que hem estudiat fins ara i que hem modelitzat per molles. Aquesta nova contribució a la força recuperadora té l'efecte d'incrementar la constant elàstica efectiva de la molla de l'enllaç anió-catió quan s'excita el mode normal de vibració LO en centre de zona de l'estructura zincblenda, trencant la degeneració dels modes òptics en centre de zona que imposa la simetria cúbica del cristall.

3.5.2. Vibracions en cristalls centrosimètrics

L'operador d'inversió (I) és un operador unitari amb funcions pròpies de paritat definida, parell o imparell (secció 1.8). Com els modes normals de vibració són solucions del hamiltonià del cristall i , en un material centrosimètric, el hamiltonià commuta amb l'operador d'inversió, els modes normals de vibració han de ser compatibles amb les restriccions imposades pel grup puntual C_i (apartat 1.5.3). En conseqüència, **els modes normals de vibració, en un material centrosimètric, tindran paritat definida, parell o imparell, respecte del centre d'inversió**. De manera general, aquests estats, amb una paritat definida, compleixen que (secció 1.8):

$$I|\vec{u}(\vec{R})\rangle = \pm|\vec{u}(\vec{R})\rangle \quad (3.30)$$

On els signes $+$ i $-$ corresponen a les solucions parelles i imparelles, respectivament, i $\vec{u}(\vec{R})$ és l'elongació de la vibració que efectua l'àtom amb vector de posició \vec{R} , amb l'origen de coordenades situat al centre d'inversió.

Per altra banda, la mateixa operació d'inversió, $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$, implica que:

$$I|\vec{u}(\vec{R})\rangle = -|\vec{u}(-\vec{R})\rangle \quad (3.31)$$

Així, si combinem les equacions 3.30 i 3.31, podem comparar l'elongació amb què vibren dos àtoms connectats per l'operació d'inversió en un cristall centrosimètric (és a dir, els àtoms ubicats en $\pm\vec{R}$), corresponents a modes normals de vibracions compatibles amb aquesta operació, i obtenim que:

$$\pm\vec{u}(\vec{R}) = -\vec{u}(-\vec{R}) \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Mode Parell: } \vec{u}(\vec{R}) = -\vec{u}(-\vec{R}) \\ \text{Mode Imparell: } \vec{u}(\vec{R}) = \vec{u}(-\vec{R}) \end{array} \quad (3.32)$$

La figura 3.18 mostra dos exemples de vibracions amb una paritat definida sota l'actuació de l'operador d'inversió espacial, amb centre d'inversió ubicat en el punt \mathbf{O} .

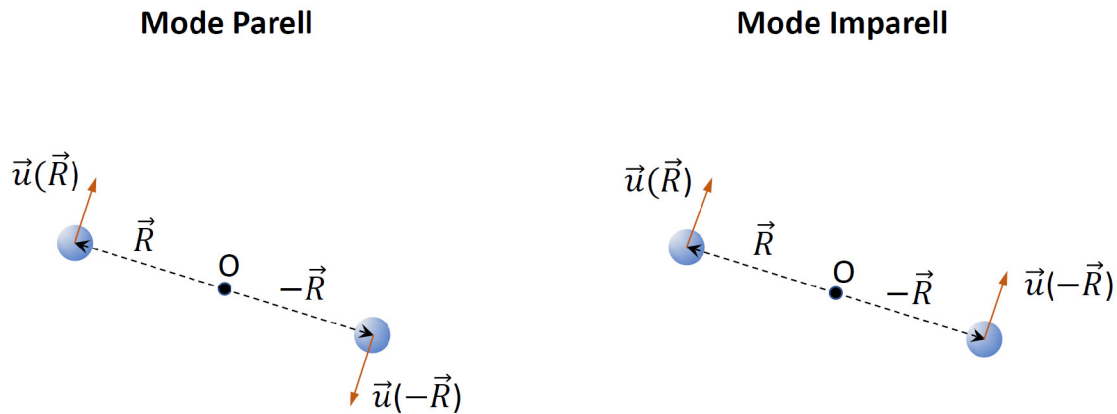


Figura 3.18. Aplicació de l'operador d'inversió I , situat en el punt O , sota dos àtoms amb posicions $\pm\vec{R}$ relacionats per aquesta operació de simetria. Els dos àtoms vibren amb elongació $\vec{u}(\pm\vec{R})$, respectivament. En la figura, s'han il·lustrat dos exemples, un d'un mode de vibració parell sota l'operació d'inversió i un altre imparell.

Un cas que mereix especial atenció correspon als cristalls amb un motiu en el qual algun o alguns àtoms ocupen una posició de centre d'inversió. En aquest cas, els modes normals de vibració seran sempre parells o imparells respecte a l'àtom que ocupe cada un dels diferents centres d'inversió. A continuació, establim algunes pautes genèriques que caracteritzen els modes normals de vibració parells i imparells en aquests materials centrosimètrics.

Considerem, en primer lloc, un mode normal de vibració **parell** respecte a l'àtom que ocupa la posició d'un centre d'inversió. Per aquest mode normal de vibració, dos àtoms qualssevol que estiguen connectats per l'aplicació de l'operador d'inversió es compleix que $\vec{u}(\vec{R}) = -\vec{u}(-\vec{R})$ (equació 3.32). Si fem $\vec{R} \rightarrow 0$, és a dir, ens aproximem a l'àtom que ocupa el centre d'inversió, $\vec{u}(\vec{R} \rightarrow 0) = -\vec{u}(-\vec{R} \rightarrow 0) \Rightarrow \vec{u}(\vec{R} = 0) = 0$. Per tant, podem concloure que un mode normal de vibració **parell**, en un material centrosimètric, es pot identificar pel fet que **l'àtom en el centre d'inversió roman en repòs**, independentment de si es tracta d'un mode òptic o acústic, en centre de zona o en vora de zona.

Considerem, ara, un mode normal de vibració acústic en centre zona. Per la seua condició $\lambda \gg a$, és immediat concloure que **els modes acústics en centre de zona seran imparells en un material centrosimètric**. En canvi, els modes normals de vibració òptics en centre de zona poden ser parells o imparells, depenent de l'estructura del motiu i del nombre de centres d'inversió que tinga. En qualsevol cas, els modes òptics en centre de zona vibren de manera que el centre de masses romanga en repòs, siga el material centrosimètric o no.

Analitzem un cas senzill de material centrosimètric, la **cadena lineal diatòmica** (figura 3.19). En aquest sistema, es poden trobar dues eleccions diferents de la cel·la unitat primitiva que posen en evidència el fet que cada un dels àtoms del motiu ocupen posicions que corresponen a un centre d'inversió (figura 3.19). Aquest fet indica que tots els modes normals de vibració, des del punt de vista de qualsevol d'aquests àtoms, es poden classificar com a parells o imparells.

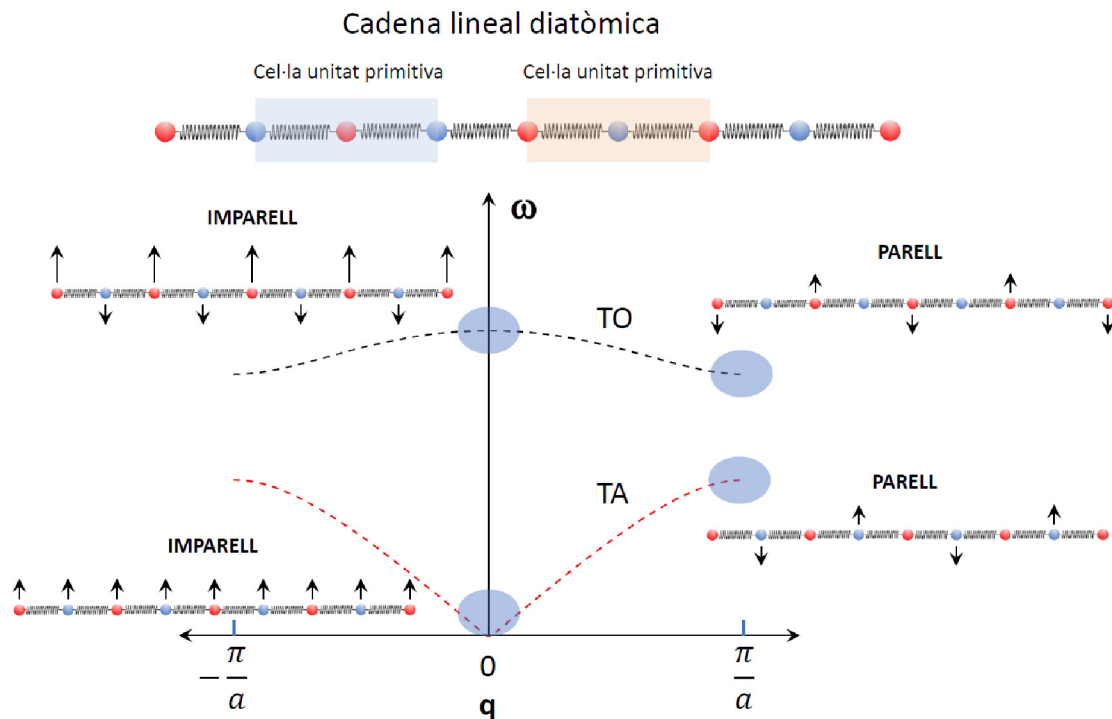


Figura 3.19. Il·lustració dels modes normals de vibració transversals de la cadena lineal diatòmica. Les regions ombrejades de la cadena lineal indiquen dues opcions de cel·la unitat primitiva, que permeten visualitzar l'existència de centres d'inversió situats en els dos tipus d'àtoms. Tenint en compte aquest fet, identifiquem el caràcter parell o imparell dels modes normals de vibració TO i TA en centre i vora de zona. Procedint de manera anàloga, podem establir el caràcter parell o imparell dels modes LA i LO de la cadena lineal diatòmica.

Des del punt de vista de l'espai recíproc, els centres d'inversió de la cadena diatòmica es troben en centre de zona i en vora de zona i, per tant, els modes normals de vibració de la cadena lineal diatòmica han de tenir una paritat ben definida respecte a aquests dos centres d'inversió. De fet, podem veure que els modes normals de vibració parells ocorren en vora de zona, com es mostra en la figura 3.19 per als modes TO i TA, mentre que en centre de zona, en canvi, són imparells.

3.6. Vibracions en cristalls finits

3.6.1. Condicions de contorn cíclics

En l'estudi dels sòlids cristal·lins que duem a terme en aquest curs, hem anat introduint, progressivament, característiques dels sòlids reals. Hem començat el curs introduint el concepte de cristall ideal, amb àtoms estàtics, i posteriorment hem introduït les vibracions dels àtoms de la xarxa. En aquest apartat, farem un pas més enllà i considerarem que els sòlids cristal·lins són finits. Aquest aspecte dels sòlids, veurem, tindrà conseqüències profundes no sols en les propietats vibracionals dels sòlids que descriurem a continuació sinó també, com veurem en el tema 5, en les propietats dels estats electrònics.

El problema de les fronteres dels cristalls, els seus límits espacials, és un camp d'estudi rellevant per si mateix, no sols en física sinó també en química i nanotecnologia, ja que les superfícies dels sòlids són les portes de comunicació amb l'exterior i són crucials en la determinació de la resposta del sòlid sota l'acció d'un estímul extern. En el context del present curs de Física de l'Estat Sòlid, les fronteres han de ser tractades a part, ja que les seues propietats seran diferents de les del volum en trencar-se la simetria de translació inherent a la xarxa cristal·lina. Una manera elegant de treballar matemàticament amb sòlids cristal·lins finits obviant l'existència dels seus límits físics consisteix en l'ús de **condicions de contorn cíclics** o de **Born-von Karman**. Aquestes condicions persegueixen tractar amb un sòlid finit pel que fa al nombre d'àtoms, però infinit pel que fa a la periodicitat de la xarxa, fent que el sòlid es tanque en si mateix. Per exemple, en el cas d'una cadena lineal finita amb paràmetre de xarxa a formada per N cel·les unitat primitiva, l'aplicació de les condicions de contorn cíclics equivaldrien a considerar que la cadena es tanca en si mateixa unint els seus extrems, de manera que qualsevol funció $\Phi(x)$, escalar o vectorial, que representara una propietat física del sòlid compliria que:

$$\Phi(x) = \Phi(x + Na) \quad (3.33)$$

3.6.2. Cadena atòmica finita

En aquest apartat discutirem els efectes de l'aplicació de les condicions de contorn cíclics sobre les característiques de les vibracions dels àtoms dels sòlids finits. Començarem estudiant el cas d'una cadena d'àtoms (no necessàriament monoatòmica). Siga $\vec{u}_n(x)$ l'elongació d'un àtom de la cel·la enèsima (n) d'una cadena finita de longitud $L = Na$ descrita per l'equació 3.4. Combinant aquesta equació amb l'equació 3.33, podem escriure:

$$\vec{u}_{n=0} = \vec{u}_0 e^{-i\omega t} = \vec{u}_{n=Na} = \vec{u}_0 e^{i(qNa - \omega t)} \Rightarrow e^{iqNa} = 1 \quad (3.34)$$

Per tant:

$$qNa = 2m\pi \quad (\text{amb } m \in Z) \Rightarrow q = \frac{m}{N} \cdot \frac{2\pi}{a} \quad (3.35)$$

De tots els valors de q definits per l'equació 3.35, podem veure fàcilment quants estan dins de la primera zona de Brillouin. Si agafem, per simplicitat, l'interval com a primera zona de Brillouin de la cadena atòmica, els valors permesos de q dins de la primera zona de Brillouin són:

$$q = 0, \frac{1}{N} \cdot \frac{2\pi}{a}, \dots, \frac{N-1}{N} \cdot \frac{2\pi}{a} \quad (3.36)$$

Podem concloure, doncs, que en una cadena d'àtoms amb N cel·les unitat, **pel fet de ser finita, només pot acomodar N valors discrets del vector d'ones q dins de la primera zona de Brillouin.**

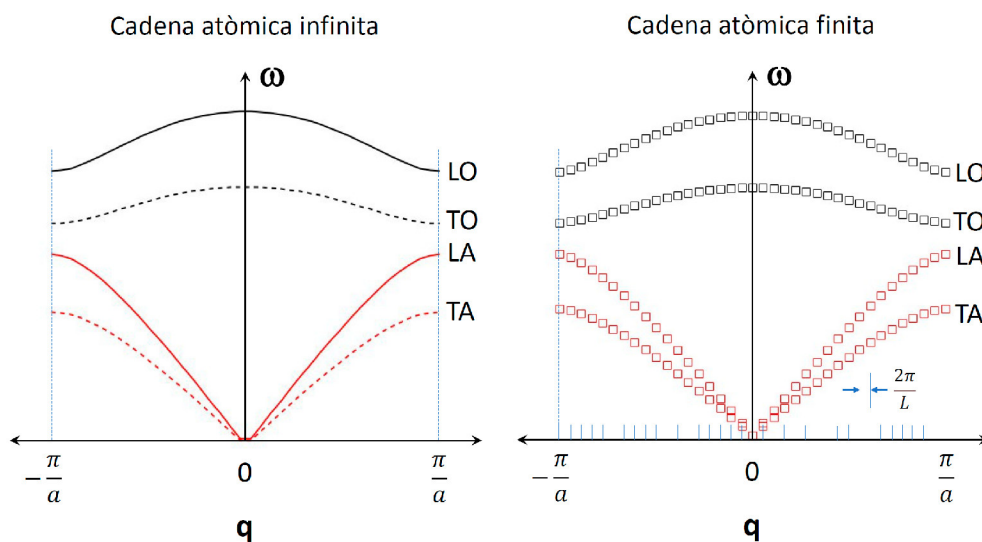


Figura 3.20. Il·lustració del fenomen de discretització de les branques acústiques i òptiques en una cadena lineal diatòmica de paràmetre de xarxa a i longitud $L = Na$, sent N el nombre de cel·les unitat primitiva que componen la cadena. En una cadena finita, la zona de Brillouin és formada per N valors possibles de q , cada un definint un estat de vibració amb pulsació $\omega(q)$.

Noteu que cada un d'aquests valors permesos de q dista del següent en una magnitud $\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$, al llarg de la zona de Brillouin (figura 3.20). Com que la primera zona de Brillouin recull totes les solucions físicament independents de l'equació del moviment dels àtoms

(secció 3.2), l'equació 3.35 indica que **existeixen, per branca, N modes normals de vibració independents o estats permesos de vibració (o simplement estats de vibració) en la cadena atòmica amb N cel·les unitat (figura 3.20).**

3.6.3. Sòlids bidimensionals i tridimensionals finits

La discretització del vector d'ones que hem introduït en l'apartat anterior per a la cadena atòmica finita es pot estendre als sòlids bidimensionals i tridimensionals finits. Podem considerar un sòlid bidimensional de superfície S com la composició de dues cadenes atòmiques perpendiculars entre si, de longituds L_x i L_y i amb N_x i N_y cel·les al llarg de les direccions x i y , respectivament. Per al sòlid cristal·lí bidimensional, el nombre de valors possibles del vector d'ones \vec{q} dins de la primera zona de Brillouin bidimensional serà $N = N_x \cdot N_y$ i cada un ocuparà una superfície efectiva de l'espai recíproc de valor $\frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} = \frac{4\pi^2}{S}$ (figura 3.21a). Anàlogament, un sòlid tridimensional de volum V es pot considerar com la composició de tres cadenes monoatòmiques perpendiculars de longituds L_x , L_y i L_z amb N_x , N_y i N_z cel·les al llarg de les direccions x , y i z , respectivament. En aquest cas, el nombre de valors possibles del vector d'ones \vec{q} dins de la primera zona de Brillouin serà $N = N_x \cdot N_y \cdot N_z$ i a cada un li podem assignar un volum de l'espai recíproc tridimensional de valor $\frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$ (figura 3.21b).

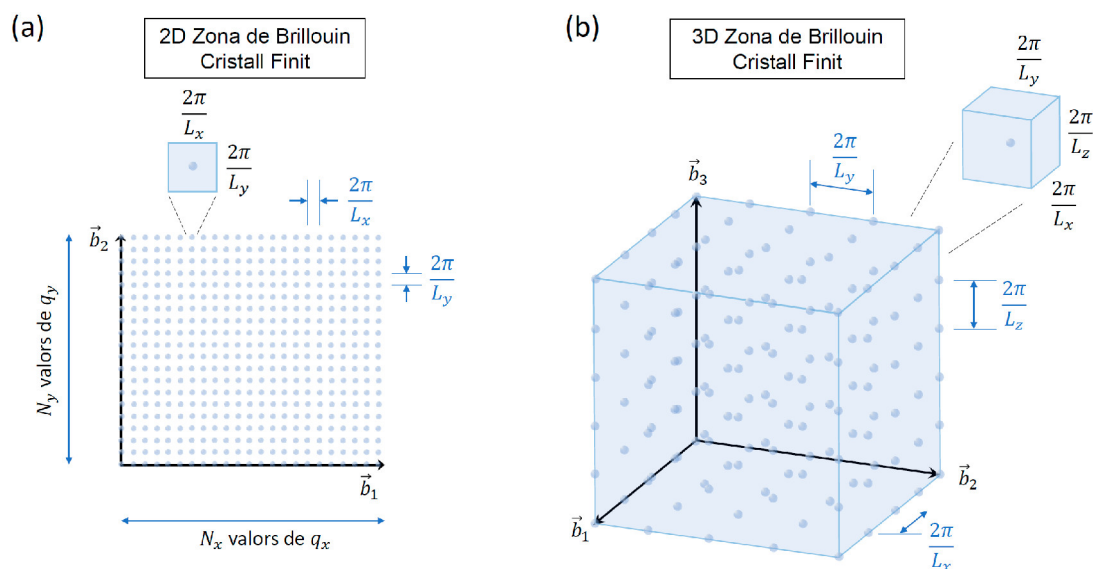


Figura 3.21. Il·lustració de la zona de Brillouin (a) d'un cristall finit quadrat (bidimensional) i (b) d'un cristall finit cúbic (tridimensional). En les dues zones de Brillouin es mostren els N valors possibles del vector d'ones \vec{q} , representats per punts, que componen les zones de Brillouin d'aquests cristalls finits. A cada punt li podem assignar una àrea (volum) $\frac{4\pi^2}{S}$ ($\frac{8\pi^3}{V}$) en els casos 2D i 3D, respectivament.

Les implicacions del caràcter finit dels sòlids seran considerades, en profunditat, en l'estudi de les propietats tèrmiques (tema 4) i electròniques (tema 5) d'aquests.

3.6.4. Nombre de modes normals de vibració en un sòlid finit

Acabarem aquesta secció discutint quants modes normals de vibració cal esperar en un sòlid finit. Durem a terme aquesta anàlisi utilitzant dues argumentacions diferents, amb la finalitat de posar en evidència la relació entre el nombre d'àtoms del sòlid i el nombre de modes normals de vibració diferents que poden excitar-se en aquest sòlid. Considerem, per exemple, un sòlid tridimensional format per N cel·les unitat primitives amb un motiu de r àtoms de manera que $N \cdot r = N_{atm}$ és el nombre d'àtoms del cristall. Com ja hem discutit en la secció 3.5, el nombre de modes normals de vibració possibles d'aquests $N \cdot r$ àtoms ha de ser $3 \cdot N \cdot r$, considerant que les seues oscil·lacions es produeixen en les tres dimensions de l'espai.

Podem arribar al mateix resultat usant una altra argumentació. Hem vist que el nombre de branques de vibració que cal esperar en aquest sòlid tridimensional és $3 \cdot r$ (secció 3.5). A més, com hem vist al llarg de tota aquesta secció, el nombre de valors possibles del vector d'ones \vec{q} en la primera zona de Brillouin és N i, en conseqüència, cada branca posseeix N valors discrets. Per tant, el nombre total de modes normals de vibració és, de nou, $3 \cdot N \cdot r$.

En conclusió, el nombre d'estats de vibració en un sòlid és finit perquè el nombre d'elements que originen aquestes vibracions (és a dir, el nombre d'àtoms), és també finit. Un argument anàleg a aquest s'utilitzarà també en el tema 5 per a introduir la discretització dels valors possibles del vector d'ones \vec{k} dels estats electrònics en el sòlid cristal·lí.

3.7. Dispersió inelàstica de la llum per vibracions

El nostre interès en aquest apartat se centrarà a posar de manifest que **la dispersió de la radiació electromagnètica, en incidir en un sòlid, pot donar informació sobre els seus modes normals de vibració**. Aquesta hipòtesi és el fonament de les tècniques espectroscòpiques conegudes com a **dispersió Raman, dispersió de Brillouin** i la **dispersió inelàstica de raigs X**, entre altres.

En l'apartat 2.3.1 vam descriure el fenomen de la difracció com la dispersió coherent per part d'àtoms estàtics que conformaven una estructura cristal·lina. En aquell estudi, posàvem en evidència que la coherència que donava lloc al senyal difractat era regida

per la periodicitat de la xarxa i les posicions atòmiques relatives. En el punt que ens trobem ara, amb la introducció de les vibracions, cal esperar que les variacions de les posicions atòmiques entorn del seu punt d'equilibri tinga efectes en el senyal difractat.

En aquest apartat, reformularem el fenomen de la difracció incloent-hi les vibracions atòmiques i introduïrem els conceptes bàsics de la tècnica espectroscòpica coneguda com a **dispersió inelàstica de raigs X, Raman i de Brillouin**. El punt de partida serà l'equació 2.14, que ens dona l'expressió de l'ona difractada per un cristall de volum V :

$$A_D = C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV \quad . \quad (3.37)$$

En l'apartat 2.3.1, vam suposar una distribució estàtica de la densitat de càrrega electrònica $\rho(\vec{r} = \vec{r}_o)$, on \vec{r}_o es refereix a les posicions d'equilibri. Per a fer un pas més enllà i tenir en compte les vibracions atòmiques, considerarem que **els electrons es desplacen rígidament amb els nuclis quan aquests fan petits desplaçaments $\vec{u}(t)$** . En conseqüència, podem expressar els vectors de posició de la densitat de càrrega, \vec{r} , com a:

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_o + \vec{u}(t) \quad .$$

Per tant, l'equació 3.37 es pot expressar com a:¹⁵

$$A_D = C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{K}\cdot[\vec{r}_o + \vec{u}(t)]} dV = C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_o} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{u}(t)} dV \quad (3.38)$$

I, en cas de petits desplaçaments, podem considerar que

$$e^{-i\vec{K}\cdot\vec{u}(t)} \approx 1 - i\vec{K}\cdot\vec{u}(t) \quad ,$$

Així, l'equació 3.38 s'expressaria com a:

$$A_D \approx C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_o} dV - iC e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_o} \vec{K}\cdot\vec{u}(t) dV \quad (3.39)$$

Si suposem que la pertorbació $\vec{u}(t)$ que es propaga pel sòlid cristal·lí és un mode normal de vibració amb vector d'ones \vec{q} i pulsació $\omega(q)$, podem escriure:

$$\vec{u}(t) = \vec{u}_o e^{\pm i(\vec{q}\cdot\vec{r}_o - \omega(q)t)} \quad .$$

Introduint aquesta expressió en l'equació 3.39 resulta:

¹⁵ Noteu que, en transformar l'equació 3.37 en la 3.38, hem fet el següent canvi de variable: $\rho(\vec{r})dV \equiv \rho(\vec{r})dV_{\vec{r}} = \rho(\vec{r}_o)dV_{\vec{r}_o} \equiv \rho(\vec{r}_o)dV$. És a dir, en l'equació 3.37 la integració es fa en la variable $V_{\vec{r}}$ i en l'equació 3.38 en la variable \vec{r}_o , encara que les dues variables de volum, $V_{\vec{r}}$ i $V_{\vec{r}_o}$ es refereixen, evidentment, al mateix volum V .

$$A_D \approx C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_o} dV - i C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_o} \vec{K} \cdot \vec{u}_o e^{\pm i(\vec{q} \cdot \vec{r}_o - \omega(q)t)} dV$$

i reagrupant termes:

$$\begin{aligned} A_D &\approx C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_o} dV - i C e^{-i(\omega_0 \pm \omega(q))t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i(\vec{k} \mp \vec{q}) \cdot \vec{r}_o} \vec{K} \cdot \vec{u}_o dV \\ &= A_D^{el} + i A_D^{in} \end{aligned} \quad (3.40)$$

On hem definit:

$$\begin{aligned} A_D^{el} &= C e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_o} dV \\ A_D^{in} &= -C e^{-i(\omega_0 \pm \omega(q))t} \int_V \rho(\vec{r}_o) e^{-i(\vec{k} \mp \vec{q}) \cdot \vec{r}_o} \vec{K} \cdot \vec{u}_o dV \end{aligned}$$

El terme A_D^{el} descriu un procés de dispersió elàstic (és a dir, amb $\omega_{el} = \omega_0$, on ω_{el} és la pulsació de l'ona dispersada) que es coneix com a **dispersió Rayleigh** i que correspon a un cas estàtic similar al descrit per l'equació 2.14. En canvi, el terme A_D^{in} representa un procés de **dispersió inelàstica**, que dona lloc a una ona dispersada amb una pulsació ω_{in} que difereix de la de l'ona incident, exactament en una quantitat igual a la pulsació $\omega(q)$ del mode de vibració.

$$\omega_{in} = \omega_0 \pm \omega(q) \quad (3.41)$$

A més, perquè l'ona dispersada inelàsticament done lloc a feixos difractats d'intensitat no nul·la, el vector d'ones $\vec{K} \mp \vec{q}$ que contribueix a A_D^{in} (equació 3.40) cal que complisca la **condició de Laue** (equació 2.16), de manera que:

$$\vec{K} \mp \vec{q} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k} - \vec{k}_0 \mp \vec{q} = \vec{k} - (\vec{k}_0 \pm \vec{q}) = \vec{G} \quad (3.42)$$

L'equació 3.41 es pot considerar com la llei de **conservació de l'energia**, mentre que l'equació 3.42 representa la relació de conservació del vector d'ones en un procés de dispersió inelàstica de la radiació electromagnètica. En particular, els dos casos descrits per les equacions 3.41 i 3.42 es coneixen com a processos de dispersió **Stokes** i **anti-Stokes**, de manera que:

$$\text{-Processos Stokes:} \quad \begin{cases} \omega_{in} = \omega_0 - \omega(q) \\ \vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{q} + \vec{G} \end{cases} \quad (3.43a)$$

$$\text{-Processos anti-Stokes:} \quad \begin{cases} \omega_{in} = \omega_0 + \omega(q) \\ \vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q} + \vec{G} \end{cases} \quad (3.43b)$$

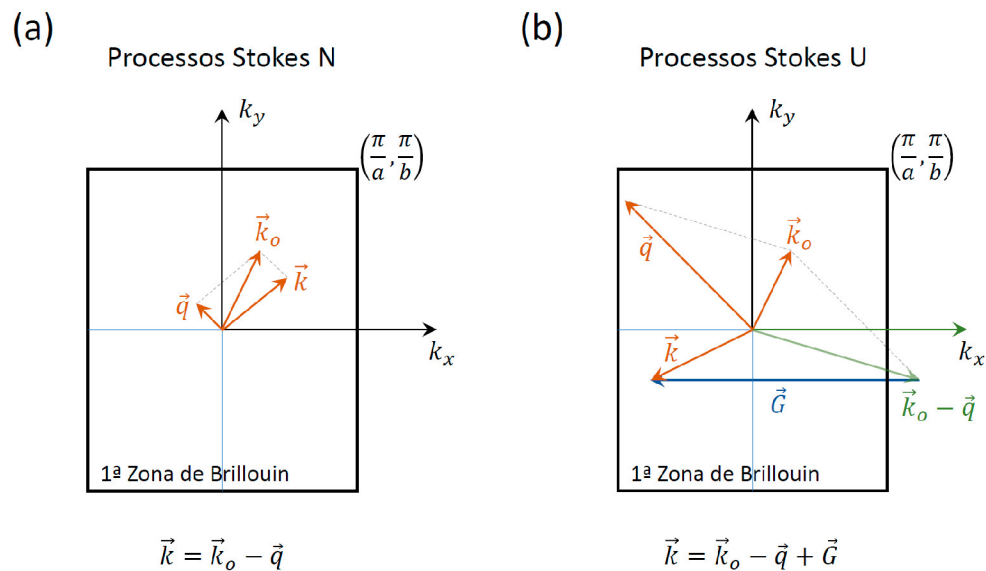


Figura 3.22. Il·lustració esquemàtica d'un procés de dispersió Stokes de tipus (a) normal i (b) Umklapp, en un cristall amb una zona de Brillouin rectangular.

Dins dels processos de dispersió Stokes i anti-Stokes poden tenir lloc fenòmens de **dispersió normal** (Dispersió N), que corresponen al cas $\vec{G} = 0$, i de **dispersió Umklapp** (Dispersió U), que corresponen al cas $\vec{G} \neq 0$. En els processos de dispersió N, participen vectors \vec{k}_0 i \vec{k} continguts dins de la primera zona de Brillouin, mentre que els U involucren un vector \vec{G} de la xarxa recíproca. La figura 3.22 mostra dos exemples de processos Stokes N i U, que il·lustren les seues característiques generals. Com a normal general, els processos de dispersió N involucren modes normals de vibració amb valors del vector d'ona \vec{q} al voltant de centre de zona ($\|\vec{q}\| \ll \frac{\pi}{a}$, on a és el paràmetre de xarxa) i, en qualsevol cas, amb $\|\vec{k}_0 \pm \vec{q}\| < \left\| \frac{\vec{G}}{2} \right\|$ (figura 3.22a). En canvi, en els processos de dispersió U resulta que $\|\vec{k}_0 \pm \vec{q}\| \geq \left\| \frac{\vec{G}}{2} \right\|$, la probabilitat dels quals augmenta quan el mode de vibració involucrat en la dispersió és pròxim a la vora de zona ($\|\vec{q}\| \approx \frac{\pi}{a}$). En aquests processos (com el que es mostra en la figura 3.22b) serà necessària la participació d'un vector \vec{G} de la xarxa recíproca perquè la resposta vibratòria dels àtoms d'un cristall a la pertorbació externa \vec{k}_0 , que vindria descrita pel vector d'ones $\vec{k}_0 \pm \vec{q}$ a priori, s'enquadre dins de la primera zona de Brillouin amb el fi de mantenir el sentit físic del procés de dispersió (secció 3.3).

Fixeu-vos que els processos U involucren fonons de major energia que els processos N (secció 3.2); per tant, seran menys probables a baixes temperatures i a temperatura

ambient. Ara bé, la probabilitat dels processos U augmentarà a altes temperatures i, de fet, són necessaris per a explicar la resistivitat tèrmica dels cristalls d'alta puresa.¹⁶ En processos que involucren radiació visible o infraroja, els processos N seran dominants.

En el que segueix, restringirem la nostra discussió de la interacció llum-matèria als processos de dispersió inelàstica més probables a temperatura ambient (els processos N). Per a aquests, podem escriure:

$$\text{- Processos Stokes (Dispersió N):} \quad \begin{cases} \omega_{in} = \omega_0 - \omega(q) \\ \vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{q} \end{cases} \quad (3.44a)$$

$$\text{- Processos anti-Stokes (Dispersió N):} \quad \begin{cases} \omega_{in} = \omega_0 + \omega(q) \\ \vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q} \end{cases} \quad (3.44b)$$

3.7.1. Dispersió inelàstica de raigs X.

En aquest apartat particularitzarem la discussió anterior al cas de la dispersió inelàstica dels raigs X. La figura 3.23a mostra un espectre de dispersió inelàstica de raigs X adquirit amb una configuració experimental definida per un cert angle $2\theta = \angle \vec{k}, \vec{k}_0$ (figura 3.23b). Admetem que l'espectre adquirit evidencia processos de dispersió Stokes de tipus N que tenen lloc amb l'emissió (excitació) d'un mode de vibració de vector d'ones \vec{q} (equació 3.44a). Fixeu-vos que, en un procés de dispersió inelàstica de raigs X com el que s'il·lustra en aquesta figura, es compleix que:

$$\omega_0 \gg \omega(q) \Rightarrow \|\vec{k}\| \approx \|\vec{k}_0\| \Rightarrow \|\vec{q}\| \approx 2\|\vec{k}_0\| \sin\theta \quad (3.45)$$

A més, com que la longitud d'ona dels raigs X és de l'ordre de la distància interatòmica, tenim que $\|\vec{k}_0\| \frac{2\pi}{a}$ i que, per tant, $\|\vec{q}\| \frac{4\pi}{a} \sin\theta$. En conseqüència, variant gradualment l'angle θ , es podrien arribar a detectar fonons tant de centre de zona com de vora de zona (figura 3.23c). De fet, en l'exemple de la figura 3.23a, el mode normal de vibració involucrat en la dispersió dels raigs X és prop del punt L de la zona de Brillouin al llarg de la direcció ΓL .

La difracció inelàstica de raigs X és una de les eines més útils per a l'estudi dels modes normals de vibració que existeixen dins de la zona de Brillouin, encara que es requereix l'ús de grans instal·lacions de tipus sincrotró. Les tècniques de dispersió Raman o de

¹⁶ Considerem el vector unitari $\vec{n}_{k_0} = \frac{\vec{k}_0}{\|\vec{k}_0\|}$. Fixeu-vos que els vectors \vec{k} i \vec{n}_{k_0} , majoritàriament, verifiquen que $\vec{k} \cdot \vec{n}_{k_0} > 0$ en els processos N (figura 3.22a), mentre que $\vec{k} \cdot \vec{n}_{k_0} < 0$ en els processos U. És a dir, en els processos de dispersió U, els modes de vibració dispersats són, amb una alta probabilitat, retrodispersats. Això indica que els processos U entre fonons són crucials per a explicar la resistivitat tèrmica dels sistemes cristal·lins.

Brillouin que presentem a continuació, per contra, són útils per a estudiar els modes normals de vibració al voltant de centre de zona en sòlids cristal·lins.

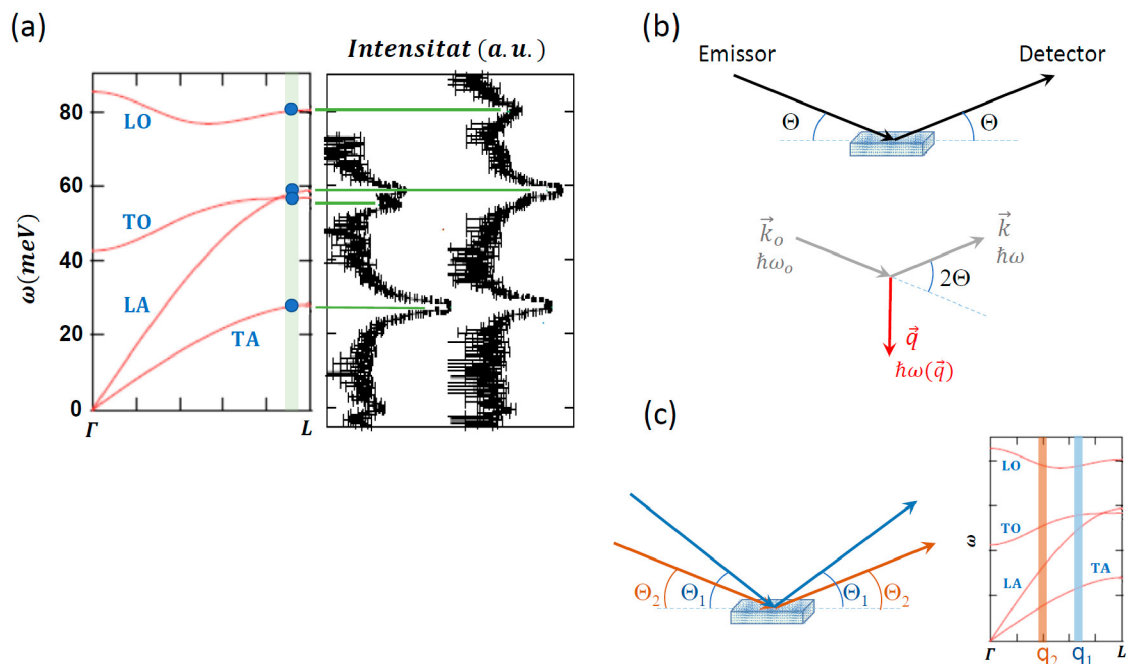


Figura 3.23. (a) Exemple d'un espectre adquirit en una experiència de dispersió inelàstica de raigs X en la qual s'observen pics corresponents a processos de dispersió causats pels modes normals de vibració que es donen, en aquest experiment particular, en el punt de vector d'ones de la direcció ΓL indicat en la figura per una franja verda. (b) Esquema de la configuració experimental usual d'un experiment de dispersió inelàstica de raigs X i de la relació que hi ha entre els vectors d'ona dels raigs incident, el dispersat i el del mode normal de vibració responsable de la dispersió (assumint dispersió normal). Fixeu-vos que aquesta configuració experimental és, de fet, la mateixa que la d'un experiment de difracció usual. (c) Il·lustració de dos experiments de dispersió inelàstica de raigs X, realitzats amb angles Θ_1 i Θ_2 , en els quals s'espera obtenir senyals (pics) corresponents als modes normals de vibració que es donen, respectivament, amb valors del vector d'ona q_1 i q_2 indicats en la figura.

3.7.2. Dispersió Raman

Els fenòmens de **dispersió Raman** i de **dispersió de Brillouin** que descriurem a continuació estan basats en els mateixos processos físics que hem descrit dins d'aquesta secció. És a dir, l'emissió de radiació per part d'un núvol electrònic vibrant sota l'acció d'un camp electromagnètic extern. Per tant, obtindrem, en essència, un tipus de senyal similar (equacions 3.41-3.44). No obstant això, hi ha certs aspectes particulars d'aquests processos de dispersió que voldríem destacar, com són (i) la naturalesa dels modes normals de vibració involucrats en la dispersió Raman i de Brillouin i (ii) el mecanisme que permet la interacció llum-matèria en aquests processos de dispersió.

En experiències de dispersió Raman i de Brillouin usen **radiació electromagnètica corresponent a la zona de l'espectre visible o infraroig**. Aquesta radiació posseeix una longitud d'ona unes 1000 vegades major que els valors usals dels paràmetres de xarxa, la qual cosa implica (equació 3.45) que només els modes de vibració en **centre de zona** poden prendre part en aquests mecanismes de dispersió. En el cas particular de la **dispersió Raman** (o efecte Raman), els processos de dispersió inelàstica són el resultat de la interacció de la llum amb els **modes vibracionals i/o rotacionals òptics** en centre de zona amb els quals poden vibrar els àtoms del material. En l'efecte Raman, la interacció llum-matèria es produeix a través de la **polaritzabilitat** dels electrons de valència (núvol electrònic) dels àtoms del motiu.¹⁷ Considerem una ona d'equació $\vec{E}_o \cos \omega_o t$ que incideix en un sòlid. Aquesta ona indueix, mitjançant el tensor de **susceptibilitat dielèctrica** χ , una polarització \vec{P} :

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi \vec{E}_o \cos \omega_o t \tag{3.46}$$

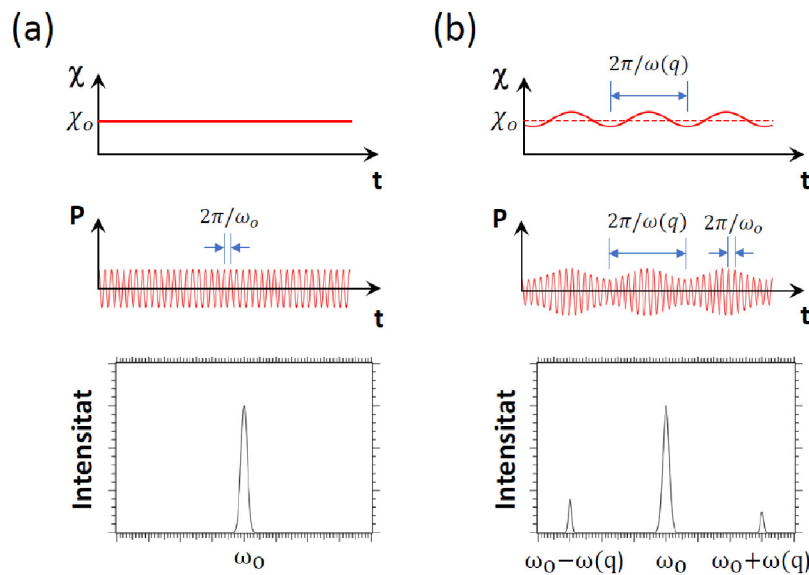


Figura 3.24. (a) Dependència temporal de la polarització d'un sòlid en el qual incideix un feix de llum de pulsació ω_o , suposant que (a) el núvol electrònic té polaritzabilitat nul·la (susceptibilitat dielèctrica independent del temps) i (b) que el núvol electrònic vibra amb pulsació $\omega(q)$ (susceptibilitat dielèctrica variable en el temps). En el primer cas, el procés de dispersió de la llum és elàstic i en el segon cas dona lloc, a més, a processos de dispersió inelàstica, identificats pels feixos dispersats amb pulsacions $\omega_o \pm \omega(q)$. Els dos gràfics inferiors en (a) i (b) són dos espectres com els que s'obtenen en experiments de dispersió Raman.

¹⁷ Polaritzabilitat és la facilitat amb la qual el núvol electrònic dels àtoms del motiu es distorsiona sota l'acció d'un camp elèctric extern.

que, com sabem per les lleis de l'electrodinàmica, origina l'emissió de radiació a causa de la seua variació temporal. Si la polaritzabilitat dels electrons de valència és nul·la, la susceptibilitat dielèctrica no es veurà pertorbada pel camp elèctric incident i la radiació emesa correspondrà a la que cal esperar en un procés de dispersió Rayleigh (figura 3.24a). En canvi, si el núvol electrònic (els electrons de valència) vibra solidàriament amb els ions de la xarxa, la susceptibilitat dielèctrica serà sensible a aquests desplaçaments electrònics i tindrem que $\chi = \chi(u(q))$ (figura 3.24b), afavorint-se la interacció de la llum amb els modes de vibració òptics (secció 3.4). Assumint que aquestes vibracions són menudes i harmòniques ($u = u_o \cos[\omega(q)t]$), podem aproximar la susceptibilitat dielèctrica, a primer ordre, per l'expressió:

$$\chi(u(q)) \approx \chi_o + u \left. \frac{d\chi}{du} \right|_{q=0} = \chi_o + \left. \frac{d\chi}{du} \right|_{q=0} u_o \cos[\omega(q)t], \quad (3.47)$$

que representa una susceptibilitat dielèctrica variable amb el temps com la que es mostra en la figura 3.24b. Combinant les equacions 3.46 i 3.47, la polarització resultant és, en aquest cas:

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi_o \vec{E}_o \cos \omega_o t + \epsilon_o \left. \frac{d\chi}{du} \right|_{q=0} u_o \cos[\omega(q)t] \vec{E}_o \cos \omega_o t = \epsilon_o \chi_o \vec{E}_o \cos \omega_o t + \frac{\epsilon_o}{2} \left. \frac{d\chi}{du} \right|_{q=0} u_o \vec{E}_o \{ \cos[\omega(q) + \omega_o]t + \cos[\omega(q) - \omega_o]t \} \quad (3.48)$$

L'expressió 3.48 indica que la dispersió de llum visible o infraroja per vibracions (òptiques) pot donar lloc a ones inelàstiques de pulsació $\omega(q) \pm \omega_o$ (figura 3.24b), que poden ser detectades en un experiment d'espectroscòpia Raman. Noteu que (equació 3.48) **un requisit per a observar el senyal Raman és:**

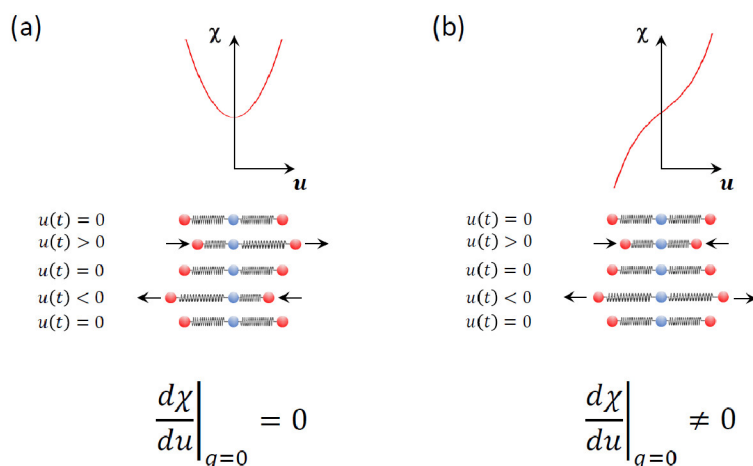


Figura 3.25. Variació de la susceptibilitat dielèctrica χ amb l'elongació d'una vibració $u(t)$ corresponent a un mode normal de vibració (a) imparell i (b) parell. En la figura, es mostra el patró de vibració dels àtoms per a diferents elongacions $u(t)$. Si el mode és imparell, $\chi(u)$ té un punt de derivada nul·la en $u = 0$ (en l'exemple de la figura, un mínim).

$$\left. \frac{d\chi}{du} \right|_{q=0} \neq 0 \quad (3.49)$$

Per tant, **si la polaritzabilitat del núvol electrònic del motiu atòmic presenta un mínim en la posició d'equilibri** (i, en conseqüència, també la susceptibilitat dielèctrica) la polarització varia harmònicament amb pulsació ω_o i **no es podrà observar el senyal corresponent a la dispersió Raman** (evidentment, sí que serà possible observar el senyal de dispersió Rayleigh).

El comportament de la susceptibilitat dielèctrica (o la polaritzabilitat del núvol electrònic dels àtoms del motiu) amb les vibracions és clau, doncs, per a determinar l'efectivitat del mecanisme de dispersió Raman. Les figures 3.25a i b mostren dos exemples il·lustratius de les dues situacions extremes que es poden donar, que corresponen, respectivament, a un mode imparell i parell d'una cadena diatòmica, la qual és un sistema centrosimètric i, per tant, tots els seus modes de vibració tenen una paritat definida respecte del centre d'inversió. Des del punt de vista que ens ocupa, l'aspecte clau de la discussió és el comportament distintiu de la funció $\chi(u)$ amb el temps. La figura 3.25a mostra l'evolució temporal d'un mode de vibració amb una deformació del núvol electrònic idèntica per a $u < 0$ i $u > 0$, la qual cosa indica que la susceptibilitat dielèctrica posseeix un mínim en la posició d'equilibri i, per tant, representa un mode de vibració **inactiu Raman**. En canvi, en el mode de vibració representat en la figura 3.25b, el núvol electrònic presenta una deformació quan $u > 0$ que és totalment oposada a la que es produeix quan $u < 0$, indicant que aquest mode de vibració és **actiu Raman**. El fet que evidencien la figura 3.25 són generalitzables a qualsevol sòlid. Per tant, com a regla general, podem concloure que **els modes de vibració que podem classificar com a simètrics o parells són actius Raman, mentre que els imparells o antisimètrics són inactius Raman**. Si el mode de vibració no té una paritat definida, només la seua part simètrica contribuirà al senyal Raman.¹⁸

La interacció llum-matèria que dona lloc a l'efecte Raman es basa en la modulació de la susceptibilitat dielèctrica, que és una magnitud d'origen microscòpic basada en els dipòls associats als enllaços químics. Per tant, i a diferència de la tècnica de dispersió inelàstica de raigs X, l'espectroscòpia Raman es pot usar per a estudiar les vibracions no sols de sòlids cristal·lins sinó també de sistemes mancats d'ordre com gasos, líquids i molècules. Més encara, el patró de vibració d'una molècula constitueix una signatura de la seua presència. Aquests fets han motivat que aquesta tècnica d'espectroscòpia no

¹⁸ Qualsevol funció es pot expressar com a suma d'una funció simètrica i una altra antisimètrica: $f(x) = \frac{f(x)+f(-x)}{2} + \frac{f(x)-f(-x)}{2}$

invasiva siga una de les més usades per a la identificació dels compostos orgànics i inorgànics independentment del seu estat (sòlid, líquid o gasós). No en va el vehicle d'exploració *Perseverance* que la NASA va desplegar en Mart el 2021 porta incorporat un equip d'anàlisi per espectroscòpia Raman dedicat a la identificació química dels materials.

3.7.3. Dispersió de Brillouin

La **dispersió de Brillouin** és un fenomen de dispersió inelàstica que ocorre com a resultat de la interacció de la llum amb els **modos acústics en centre de zona** o ones sonores del material. En aquest sentit, la dispersió de Brillouin és semblant a l'efecte Doppler. L'origen físic del mecanisme que participa en la dispersió de Brillouin és el mateix que el de l'efecte Raman, és a dir, la modulació de la susceptibilitat dielèctrica mitjançant les petites pertorbacions periòdiques que introdueixen les ones sonores que es propaguen pel medi, encara que la detecció del senyal procedent d'aquests processos de dispersió requereix tècniques interferomètriques d'alta resolució de tipus Fabry-Perot. La figura 3.26 mostra un exemple d'un fenomen de dispersió normal de Brillouin. Com ja sabem, si ens restringim a un procés de dispersió normal ($\vec{G} = 0$), podem escriure que (equació 3.44):

$$\vec{q} = \pm(\vec{k} - \vec{k}_o) \quad , \quad (3.50)$$

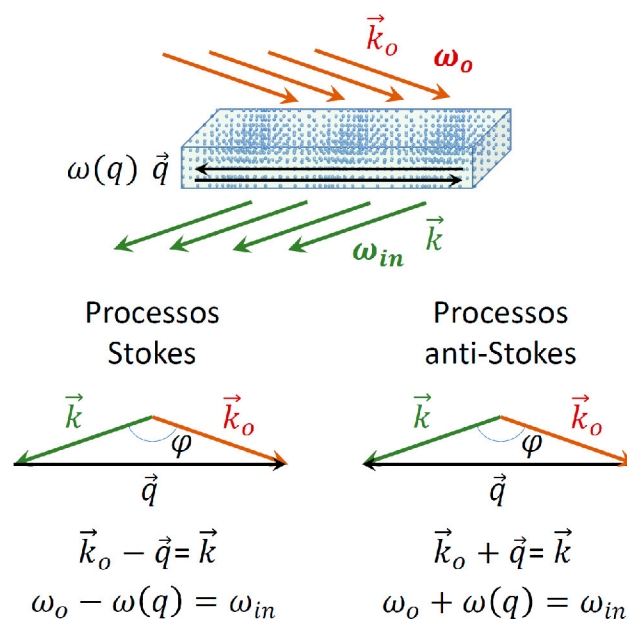


Figura 3.26. Esquema de la dispersió d'un feix de llum de vector d'ones \vec{k}_o i pulsació ω_o , per l'acció d'un mode de vibració de vector d'ones \vec{q} i pulsació $\omega(q)$. Com a resultat de la dispersió, s'emet un feix de llum de vector d'ones \vec{k} i pulsació ω . Aquest procés de dispersió donaria lloc a processos Stokes i anti-Stokes, com s'indica en la figura.

on el signe positiu correspon als processos anti-Stokes i el negatiu als processos Stokes. Usant l'equació 3.50, es pot escriure que:

$$\|\vec{q}\|^2 = \|\vec{k}\|^2 + \|\vec{k}_o\|^2 - 2\|\vec{k}\| \cdot \|\vec{k}_o\| \cos\varphi \quad (3.51)$$

La dispersió de Brillouin involucra modes de vibracions acústiques en centre de zona i, per tant, amb pulsacions $\omega(q)$ molt menors que les de la llum. En aquest cas, la conservació de l'energia ens permet assumir que $\|\vec{k}\| \approx \|\vec{k}_o\|$. En conseqüència, l'equació anterior condueix a:

$$\|\vec{q}\|^2 \approx 2\|\vec{k}_o\|^2 \cdot (1 - \cos\varphi) = 4\|\vec{k}_o\|^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \Rightarrow \|\vec{q}\| \approx 2\|\vec{k}_o\| \sin \frac{\varphi}{2} \quad (3.52)$$

L'equació 3.52 ens permet expressar la pulsació de l'ona sonora responsable del procés de dispersió de la llum com a:

$$\omega(q) = \|\vec{q}\| \cdot v_s = 2\|\vec{k}_o\| v_s \sin \frac{\varphi}{2} = 2n \frac{\omega_o}{c} v_s \sin \frac{\varphi}{2} = n \frac{4\pi}{\lambda_o} v_s \sin \frac{\varphi}{2} \quad (3.53)$$

On n és l'índex de refracció del material, c és la velocitat de la llum en el buit i v_s és la velocitat de grup de l'ona sonora. L'equació 3.53 revela que **no es produeixen processos dispersió cap avant** ($\varphi = 0$), **mentre que s'afavoreix els processos de retrodispersió** ($\varphi\pi$).

La tècnica de dispersió de Brillouin és sovint usada en l'estudi de les propietats elàstiques dels materials i en el desenvolupament de les modernes tecnologies de processament de senyals acústic-òptics.

3.7.4. Espectres de dispersió Raman i de Brillouin

En les seccions 3.7.2 i 3.7.3. hem introduït els fenòmens de dispersió Raman i dispersió de Brillouin. En aquest apartat presentarem i descriurem el tipus de senyal resultant d'aquests processos de dispersió inelàstica.

La figura 3.27 il·lustra la intensitat de la llum dispersada que es podria arribar a observar en dos experiments diferents: un d'efecte Raman (amb senyals corresponents als pics identificats com DRy i DR) i un altre de dispersió de Brillouin (amb senyals corresponents als pics DRy i DB), en els casos de processos Stokes i anti-Stokes. Recordeu que les pulsacions $\omega(q)$ dels modes normals de vibració acústics són molt menors que els dels òptics, almenys en centre de zona (secció 3.2). Per tant, els pics DB apareixeran més prop del pic DRy que els pics DR. A més, voldríem mencionar els processos anti-stokes típicament donen un senyal menys intens que els corresponents processos stokes. Aquest efecte és més evident per als modes de vibració de més alta energia, com és el

cas dels modes òptics (és a dir, en els experiments de dispersió Raman). L'explicació d'aquest efecte es basa en el fet que els processos anti-Stokes requereixen recórrer a un fonó (absorbint-lo) per a tenir lloc. Com veurem en el tema següent, la població de fonons depèn de la temperatura, de manera que, a major temperatura, major població de fonons. En un experiment de dispersió Raman en funció de la temperatura, s'observa que la intensitat del senyal dels processos Stokes i anti-Stokes tendeixen a igualar-se entre si a mesura que augmenta la temperatura (figura 3.27), ja que la condició de tenir una població de fonons que alimente els processos anti-Stokes és, cada vegada, menys restrictiva. En el que respecta a un experiment de dispersió de Brillouin, el valor més probable de la pulsació $\omega(q)$ dels modes acústics augmenta linealment amb la temperatura (exercici 4.2), per la qual cosa els pics DB tendiran a desplaçar-se, allunyant-se del pic DRy (figura 3.27), a mesura que augmenta la temperatura.

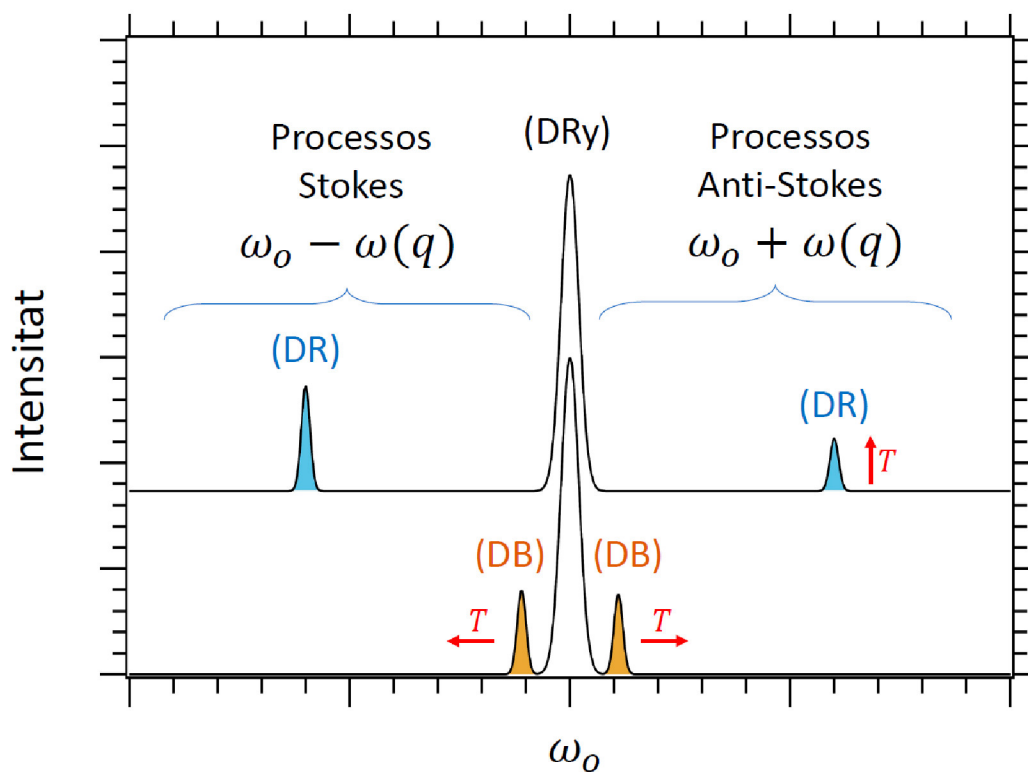
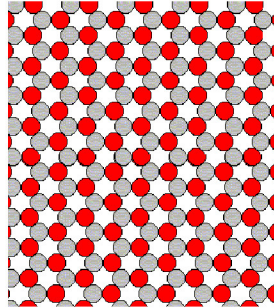


Figura 3.27. Intensitat de la llum dispersada que es pot obtenir en un experiment estàndard de dispersió Raman (espectre superior) i en un experiment de dispersió de Brillouin (espectre inferior) quan incideix radiació visible o infraroja de pulsació ω_0 en un sòlid donat. Els dos espectres estan desplaçats verticalment l'un de l'altre per a facilitar la comparació. En aquests espectres es poden observar els pics corresponents a la dispersió elàstica o de Rayleigh (identificats com a DRy), els corresponents a la dispersió Raman (identificats com a DR) i els corresponents a la dispersió de Brillouin (identificats com a DB), tant per als processos Stokes com anti-Stokes. En la figura hem indicat amb fletxes les variacions que s'observarien en els pics DB i DR (tant en la seua posició com en la seua intensitat) si realitzàrem un experiment de dispersió Raman o de Brillouin en el mateix material a temperatures més elevades.

Noteu que, en els experiments mostrats en la figura 3.27, hem suposat que cada espectre ha contribuït un únic mode de vibració (òptic o acústic). En un sòlid real, on existeixen diferents modes acústics i òptics, longitudinals i transversals, els experiments poden mostrar diferents pics, Stokes i anti-Stokes, corresponents a diferents contribucions.

QÜESTIONS LLIÇÓ 1. ESTRUCTURA CRISTAL·LINA.

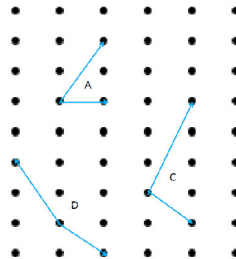
1.1 En la següent xarxa bidimensional, determineu una cel·la primitiva unitat i una base.



1.2 El següent mosaic ha sigut elaborat per l'artista japonès Makoto Nakamura. Identifiqueu una cel·la primitiva unitat i una base.

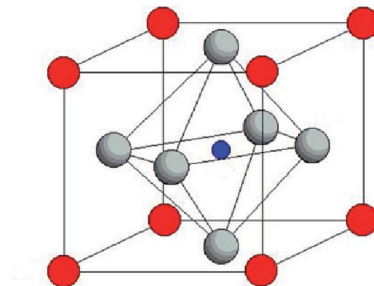


1.3 Considereu la xarxa bidimensional rectangular de la figura. S'hi han representat els vectors base de quatre cel·les unitat diferents.



- a) Quants punts de la xarxa conté en total cada una?
- b) Quines són primitives?
- c) Quines són no primitives?
- d) Determineu la cel·la de Wigner-Seitz corresponent.

1.4 Descriviu l'estructura de la figura adjunta com a xarxa més una base atòmica, i doneu la fórmula estequiomètrica. És compatible amb el compost $BaTiO_3$?



1.5 a) Per a valors determinats dels paràmetres de xarxa, una xarxa de Bravais trigonal pot donar lloc a una xarxa cúbica. Calculeu el valor dels paràmetres de xarxa trigonal que donen lloc a una xarxa cúbica simple d'aresta a , a una cúbica centrada en cares i a una cúbica centrada en cos.

b) L'estirament d'una cel·la cúbica simple al llarg d'una aresta dona lloc a una cel·la tetraèdrica. La mateixa deformació per a una cúbica centrada en cos origina una tetragonal centrada en cos. Raoneu per què no es considera l'existència d'una tetragonal centrada en cares obtinguda a partir de l'estirament d'una cúbica centrada en cares.

c) Argumenteu que una cel·la monoclínic centrada en cos es pot descriure també amb una cel·la monoclínic centrada en base.

1.6 Determineu les matrius que determinen les següents operacions de simetria:

a) Inversió.

b) Reflexió per un pla determinat per un vector unitari \vec{n} perpendicular al pla. Particularitzeu l'expressió per a un pla que continga a l'eix Z i que formi 45 graus amb l'eix X. Ajuda: Convé descompondre el vector que es reflecteix en les seues components paral·lela i perpendicular al pla.

c) Rotació d'angle φ al voltant d'un eix que continga el vector unitari \vec{n} . Determineu, en concret, la matriu de rotació corresponent a un angle φ al voltant de l'eix Z així com la rotació de 180 graus al voltant d'un eix contingut en el pla XY i que forma 45 graus amb l'eix X.

1.7 El sodi es transforma de bcc en hcp a una temperatura de 23 K. Suposem que durant aquesta transformació la densitat del cristall roman constant, i que la relació $c = a$ es correspon amb la ideal de l'estructura hcp. Calculeu el paràmetre de xarxa a_{hcp} de la cel·la hcp sabent que el paràmetre de xarxa de la cel·la convencional per a la fase cúbica és $a_{bcc} = 4.23 \text{ \AA}$.

1.8 L'apilament d'esferes associat a una estructura compacta deixa buits intersticials de tipus tetraèdric i octaèdric. L'estructura de molts compostos es pot entendre com el resultat d'un apilament compacte d'àtoms de tipus A, amb els buits intersticials ocupats per àtoms de tipus B (i a vegades amb alguna deformació addicional de la cel·la unitat). En aquest problema tractem estructures en les quals els àtoms de tipus A segueixen un apilament fcc.

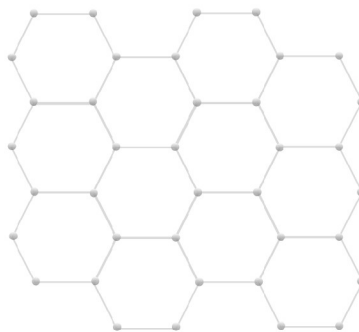
a) Localitzeu la posició dels buits octaèdrics i tetraèdrics en una estructura fcc.

b) Quants buits octaèdrics hi ha en la cel·la cúbica? I tetraèdrics?

c) Quina és la fórmula estequiomètrica d'un compost amb tots els buits octaèdrics ocupats amb àtoms de tipus B? I amb els buits tetraèdrics ocupats? I amb la meitat dels tetraèdrics ocupats? Doneu exemples d'estructures que conegueu.

d) Calculeu el radi màxim de l'àtom de tipus B que cap en un buit octaèdric i en un tetraèdric.

1.9 Considereu la xarxa cristal·lina bidimensional de la figura:

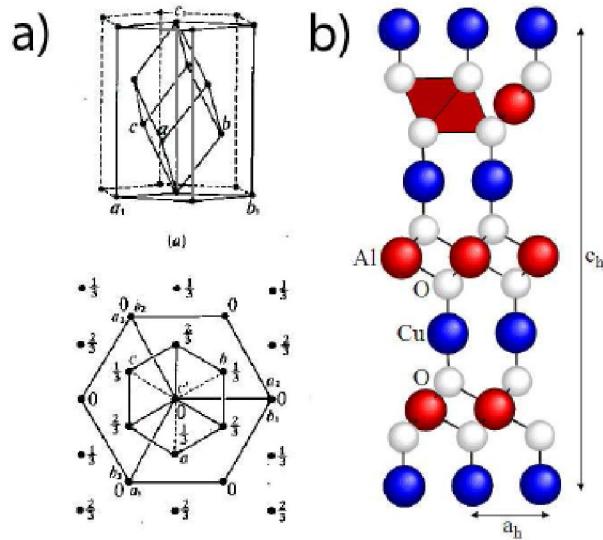


a) Trobeu els vectors primitius de la xarxa i descriu l'estructura en termes d'aquests vectors.

b) Analitzeu els elements de simetria. Cerqueu en les taules cristal·logràfiques el grup espacial (bidimensional) apropiat per a descriure l'estructura.

1.10 A l'hora de descriure l'estructura d'un sòlid cristal·lí amb simetria romboèdrica es prefereix, sovint, descriure l'estructura amb una cel·la unitat hexagonal. No obstant això, en els càlculs de

primers principis és més útil usar la cel·la romboèdrica, més petita, per a estalviar temps de càlcul. La relació entre totes dues cel·les (seguint les convencions de les taules cristal·logràfiques apareix en la figura a).



- a) Trobeu la relació entre els paràmetres de xarxa de totes dues cel·les.
- b) Quantes vegades és més gran la cel·la unitat hexagonal que la romboèdrica?
- c) Expressen les posicions atòmiques de la cel·la romboèdrica en funció de les posicions referides a la cel·la hexagonal.

1.11 L'òxid transparent conductor CuAlO_2 (fig. b) cristal·litza en el grup espacial $R\bar{3}m$. Calculeu les distàncies Cu-Cu, Al-Al, Cu-O, Al-O i Cu-Al, i l'angle Al-O-Cu. Considereu que els paràmetres de la cel·la hexagonal són $a = 2.858 \text{ \AA}$, $c = 16.958 \text{ \AA}$ i el paràmetre intern que descriu la posició de l'oxigen és $u = 0.1099$.

QÜESTIONS LLIÇÓ 2. L'ESPAI RECÍPROC.

2.1 Hi ha almenys tres formes equivalents de definir els vectors base (\vec{b}_i) d'una xarxa recíproca associada a una estructura periòdica bidimensional definida pels vectors \vec{a}_i , amb $i, j = 1, 2$.

i) Els vectors de la xarxa recíproca són els que compleixen $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

ii) Triar un vector auxiliar \vec{a}_3 , amb mòdul unitat, i perpendicular als vectors \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , per a continuació emprar les fórmules usades en la descripció d'estructures tridimensionals:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$$

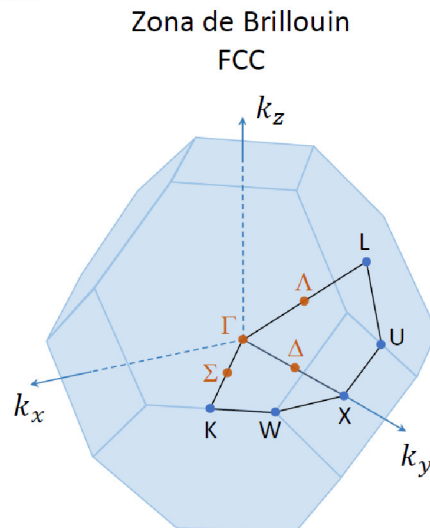
iii) El vector \vec{b}_1 es defineix perpendicular a \vec{a}_2 i amb mòdul $\frac{2\pi}{d_{10}}$, on d_{10} és la distància interplanar (10). El vector \vec{b}_2 és perpendicular a \vec{a}_1 i té com a mòdul $\frac{2\pi}{d_{01}}$. Com a conseqüència, l'angle que formen \vec{a}_1 i \vec{a}_2 més el que formen els seus recíprocs és igual a π .

Comproveu que les tres definicions són equivalents i que totes donen lloc a la següent expressió:

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

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

2.2 Demostreu que la xarxa recíproca d'una xarxa centrada en cares de costat a és una xarxa centrada en cos de costat $\frac{4\pi}{a}$. Calculeu les coordenades dels punts de la zona de Brillouin L , X i W identificats en la figura.



2.3 Sigui una xarxa ortoròmbica amb centrat C (centrada en base) amb paràmetres de xarxa a , b i c .

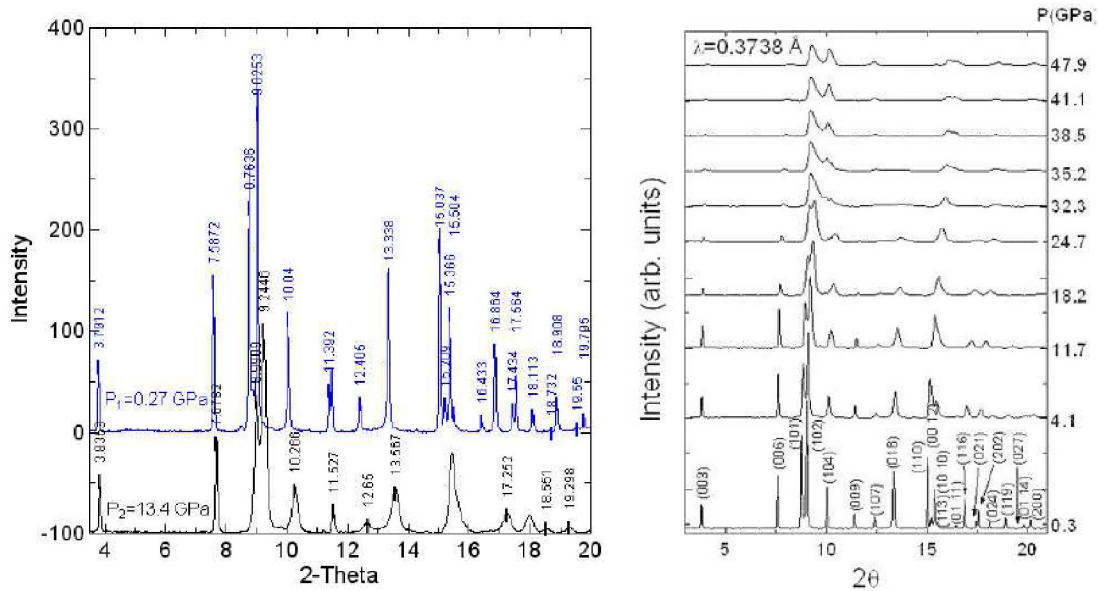
a) Quant val el volum de la cel·la unitat? I de la cel·la primitiva unitat?

b) Descriviu la xarxa recíproca associada. Quin volum té la cel·la primitiva unitat de l'espai recíproc? Quina és la xarxa de Bravais de l'espai recíproc?

c) Feu un esquema de la primera zona de Brillouin, donant informació concreta sobre la seua construcció. Quant val el volum de la primera zona de Brillouin?

2.4 Obteniu la relació entre l'espaiat dels plans (hkl) i els paràmetres d'una xarxa hexagonal fent ús de la xarxa recíproca. En la figura de l'esquerra s'han representat els espectres de difracció de la delafossita CuAlO_2 presos a dues pressions diferents, utilitzant radiació sincrotró amb longitud d'ona $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$. Les experiències de difracció de raigs X a alta pressió permeten obtenir les equacions d'estat dels compostos i les compressibilitats dels paràmetres de xarxa.

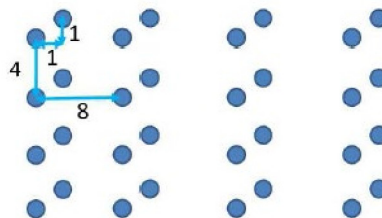
Estimeu el valor de les compressibilitats dels eixos (hexagonals) a i c . Per a facilitar la tasca, en la figura de la dreta es mostra la indexació dels pics de difracció basada en la utilització de la cel·la hexagonal.



2.5. El cobalt té dues possibles estructures cristal·lines: α -Co, amb estructura hcp ($a = 2.51 \text{ \AA}$) i β -Co, amb estructura fcc ($a = 3.55 \text{ \AA}$). Assumint que l'estructura hcp és ideal, calcula i compara per a totes dues estructures la posició (en si de 2θ) dels cinc primers pics que es detectarien en un experiment de difracció de raigs X en pols. Assumiu una longitud d'ona de 0.71 \AA . En el cas que alguns dels pics de l'estructura fcc coincidisca amb un pic de l'estructura hcp explica per què.

2.6 Considereu l'estructura bidimensional de la figura adjunta, en la qual les distàncies es donen en A.

- Determineu el tipus de xarxa, els vectors base i la base d'àtoms.
- Dibuixeu la cel·la de Wigner-Seitz.
- Dibuixeu la xarxa recíproca i determinar els seus vectors base.
- Dibuixeu la primera zona de Brillouin.
- Determineu el factor d'estructura i comentar possibles extincions.



2.7 Proveu que existeix un límit superior per al valor de la longitud d'ona que un cristall pot difractar en condicions de màxim. Quin és el sentit físic d'aquesta limitació?

2.8 Calculeu els angles de difracció de primer ordre ($n = 1$) dels plans (100) i (110) d'una xarxa cúbica simple amb paràmetre de xarxa de 3 \AA . Tingueu en compte que la longitud d'ona de la radiació incident és d' 1 \AA . Si la xarxa fora bcc, es trobarien feixos difractats per a aquests mateixos angles?

2.9 L'estructura del δ -Fe és cúbica centrada en cos, amb un paràmetre de xarxa de 2.9315 Å a 1775 K.

a) Calculeu la densitat del δ -Fe.

b) Feu un esquema de la cel·la unitat dibuixant els plans cristal·logràfics (100), (110) i (120).

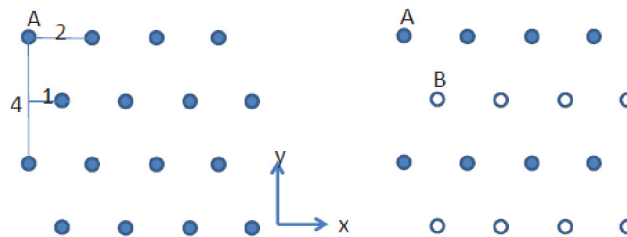
c) En una experiència de difracció en pols amb radiació incident de longitud d'ona igual al paràmetre de xarxa, s'obtidrien pics de difracció associats als plans anteriors? A quins angles?

d) Suposem que l'experiment es duiguera a terme amb un monocristall de Fe, a la mateixa longitud d'ona de l'apartat anterior. Macroscòpicament, el cristall és un paral·lelepípede amb cares perpendiculars a les direccions [001], [010] i [100]. Descriviu (incloent-hi un dibuix) com s'hauria d'orientar el cristall respecte a la radiació incident i on caldria situar el detector per a observar la difracció associada als plans (110).

Dades: $M(\text{Fe}) = 55.84 \text{ g/mol}$

2.10 Considereu el cristall bidimensional format pels àtoms A de la figura, en la qual les distàncies estan donades en Å. El pes molecular dels àtoms de tipus A és de 29 g/mol.

a) Descriviu el cristall utilitzant dos vectors primitius. Expresses les coordenades d'aquests vectors en funció dels eixos cartesianes indicats. Dibuixeu la cel·la primitiva que determinen i el motiu associat.



b) Dibuixeu la cel·la de Wigner-Seitz d'aquest cristall.

c) Calculeu la densitat (en g/cm^2).

d) Es modifiquen les condicions de creixement per a crear el cristall de la figura, que consta de dos tipus d'àtoms, A i B. Repetiu l'apartat a per a aquest cristall, indicant la seua fórmula estequiomètrica. Calculeu la nova densitat sabent que B té un pes molecular de 73 g/mol.

e) Es duu a terme un estudi de raigs X (longitud d'ona 2.2 Å) sobre una pols d'aquests compostos. Calculeu els angles de difracció més petits de tots dos cristalls, discutint les seues diferències i semblances. Raoneu en particular si hi ha algun pic de difracció que apareix o que desapareix.

Nota: per a dur a terme la comparació adequadament convé descriure tots dos cristalls en la mateixa base de vectors.

2.11 L'estructura cristal·lina del ferro és cúbica bcc per davall de 912 °C. Per damunt d'aquesta temperatura pateix un canvi de fase i adopta l'estructura fcc.

a) Utilitzant un model d'esferes rígides, determineu la raó de les densitats de totes dues estructures.

b) En un experiment de raigs X s'observa que la línia [200] apareix per a un angle $2\theta = 32.10^\circ$ quan la temperatura està just per davall de 912 °C, mentre que just per damunt d'aquesta temperatura $2\theta = 25.50^\circ$. A partir d'aquestes dades, determineu de nou la raó de les densitats de totes dues estructures. A la vista del resultat, creieu que el model d'esferes dures és adequat per a descriure aquesta transició de fase? Sabent que la longitud d'ona dels raigs X és $\lambda = 1.54 \text{ Å}$, estima el radi atòmic del ferro.

c) Hi hauria difracció en les dues estructures per als índexs [110]? En cas afirmatiu, trobeu l'angle de Bragg corresponent.

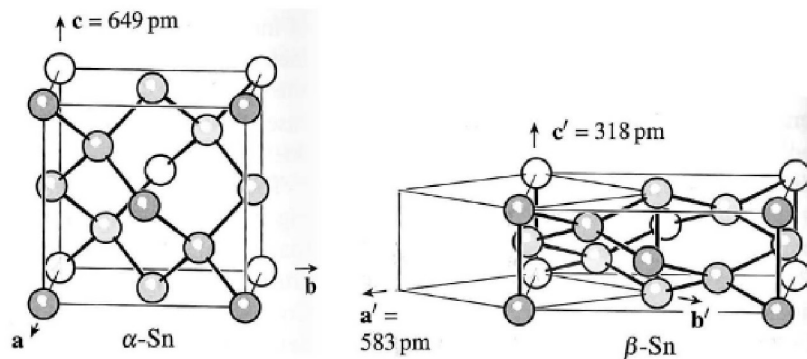
Nota: Els índexs de Miller utilitzats estan referits a la cel·la cúbica simple.

2.12 A baixa temperatura l'estany adopta una estructura de tipus diamant (α -Sn). En aplicar pressió es produeix una transició de fase cap al polimorf β -Sn. En la transició, l'eix c disminueix

dràsticament, mentre que a i b augmenten (vegeu la figura). La coordinació passa de ser 4 en α -Sn a ser 4+2 en β -Sn, amb 4 veïns a una certa distància (d_4^β) i 2 veïns una mica més allunyats (d_2^β). La fase β -Sn es descriu amb una cel·la tetragonal centrada en cos i una base de dos àtoms amb coordenades $(0,0,0)$ i $(0,1/2,1/4)$.

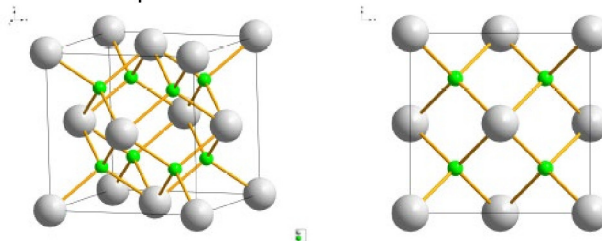
- Calculeu la densitat de la fase α -Sn.
- Quant val la distància d_4^α a primers veïns en la fase α -Sn? I en la fase β -Sn (d_4^β i d_2^β)?
- Quant val el canvi de volum per àtom $(V_\alpha - V_\beta)/V_\alpha$ en la transició? És coherent amb el canvi de distàncies a primers veïns?
- Analitzeu les extincions sistemàtiques en la fase β -Sn.
- Si es fa un experiment de difracció en pols amb la radiació K_α del Cu, amb $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, en quin angle apareixeran les dues primeres reflexions?

Dades: $M_{\text{Sn}} = 118.710 \text{ u}$, $1\text{u} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$.



2.13 La fluorita té una estructura cúbica. Les posicions dels àtoms de Ca (grisos) i F (verds) en la cel·la unitat cúbica estan representades en la figura de l'esquerra. La figura de la dreta mostra la projecció de l'estructura sobre qualsevol de les cares.

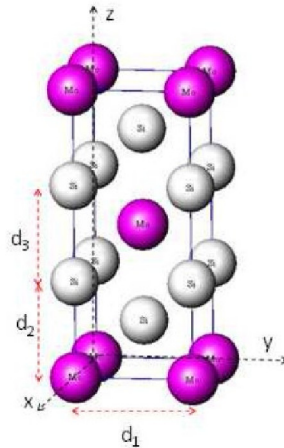
- Quants àtoms de cada element hi ha en la cel·la unitat cúbica? Quina és la fórmula química de la fluorita?
- Amb quina xarxa de Bravais es pot descriure la seua estructura? Quin seria el motiu de la fluorita? Especifiqueu les coordenades del motiu.
- En un experiment de difracció de raigs X, indexant els pics amb els índexs de Miller de la cel·la unitat cúbica mostrada en la figura, canviarien les extincions sistemàtiques respecte a una xarxa en la qual només estigueren els àtoms de Ca?
- Hi hauria alguna reflexió a la qual contribuïren únicament els àtoms de Ca? I només els de F?



2.14 L'estructura representada en la figura correspon a una cel·la unitat tetragonal d'un compost de molibdè (Mo) i silici (Si). L'àtom interior de Mo està en el centre de la cel·la i els àtoms interiors en l'eix quaternari. Totes les distàncies a primers veïns en el pla XY són iguals ($d_{\text{Si-Si}} = d_{\text{Mo-Mo}} = d_1$) i totes les distàncies d'enllaç en l'eix Z són iguals ($d_{\text{Si-Mo}} = d_2$, $d_{\text{Si-Si}} = d_3$).

- Determineu el nombre d'àtoms per cel·la unitat i la fórmula química del compost.
- Determineu els paràmetres a i c de la cel·la unitat en funció de les distàncies interatòmiques que apareixen en la figura.

- c) Determineu el motiu i mostreu que les posicions relatives de tots els àtoms del motiu de l'estructura (en la cel·la unitat representada) poden escriure's usant un únic paràmetre $u = d_2/c$.
- d) Es tracta d'una cel·la primitiva unitat? Si no és així, determineu quina seria la xarxa de Bravais.
- e) Determineu el factor d'estructura del compost, indexat mitjançant els índexs de Miller corresponents a la cel·la unitat representada, en funció d'aquests índexs i dels factors de forma del Mo (f_{Mo}) i Si (f_{Si}).
- f) Existeixen extincions sistemàtiques amb aquesta indexació dels pics de difracció? Si és així, per a quina combinació de valors parells o imparells dels índexs de Miller?



2.15 Verifiqueu que un cristall fcc monoatòmic té els mateixos màxims de difracció quan es considera com a xarxa fcc o com a xarxa cúbica simple amb base de quatre àtoms.

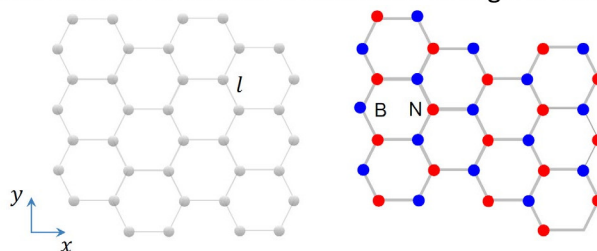
2.16 Considereu l'estructura del diamant com una cel·la cúbica simple amb una base de vuit àtoms.

- Determineu la posició dels àtoms de la base.
- Calculeu el factor d'estructura.
- Identifiqueu els valors dels índexs de Miller per als quals no hi hauria difracció.

2.17 En un experiment de difracció de raigs X dut a terme amb radiació de $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ s'ha recollit un gràfic per a un element del sistema cúbic que mostra pics de difracció per a angles 2θ de 40.113° , 46.659° , 68.080° i 82.090° . Determineu l'estructura cristal·lina de l'element i la seua constant de xarxa.

2.18 En un diagrama de pols de raigs X d'una substància cúbica, obtingut amb la radiació K_α del coure ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) apareixen pics de difracció per a angles de Bragg de 12.3° , 14.1° , 20.2° , 24.0° , 25.1° , 29.3° , 32.2° i 33.1° . Identifiqueu aquests pics de difracció pels seus índexs de Miller. Decidiu si és cúbica simple, centrada en el centre o en les cares, i calculeu la constant de xarxa.

2.19 Es fan incidir sobre el grafè (vegeu figura) raigs X de longitud d'ona $3l/2$, on $l = 0.14 \text{ nm}$ és la distància entre primers veïns. Si la direcció d'incidència és segons l'eix x.



- a) Quants feixos difractats s'observarien? Quins angles formarien amb el feix incident? I si la direcció d'incidència és al llarg de l'eix y ?
- b) Si l'experiment es fera amb el nitrur de bor, quines serien les diferències amb el difractograma de raigs X del grafè?

2.20 Considerem una estructura cristal·lina bidimensional caracteritzada per una xarxa directa rectangular simple ($a = 3\text{Å}$ i $b = 4\text{Å}$). Els eixos estan disposats de manera que l'eix x és paral·lel al costat de longitud a .

- a) Determineu les característiques de la xarxa recíproca i construïu la primera zona de Brillouin.
- b) Es fan incidir sobre el cristall raigs X de longitud d'ona i direcció (en el pla del cristall) arbitràries. Trobeu els índexs (hk) de les 6 primeres reflexions possibles, en ordre creixent d'angle de Bragg.
- c) Es fa incidir un feix monocromàtic de raigs X de longitud d'ona $\lambda = 1.846\text{Å}$ al llarg de la direcció $[-10]$ de la xarxa directa. Utilitzant la construcció d'Ewald, determineu les direccions en les quals s'observaria difracció, indicant el valor de l'angle de Bragg.
- d) Aquesta estructura cristal·lina se substitueix per una altra similar, però amb un àtom més, idèntic als altres, situat en $(1/2, 1/2)$ (coordenades expressades en unitats de la xarxa). Analitzeu com influiria aquesta modificació en les conclusions dels dos apartats anteriors.

2. 21. Trobeu les absències sistemàtiques induïdes pels següents elements de simetria:

- a) Xarxa amb centrat A.
- b) Xarxa amb centrat I.
- c) Pla de lliscament perpendicular a a i amb translació $b/2$.
- d) Pla de lliscament perpendicular a a i amb translació $b/2 + c/2$.
- e) Eix helicoidal 2_1 segons b .
- f) Eix helicoidal 3_1 segons c .

2.22 Les coordenades de les posicions generals d'un cert grup espacial són:

(1) (x, y, z) , (2) $(x, -y, -z+1/2)$, (3) $(x+1/2, y+1/2, z)$ (4) $(x+1/2, -y+1/2, z+1/2)$

Quins elements de simetria té el grup espacial? A quin sistema cristal·lí pertany? Com és el centrat de la cel·la unitat? En un experiment de difracció, quines extincions sistemàtiques s'observarien? Justifiqueu les respostes.

2.23 La fase alfa de l'urani adopta una estructura en la qual la cel·la unitat és expressada per: $a = 2.869\text{Å}$, $b = 5.870\text{Å}$, $c = 4.955\text{Å}$ i $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En aquesta cel·la hi ha 4 àtoms d'urani situats en les posicions $(0, 1/4)$, $(0, -y, 3/4)$, $(1/2, 1/2+y, 1/4)$, $(1/2, 1/2-y, 3/4)$. La massa molar de l'urani és de 238.03 g/mol .

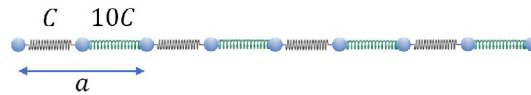
- a) A quin sistema cristal·lí pertany l'estructura? És centrada la cel·la unitat? En cas de ser centrada: quin tipus de centrat té?
- b) Calculeu la densitat de l'urani.
- c) Feu un esquema mostrant els plans (001) i (011) . Determineu les distàncies interplanar associades a cada un, així com l'angle que formen tots dos plans.
- e) Calculeu el factor d'estructura.
- f) Discutiu l'existència d'extincions sistemàtiques. Ajuda: La presència d'extincions sistemàtiques és independent del valor de la coordenada y .

Es realitza una experiència de difracció de raigs X usant la radiació $K_{\alpha 1}$ del coure, amb $\lambda = 1.54046\text{Å}$. La mostra, en forma de monocristall, s'orienta de manera que s'observa la reflexió (002) en una cambra CCD.

- g) A quin angle, respecte a la radiació incident, es veurà la radiació dispersada?
- h) Mantenint fixa la direcció de la radiació incident, quant caldria girar el monocristall per a observar la reflexió (022) ?

QÜESTIONS LLIÇÓ 3. DINÀMICA DE LA XARXA.

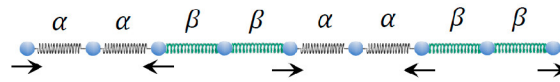
3.1 Considereu una cadena lineal en la qual tots els àtoms tenen la mateixa massa, però les constants de força entre els àtoms més pròxims són alternativament C i $10C$, com s'indica en la figura:



- a) Deduiu la relació de dispersió $\omega(q)$ per als modes acústics i òptics.
- b) Trobeu les amplituds relatives per al desplaçament dels àtoms en cada una de les branques.
- c) Obteniu el valor de les freqüències d'oscil·lació quan $q \rightarrow 0$ (centre de la zona de Brillouin), descrivint el moviment relatiu dels àtoms dins de la cel·la unitat i en cel·les contigües.
- d) Obteniu el valor de les freqüències d'oscil·lació quan $q = \pi/a$ (vora de la zona de Brillouin). Descriviu el moviment relatiu dels àtoms en la cel·la unitat i en cel·les contigües en aquest cas.

3.2 Comproveu que en el límit $M_1 \rightarrow M_2$, la relació de dispersió d'una cadena diatòmica amb àtoms equidistants coincideix amb el d'una cadena monoatòmica. Ajuda: tingueu en compte el canvi de paràmetre de xarxa entre les dues estructures, així com el canvi en l'extensió de la primera zona de Brillouin.

3.3 Siga la cadena lineal dels àtoms de la figura, en la qual la massa de cadascun dels àtoms és m , les distàncies d'enllaç són iguals (d) i les constants de força segueixen el patró indicat en la figura. Les fletxes representen el patró de moviment d'un dels modes normals de vibració en centre de zona.

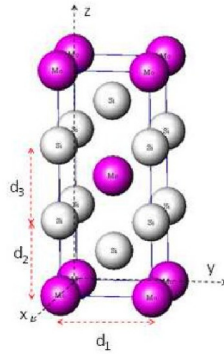


- a) Identifiqueu la cel·la unitat. Quants modes normals de vibració existeixen?
- b) Calculeu la freqüència del mode representat en la figura. Simplifiqueu el càlcul considerant que la simetria imposa el patró de moviment indicat en la figura.

3.4 Siga una cadena lineal d'àtoms units per molls idèntics, separats una distància a . La seqüència de masses segueix un patró $m, m, M, m, m, M, m, m, M, \dots$

- a) Dibuixeu un esquema de la cel·la unitat, de manera que reflectisca la simetria de la cadena. Quant val el paràmetre de xarxa?
- b) Considerant únicament els desplaçaments en la direcció de la cadena, quants modes normals de vibració hi ha? Quants són acústics? Quants són òptics?
- c) Quants modes parells hi ha respecte a la inversió? Quants imparells hi ha? Feu un esquema del patró de moviment de cada manera en centre de zona.
- d) Calculeu la freqüència del mode parell en centre de zona. Simplifiqueu el plantejament utilitzant tant les propietats de simetria de cada manera com el fet que el càlcul es limita al centre de zona.

3.5 En el sòlid de la qüestió 2.14 i que es representa a continuació:

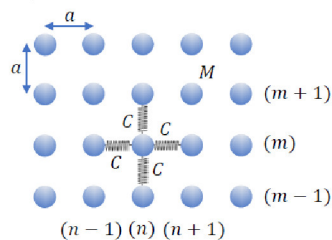


- Quantes branques de vibració hi hauria i quantes serien òptiques?
- Situant-nos en el centre de zona, i sabent que hi ha un centre d'inversió, poden existir modes parells respecte a la inversió? Quins àtoms podrien tenir amplitud no nul·la en aquests modes? Dibuixeu els esquemes de vibració d'aquests modes.

3.6 Considerem les vibracions transversals d'una xarxa plana quadrada d'àtoms idèntics de massa M . Únicament es considera la força entre primers veïns. Els vectors $u_{i,j}$ és el desplaçament perpendicular al pla d'un àtom situat en la fila i i columna j . En aquest context, adoptem un model en el qual la força que exerceix l'àtom $(l+1, m)$ sobre el (l, m) és del tipus $F = C(u_{l+1,m} - u_{l,m})$ (vegeu figura).

- Determineu l'equació del moviment d'un àtom de la xarxa.
- Comproveu que una solució d'ones planes condueix a la següent relació de dispersió:

$$\omega = \sqrt{\frac{2C}{M} (2 - \cos q_x a - \cos q_y a)}$$

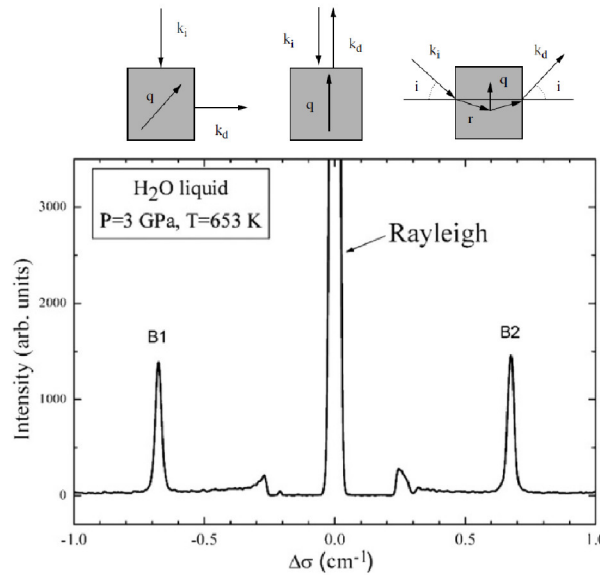


- Descriviu la regió de l'espai recíproc que conté solucions independents (no relacionades per simetria). Feu un esquema de ω en funció de $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ per a $q = q_x$ ($q_y = 0$) i per a $q_x = q_y$.

- Calculeu la velocitat del so. És isòtropa? Feu un esquema d'una ona sonora propagant-se segons les dues direccions de l'apartat c i expliqueu la isotropia (o, si és el cas, l'anisotropia).
- Determineu la freqüència màxima de vibració en les dues direccions de l'apartat c). Dibuixeu un esquema de les dues ones corresponents propagant-se i expliqueu la isotropia (o, si és el cas, l'anisotropia).

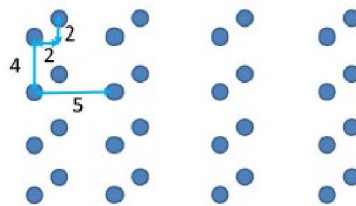
3.7 En un experiment de difracció de neutrons, neutrons d'una determinada energia interaccionen amb els fonons d'un cristall, perdent energia. Les longituds d'ona del feix de neutrons són de 3.14 \AA i 5.00 \AA abans i després de la dispersió. El vector d'ones dels neutrons dispersats, \vec{q}' forma un angle de 45° amb el vector \vec{q} dels neutrons incidents. Tenint en compte aquestes dades, calculeu la longitud d'ona dels fonons que intervenen en aquest procés de dispersió.

3.8 Una experiència Brillouin es pot realitzar amb diferents geometries experimentals, segons mostra la part superior de la figura [J. Raman Spectrosc. 34, 633-637 (2003)]. En els esquemes s'aprecia que un fotó amb vector d'ona \vec{k}_i (en el buit) incideix sobre un mitjà transparent amb índex de refracció n , és dispersat per un fonó amb vector d'ona \vec{q} i finalment la radiació amb vector d'ona \vec{k}_d és detectada.



- Calculeu el vector d'ona del fonó que intervé en cada procés de dispersió.
- En una experiència Brillouin duta a terme amb aigua a alta pressió i temperatura, en la configuració de retrodispersió, s'ha obtingut l'espectre de la part de baix de la figura [Ultrasonics 44, e1495-e1498 (2006)]. La línia central es correspon amb la difusió elàstica de la radiació incident ($\lambda= 514.5$ nm). Les línies B1 i B2 estan associades a la difusió inelàstica de la radiació incident amb la creació o anihilació d'un fonó. Sabent que l'índex de refracció, en les condicions de l'experiment, té un valor d'1,42, calculeu la velocitat del so en l'aigua.

3.9 Considereu el cristall bidimensional amb un sol tipus d'àtoms disposats com s'indica en la figura adjunta.



- Calculeu la menor longitud d'ona que pot tenir una ona acústica que es propague en el cristall.
- Calculeu el nombre de modes normals que pot haver-hi en un cristall d'aquest tipus que mesure 1 cm².

3.10 Considereu un cristall tridimensional amb un eix de rotació d'ordre 4. Demostreu que si la direcció del vector d'ones del fonó, \vec{q} , coincideix amb aquest eix, un dels modes normals està polaritzat paral·lelament a \vec{q} i els altres dos estan degenerats i polaritzats perpendicularment a \vec{q} .

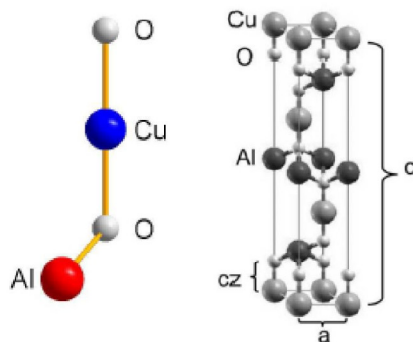
- En aquest problema estimarem la velocitat del so en el Na líquid. Per a això:
 - Calculeu la força restauradora que apareix quan es desplaça un ió de Na de la seua posició d'equilibri una distància r , considerant que la força és deguda al núvol de càrrega electrònica de radi r centrada en la posició d'equilibri.

b) Estimeu el mòdul de compressibilitat B mitjançant la seua definició $P = -B \frac{\Delta V}{V}$

c) Calculeu la velocitat del so.

Per a resoldre el problema es pot considerar que la coordinació dels àtoms de Na en el líquid és molt semblant al del Na en l'estructura bcc, amb una constant de xarxa de 4.23 Å. Dada: Densitat del Na líquid: 920 kg/m^3 .

3.12 L'objectiu del problema és estudiar els modes normals de vibració de la delafossita CuAlO_2 (problema 1.13) a partir d'un model de molles. Per a simplificar el càlcul, aprofitarem al màxim la simetria de l'estructura.



a) Considerem que el vector d'ones dels fonons estudiats tenen la direcció de l'enllaç Cu-O, corresponent a un eix de simetria d'ordre 3.

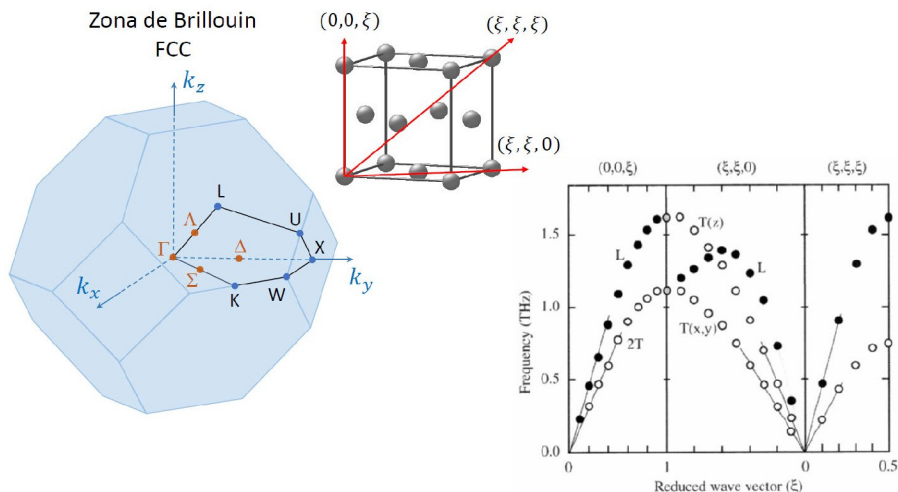
Analitzarem únicament els modes normals de vibració polaritzats segons l'eix de simetria (problema 3.10). Escriu el lagrangià del sistema en aquestes condicions.

b) Deduïu les equacions del moviment.

c) Tant l'àtom de Cu com el de Al estan situats en sengles centres d'inversió. Quines restriccions imposa aquest fet al seu moviment en els modes de vibració amb simetria parell? Com ha de ser el moviment dels àtoms d'oxigen?

d) Calculeu la freqüència de vibració del mode parell en centre de zona.

3. 13. El Ne a 4 K adopta una estructura cúbica fcc amb paràmetre de xarxa $a = 4.466 \text{ \AA}$. L'energia potencial del cristall determinada experimentalment és de -1.88 kJ/mol . En aquest problema suposarem que per a descriure l'enllaç és suficient considerar la interacció a primers veïns, i que aquesta és donada pel potencial de Lennard-Jones (equació 3.2). En la figura de l'esquerra apareix la zona de Brillouin d'una estructura fcc i una il·lustració de les direccions de propagació dels modes de vibració estudiats en aquest exercici. En la figura de la dreta es representen les corbes de dispersió dels fonons en el Ne, al llarg de direccions de simetria de la zona de Brillouin (Phys. Rev. 11, 1681 (1975)).



- a) Calculeu la densitat del Ne en kg/m^3 .
- b) Determineu els paràmetres ε i σ de la fórmula de Lennard-Jones.
- c) Calculeu el paràmetre de malla de la xarxa recíproca, així com les coordenades del punt X.
- d) Representeu el patró de vibració d'un mode amb vector d'ones q_X . Considereu tant vibracions longitudinals com transversals.

En el Ne, les corbes de dispersió dels fonons al llarg de la direcció $[0\ 0\ \xi]$ (vegeu figura) es poden descriure utilitzant el model de la cadena lineal d'àtoms:

$$\omega = \sqrt{\frac{2C}{M} (1 - \cos qd_{002})}$$

on C és la constant de força, M és la massa d'un àtom de Ne i d_{002} és la distància interplanar (002). Es pot raonar que la constant de força associada al mode transversal es correspon amb la determinada pel potencial de Lennard-Jones.

- e) A la vista de l'esquema de l'apartat d, justifiqueu que la constant de força associada al mode longitudinal és el doble que la del transversal. Tenint això en compte, com es relacionen les freqüències dels modes transversal i longitudinal en vora de zona?
- f) Utilitzant la informació continguda en les corbes de dispersió, determineu la constant de força associada al potencial de Lennard-Jones i compareu-la amb l'estimada a partir dels paràmetres ε i σ .
- g) Calculeu la velocitat de propagació del so dels modes de vibració transversals i longitudinals, en la direcció $[001]$.

QÜESTIONS LLIÇÓ 4. PROPIETATS TÈRMiques DELS SÒLIDS.

4.1 Considereu una cadena monoatòmica lineal de constant de xarxa a , la relació de dispersió

de la qual és descrita per $\omega = \sqrt{\frac{2c}{M}(1 - \cos qa)}$. Calculeu:

- La velocitat del so en aquest mitjà.
- La densitat d'estats de fonó.
- La densitat d'estats en l'aproximació de Debye.
- Compareu gràficament les densitats d'estats dels apartats b i c .

4.2 Considereu un sòlid tridimensional isòtrop a temperatura T . Utilitzant l'aproximació de Debye, calculeu la probabilitat de trobar un fonó acústic amb freqüència $\omega(q)$, sabent que és expressada pel producte de la probabilitat d'ocupació $\langle n \rangle$ a aquesta freqüència i el nombre d'estats amb aquesta freqüència. Quina seria la freqüència dels fonons més probable?

4.3 Calculeu l'energia de vibració per àtom del punt zero ($T \rightarrow 0$) d'un cristall tridimensional en l'aproximació de Debye. Estimeu aquest valor per a l'heli sòlid (estructura hexagonal compacta, $\theta_D = 24K$) i per al diamant ($\theta_D = 2250K$).

4.4 Determineu la densitat d'estats d'un cristall tridimensional, un bidimensional i un altre unidimensional en l'aproximació de Debye. Utilitzant aquests resultats, trobeu la dependència amb la temperatura de la calor específica dels tres tipus de cristalls en el límit de molt baixes temperatures.

4.5 Considerem un cristall tridimensional (3D) i un altre bidimensional (2D). Els cristalls tenen un volum V (superfície S , en el cas 2D) i estan compostos per N cel·les unitat en les quals existeixen Z àtoms.

a) Determineu la densitat d'estats de fonons en funció de la freqüència ω per a un cristall 3D, $\rho(\omega)$, i per a un cristall 2D, $\sigma(\omega)$, en els quals podem considerar que $\omega = cq$, sent c la velocitat efectiva de les ones i q el nombre d'ones.

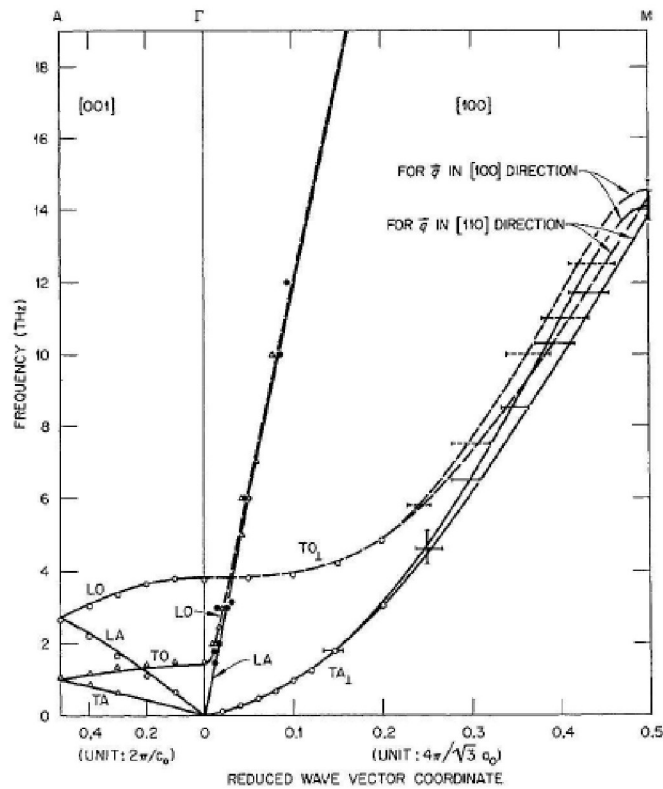
b) Calculeu, en cada cristall, la freqüència de Debye ω_D . Expressen $\rho(\omega)$, i $\sigma(\omega)$, en funció de ω_D .

c) Trobeu l'energia interna U en cada un dels cristalls en el límit de molt baixes temperatures.

d) Utilitzant aquests resultats, trobeu la dependència amb la temperatura de la calor específica C_v per a aquests dos tipus de cristalls, en el límit de baixes temperatures.

e) El grafit és un material l'estructura del qual es pot descriure com el resultat de l'apilament de plans hexagonals de carboni. La interacció entre els àtoms d'una capa és de tipus covalent, uns dos ordres de magnitud més intensa que la interacció entre les capes. Les corbes de dispersió dels fonons menys energètics, a l'entorn de centre de zona, es mostren en la figura.

Experimentalment, es troba que el grafit posseeix una dependència de C_v amb la temperatura, en el límit de baixes temperatures, de $T^{2.4}$. Correspon aquest resultat amb el que caldria esperar? Es pot justificar la resposta en termes únicament d'una velocitat efectiva? Raoneu la resposta.



4.6 Estimeu la temperatura de Debye del Ne utilitzant la informació continguda en el problema 3.13.

4.7 Considereu un sòlid cristal·lí monoatòmic amb xarxa cúbica simple de constant de xarxa 5 \AA . La velocitat mitjana del so en el cristall, que considerarem isotròpica, és de 2700 m/s a una temperatura de 300 K .

- Es fa un estudi de les vibracions reticulars d'aquest cristall. Estimeu, usant l'aproximació de Debye, la freqüència a la qual es trobarà la major energia de vibració. A quin vector d'ones correspon?
- Calculeu la temperatura de Debye del sòlid.
- Estimeu la capacitat calorífica per mol del sòlid, discutint quina aproximació és més adequada, la de baixes o la d'altres temperatures.

4.8 En un cristall d'estructura bcc i paràmetre de xarxa 4.2 \AA es mesuren els següents valors de calor específica en funció de la temperatura:

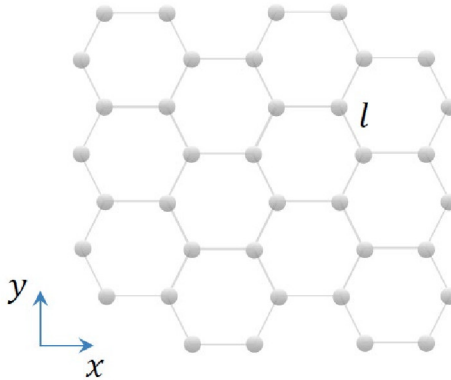
$T(K)$	$C_v(mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
3	0.07
6	0.56
9	1.88
12	4.46

- Són consistents aquests resultats amb la llei de Debye per a la calor específica? Justifiqueu numèricament la resposta i calculeu la temperatura de Debye.
- Calculeu la velocitat mitjana del so en el sòlid. Si la massa atòmica de l'element que forma el cristall és 39 g/mol , calculeu la densitat de massa i la constant elàstica mitjana, per a la propagació de les ones amb aquesta velocitat.

4.9 Considerem un cristall bidimensional en el qual els fonons longitudinals tenen una relació de dispersió $\omega(q) = A\sqrt{q}$, on A és una constant.

- a) Determineu la densitat d'estats de fonó.
 b) En el límit $T \rightarrow 0$, la contribució dels fonons longitudinals a la calor específica és proporcional a T^s . Trobeu el valor de s .

4.10 La figura mostra una xarxa de grafè. La distància de l'enllaç carboni-carboni és de $l = 0.14nm$.



- a) Calculeu la densitat atòmica del grafè.
 Els àtoms de carboni poden moure's en les tres dimensions de l'espai, per la qual cosa tenen tres branques acústiques. Dues d'aquestes corresponen al moviment dels àtoms en el pla XY del grafè. La tercera branca acústica, en la qual els àtoms es mouen perpendicularment al pla, presenta una dispersió anòmala. La seua aportació a la capacitat calorífica pot analitzar-se sobre la base d'un model de Debye modificat, en el qual la dispersió dels fonons és parabòlica:

$$\omega(q) = D \cdot q^2, \text{ on } q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \text{ i } D = 6 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}.$$

- b) Calculeu la densitat d'estats corresponent a aquesta branca.
 c) Calculeu la freqüència de Debye i la temperatura de Debye.
 d) Determineu, de manera raonada, la dependència amb la temperatura de la contribució d'aquesta branca a la capacitat calorífica (a temperatures molt menors que la de Debye).

4.11 Una vareta de safir (Al_2O_3) cristal·lí té 3 mm de diàmetre. La velocitat del so en el safir és aproximadament 5×10^3 m/s, considerant-la isòtropa i igual en totes les branques fonòniques. La densitat del safir és 4×10^3 kg/m³, la seua temperatura de Debye de 1000 K i el seu pes molecular de 102 g/mol. Calculeu la conductivitat tèrmica de la vareta a 1 K. Nota: Tingueu en compte que a aquesta temperatura tan baixa el recorregut lliure mitjà dels fonons queda determinat per les dimensions del cristall.

4.12 El criteri de Lindemann suggereix que els metalls es funden quan l'amplitud quadràtica mitjana de vibració, mesura en unitats de distància interatòmica, excedeix un valor crític.

- a) Determineu la temperatura de fusió utilitzant el model de Debye i considerant que la fusió es produeix quan l'amplitud de vibració aconseguix el 9% de la distància a primers veïns.
 b) Calculeu la temperatura de fusió del Cu utilitzant el criteri de Lindemann. Considereu que el Cu adopta una estructura fcc amb paràmetre de xarxa de 3.615 Å. La seua temperatura de Debye és de 343 K. La massa d'un àtom de Cu és de 63.546 u.

4.13 L'expansió tèrmica es pot comprendre des d'un punt de vista clàssic considerant l'asimetria que introdueix la part anharmònica del potencial en la variació de la distància d'enllaç al voltant del seu valor d'equilibri. Com a exemple qualitatiu, considereu que l'energia potencial d'interacció canvia segons:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

on x és la variació de la longitud d'enllaç i c , g i f són constants positives. Utilitzeu l'estadística de Maxwell-Boltzmann per a calcular el valor mitjà de la variació $\langle x \rangle$. Sabent que el valor del coeficient de dilatació tèrmic del Cu és de $1.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, estimeu l'ordre de magnitud del terme cúbic respecte del quadràtic per al Cu a temperatura ambient i a la temperatura de fusió (1360 K). Useu les dades necessàries del problema 4.12.

4.14 Considereu una cadena lineal d'àtoms, de longitud L i paràmetre de xarxa a , sotmesa a un potencial amb un terme anharmònic:

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2 - gx^3$$

on $x = d - a$, sent d la distància entre dos àtoms veïns, i k i g són constants.

a) Com canvia la constant de la molla quan la distància d'equilibri entre àtoms canvia en una quantitat Δx ?

b) Calcula el paràmetre de Grüneisen $\gamma = \frac{-\partial \ln \omega}{\partial \ln L}$.

4.15 Partint de les relacions termodinàmiques entre la calor específica a pressió constant i la calor específica a volum constant:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

a) Demostreu que $C_p = (1 + 3\alpha\gamma T)C_v$, on α és el coeficient lineal d'expansió tèrmica i γ és el paràmetre de Grüneisen.

b) Estimeu la diferència relativa entre les dues calors específiques en el silici, sabent que $\alpha = 2.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que el mòdul de compressibilitat isoterm és 99 GPa i estimant el paràmetre de Grüneisen a partir del comportament del mode TO sota pressió ($\omega = 519.5 \text{ cm}^{-1}$, $\frac{\partial \omega}{\partial P} = 5.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Justifiqueu físicament la magnitud del resultat obtingut.

c) Estimeu el quocient entre el mòdul de compressibilitat isotèrmic i l'isoentròpic en el silici.

4.16 a) Demostreu que l'equació de moviment d'un oscil·lador anharmònic

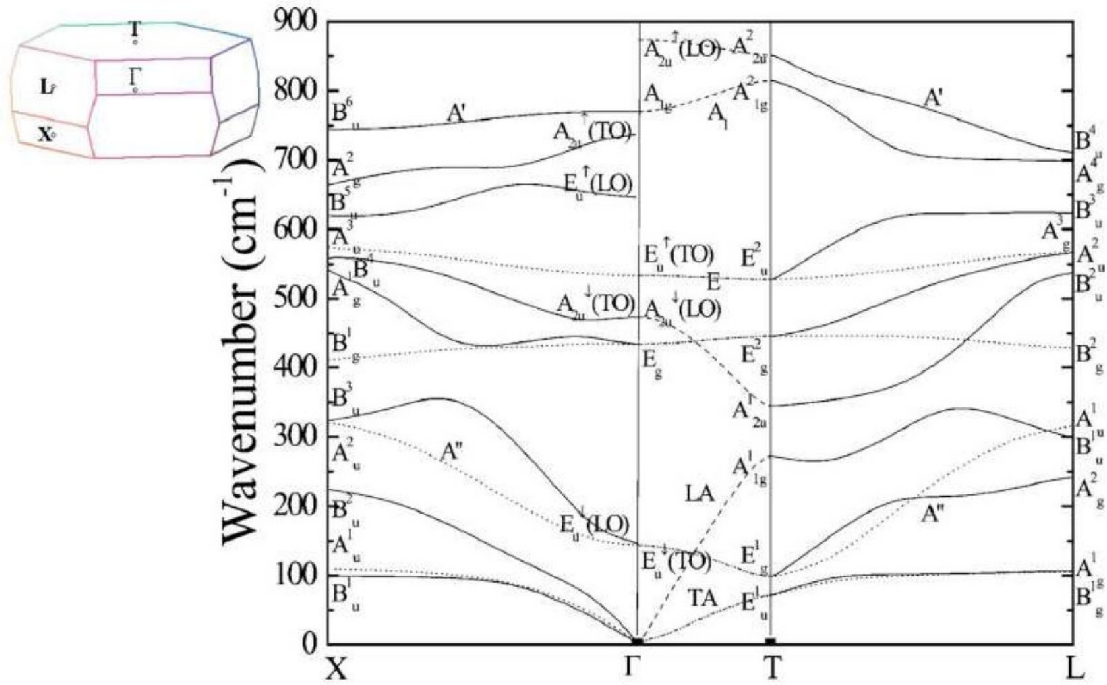
$$M\ddot{x} + 2Cx - 3gx^2 = 0$$

admet una solució del tipus:

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{\omega_n t}$$

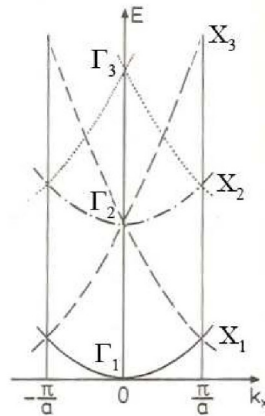
Amb $\omega_0 = \sqrt{\frac{2C}{M}}$. Discutiu el resultat en termes creació, destrucció i dispersió de fonons.

b) En la gràfica es mostren les corbes de dispersió dels fonons de la delafossita CuAlO_2 . Γ indica el centre de la zona de Brillouin. T, X i L són punts de vora de zona, segons s'ha representat en la figura de la superior esquerra. Suggeriu possibles decaïments del mode E_g de centre de zona.

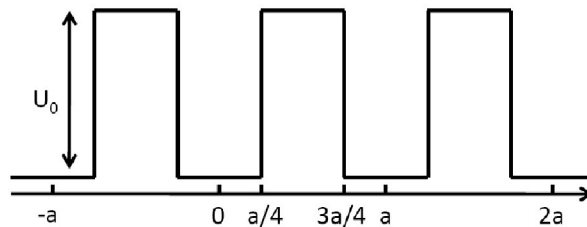


QÜESTIONS LLIÇÓ 5. ESTRUCTURA ELECTRÒNICA: TEORIA DE BANDES.

5.1 En la figura es representen les corbes de dispersió electròniques corresponents a una estructura cúbica simple en el límit de potencial d'interacció nul. Identifiqueu l'origen de cada banda i calculeu les energies Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , X_1 , X_2 i X_3 .



5.2 Considereu un cristall unidimensional. Dins del model d'electrons quasillius, el potencial cristal·lí pot descriure's d'acord amb el potencial unidimensional de la figura, on $U_0 = 1eV$ i $a = 5\text{\AA}$.



Determineu:

- El paràmetre de xarxa del cristall i el de la xarxa recíproca.
- La primera zona de Brillouin.
- Determineu els coeficients de Fourier del potencial. Per a quins vectors de la xarxa recíproca els coeficients són no nuls?
- Determineu per a quins vectors de la xarxa recíproca tenen lloc els tres primers intervals d'energia prohibida, així com l'amplària d'aquests intervals.
- Compareu l'amplària dels intervals prohibits amb l'energia de la banda en el punt de la zona de Brillouin on apareix l'interval.
- Si cada àtom del cristall aporta un electró, determineu si es tracta d'un aïllant, conductor o semiconductor. I si cada àtom aportara dos electrons lliures?

5.3 Comenteu de manera raonada si les següents afirmacions sobre l'efecte d'un potencial periòdic feble sobre els estats electrònics són vertaderes o falses:

- El potencial només actua de manera significativa sobre els estats electrònics el vector d'ona dels quals coincideix amb un vector de la xarxa recíproca.
- El potencial canvia fortament aquells estats electrònics que tenen una energia que coincideix amb la d'altres estats.
- La banda prohibida apareix per a les fronteres de zona (plans de Bragg).

5.4 Raona si són certes les següents afirmacions sobre el caràcter conductor o aïllant d'un cristall:

- Un cristall amb un nombre imparell d'electrons de valència per àtom sempre serà un conductor.

b) Un cristall amb un nombre parell d'electrons de valència per cel·la primitiva sempre serà un aïllant.

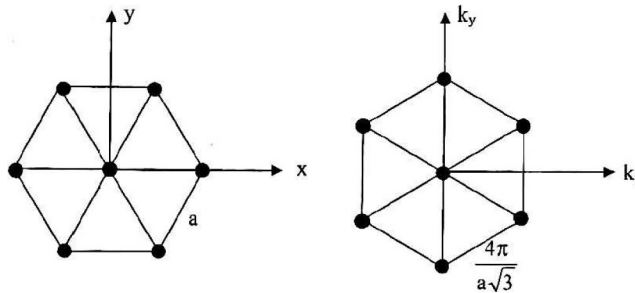
5.5 Considereu un cristall amb estructura cúbica simple de paràmetre de xarxa $a = 1\text{Å}$, quatre dels electrons de la qual tenen com a vectors d'ona $\vec{k}_1 = (10^{-2}, 0, 0)\text{Å}^{-1}$, $\vec{k}_2 = (1, 1, 0)\text{Å}^{-1}$, $\vec{k}_3 = (\pi, \pi/3, 0)\text{Å}^{-1}$ i $\vec{k}_4 = (2\pi, 0, 0)\text{Å}^{-1}$. En l'aproximació d'electrons quasiliures, quins d'ells són els més afectats pel potencial periòdic en comparació amb el que obtindríem per a electrons lliures?

5.6 Considereu una xarxa bidimensional en la qual els ions exerceixen un potencial periòdic feble sobre els electrons de la forma

$$U(x, y) = -4U_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right).$$

- Descriviu els paràmetres de la xarxa bidimensional amb la periodicitat d'aquest potencial.
- Dibuixeu la xarxa recíproca corresponent, així com la primera zona de Brillouin.
- Considereu un electró amb vector d'ones $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a)$. Correspon a la vora de zona? La seua energia, es veurà afectada pel potencial U ? Identifiqueu aquest punt en la xarxa recíproca.
- Determineu els coeficients de Fourier del potencial.
- Trobeu els vectors \vec{G}_i de la xarxa recíproca que compleixen $\epsilon_o(\vec{k}) = \epsilon_o(\vec{k} - \vec{G}_i)$, on $\epsilon_o(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ i $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a)$. Dibuixeu-los en la primera zona de Brillouin.
- Trobeu l'amplària de la banda prohibida d'energia en el punt $(\pi/a, \pi/a)$.

5.7 Considereu una xarxa monoatòmica hexagonal bidimensional de paràmetre de xarxa a . La seua xarxa recíproca també és hexagonal, i el seu paràmetre de xarxa és $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$, tal com apareix en la figura.



- Dibuixeu la primera, la segona i la tercera zones de Brillouin. Considereu que els àtoms exerceixen sobre els electrons un potencial feble que és expressat per:

$$U(x, y) = U_0 \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{a} \left[x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right] \right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a} \left[x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right] \right) + \cos\left(\frac{4\pi y}{\sqrt{3}a} \right) \right\}$$

- Calculeu la banda prohibida d'energia en el centre dels costats de la primera zona de Brillouin.
- Calculeu la banda prohibida d'energia en el punt K de la zona de Brillouin.

5.8 Supposem un material on siga possible aplicar l'aproximació de l'electró feblement lligat.

- Proveu que les relacions de dispersió en els voltants d'un vector d'ona de la frontera de la zona de Brillouin on existisca degeneració energètica entre dos estats amb energia (sense pertorbar) $E_{\vec{q}}$ i $E_{\vec{q}-\vec{G}}$ són descrites per:

$$E = \frac{E_{\vec{q}} + E_{\vec{q}-\vec{G}}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{\vec{q}} - E_{\vec{q}-\vec{G}}}{2}\right)^2 + |V_{\vec{G}}|^2}$$

on $V_{\vec{G}}$ és el coeficient de Fourier del potencial associat al vector de la xarxa recíproca \vec{G} .

El material té una estructura cúbica simple amb paràmetre de xarxa a . Considereu el moviment d'un electró amb vector d'ona pròxim al punt $(\pi/a, 0, 0)$.

b) Mostreu que les masses efectives corresponents al moviment al llarg de l'eix x són més petites que la massa de l'electró i proporcionals a $V_{\vec{g}}$. Per què apareixen en el desenvolupament matemàtic dues masses efectives?

c) Repetiu l'apartat anterior quan el moviment és al llarg de l'eix y .

5.9 Una estructura cristal·lina bidimensional, de xarxa quadrada i paràmetre de xarxa a té una base formada per dos àtoms idèntics en $(0,0)$ i $(a/2, a/4)$.

a) En l'aproximació d'electrons quasilliers, trobeu els plans de Bragg per als quals no s'observarà una banda prohibida d'energia.

b) Discutiu si hi ha alguna relació entre els zeros del factor d'estructura de la base trobat en la difracció de raigs X i l'apartat anterior.

c) Dibuixeu les tres primeres zones de Brillouin, així com els plans de Bragg per als quals no s'observarà una banda prohibida d'energia.

5.10 Considerem una xarxa bidimensional en la qual els ions exerceixen un potencial periòdic feble sobre els electrons. Expressat en eV , el potencial és expressat per:

$$U(x, y) = -5 + 0.1 \cos\left(\frac{\pi}{2}x\right) + 0.3 \cos(\pi y)$$

on les distàncies es donen en Å.

a) Determineu els paràmetres de la xarxa directa i la xarxa recíproca, així com els vectors que generen aquestes xarxes.

b) Dibuixeu la primera zona de Brillouin.

c) Determineu els coeficients de Fourier del potencial que no s'anul·len, així com els vectors de la xarxa recíproca corresponents.

d) Calculeu el primer interval d'energia prohibida al llarg de les direccions $[01]$ i $[10]$, justificant la resposta.

e) Suposant que cada àtom aporta un electró a les bandes d'energia, calculeu el vector d'ones de Fermi i l'energia de Fermi.

f) Com serà la superfície de Fermi en l'aproximació d'electrons lliures? Quines modificacions patiria la superfície de Fermi si tinguérem en compte l'efecte del potencial periòdic? Es tractaria d'un conductor o d'un aïllant?

5.11 Considereu una xarxa bidimensional en la qual els ions exerceixen un potencial periòdic feble $U(x, y)$ sobre els electrons donat per l'expressió:

$$U(x, y) = -2U_0 \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{a}[x+y]\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}[-x+y]\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}[x-y]\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}[-x-y]\right) \right\}$$

on U_0 és una constant.

a) Identifiqueu la xarxa directa. Dibuixeu la xarxa recíproca i la primera zona de Brillouin.

b) Determineu els coeficients de Fourier no nuls del potencial.

c) Discutiu els efectes del potencial feble en els estats electrònics associats als següents punts de la zona de Brillouin: A) El centre de les arestes i B) en un vèrtex de la primera zona de Brillouin.

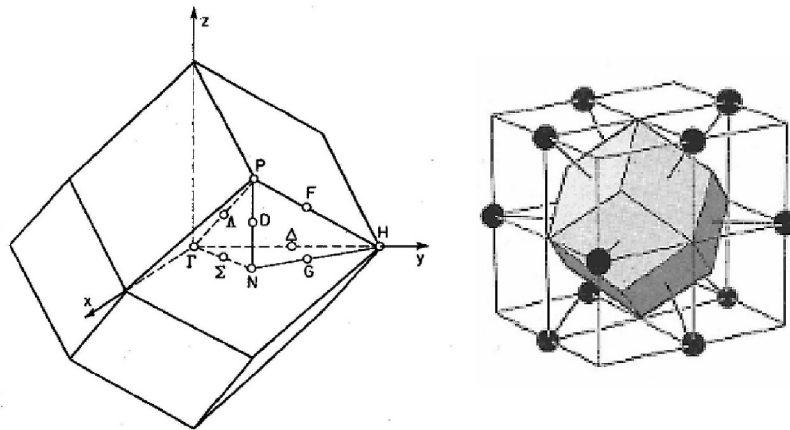
5.12. Un metall adopta l'estructura cúbica centrada en cos amb un paràmetre de xarxa de 5 Å. L'estructura electrònica es pot descriure amb el següent potencial:

$$V(x, y, z) = 2V_0 \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{a}[x+y]\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}[x+z]\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}[y+z]\right) \right\}$$

on $V_0 = 0.1$ eV. La figura de la dreta conté informació sobre la construcció de la primera zona de Brillouin, que es representa a l'esquerra.

El punt N està situat en el centre dels rombes, mentre que el punt $F = \frac{\pi}{2a} (1,3,1)$ està situat en una aresta, a meitat camí entre els punts P i H (figura 2.8b).

- Determineu els vectors de la xarxa recíproca.
- Trobeu les coordenades del punt N.
- Calculeu els coeficients de Fourier del potencial.
- En absència de potencial, quant val l'energia de la banda en el punt N? I en el punt F? Quina degeneració s'espera en cada un dels dos punts?
- En presència del potencial, quin és el valor de cada una de les bandes prohibides que apareixen (si és el cas) en N i en F? Feu un petit esquema que incloga valors numèrics.



5.13 Considereu un cristall unidimensional amb àtoms espaiats regularment.

- Calculeu i representeu la relació de dispersió de la primera banda, $\epsilon(k)$, utilitzant l'aproximació d'electrons fortament lligats. Considereu només orbitals s i interacció amb primers veïns.
- Calculeu i representeu la densitat d'estats corresponent.

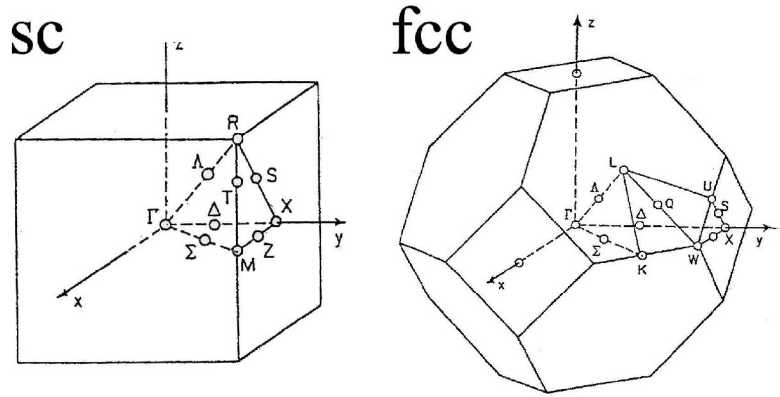
5.14 La primera banda de conducció d'un sòlid amb estructura cúbica es pot descriure, en el context de la teoria de l'electró fortament lligat, i considerant únicament orbitals de tipus s i interacció a primers veïns, amb una relació de dispersió:

$$E_c(\vec{k}) = E_0 - \beta - \gamma \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

on E_0 , β i γ són constants, \vec{k} és el vector d'ona i \vec{R}_m és el vector de posició del m -veí més pròxim al de referència, que tindrà posició $\vec{R}_0 = 0$. Tenint en compte aquesta expressió, representeu $E_c(\vec{k})$ per als punts i direccions de simetria especificats de la zona de Brillouin d'un cristall del tipus següent:

- Una xarxa cúbica simple. Considereu el camí $\Gamma R M X \Gamma M$ de la figura.
- Una xarxa cúbica fcc. Estudieu el camí $\Gamma X W \Gamma L$.

En tots dos casos calculeu quant val l'amplada de banda, localitzeu el mínim de la banda i calculeu la massa efectiva al voltant d'aquest punt.



5.15 Siguen dos tipus d'àtoms diferents, A i B, disposats alternativament en una cadena lineal, de manera que la distància d'enllaç és a . Anomenarem $|A_n\rangle$ i $|B_n\rangle$ els orbitals s atòmics dels àtoms A i B situats en l'enèsima cel·la unitat. Els nivells atòmics tenen energies E_A i E_B , sent $E_A < E_B$.

- a) Comproveu que $|\psi\rangle = \sum_n e^{ik2na}(C_A|A_n\rangle + C_B|B_n\rangle)$ és un estat de Bloch.
- b) Dins de l'esquema del mètode LCAO, considereu el hamiltonià com l'atòmic més una pertorbació ΔU . Comproveu que la banda que es forma té una relació de dispersió donada per:

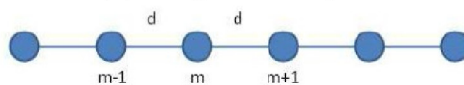
$$E = \frac{E_A - \beta_A + E_B - \beta_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - \beta_A - E_B + \beta_B}{2}\right)^2 + 4|\gamma|^2 \cos^2 ka}$$

on $\beta_A = -\langle A_0 | \Delta U | A_0 \rangle$, $\beta_B = -\langle B_0 | \Delta U | B_0 \rangle$, i $\gamma = -\langle A_0 | \Delta U | B_0 \rangle$.

- c) Dibuixeu la banda, explicitant el valor de la banda prohibida i calculant les masses efectives en el màxim de la banda de valència i en el mínim de la banda de conducció.

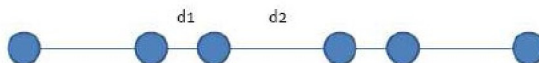
5.16 Siga una cadena lineal de N àtoms idèntics amb un electró de valència, separats una distància d . L'energia d'un electró de la cadena en funció del seu vector d'ones és expressada per:

$$E(k) = E_0 - 2\alpha - 2\gamma \cos kd$$



- a) Representeu la relació $E(k)$ assenyalant, en particular, el valor de l'energia en el centre (punt Γ) i la vora (punt X) de la primera zona de Brillouin, així com l'amplària de la banda.
- b) Calculeu la massa efectiva en centre de zona.
- c) Raoneu si la cadena és aïllant o conductora.

En alguns materials la simetria de la cadena es redueix espontàniament, observant-se l'anomenada transició de Peierls. En una cadena lineal l'efecte consisteix en el fet que els dos veïns de cada àtom passen a estar situats a distàncies diferents, com s'aprecia en la figura següent ($d_1 + d_2 = 2d$).



- d) Com es comparen les zones de Brillouin de la cadena abans i després de la transició? Suposant vàlida la relació de dispersió de la cadena sense distorsionar, feu un esquema de la nova estructura de bandes. Comenteu les semblances i les diferències amb el cas anterior.
- e) En realitat, la variació de les distàncies implica una nova relació de dispersió, donada per:

$$E(k) = E_0 - (\alpha_1 + \alpha_2) \pm \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\gamma^2[(1 - \varepsilon^2)\cos^2 kd + \varepsilon^2]}$$

on ε és una constant. Representa $E(k)$, tornant a calcular l'energia en vora i centre de zona. Per a simplificar el càlcul pots tenir en compte l'ordre de magnitud dels paràmetres involucrats. Compara les energies amb les de l'apartat anterior, comentant els canvis que observes.

f) Discutiu si la transició de Peierls afecta el caràcter conductor o aïllant de la cadena.

g) Estimeu el canvi d'energia electrònica (per àtom) que estabilitza la distorsió a $T = 0$.

Ajuda: Simplifiqueu el càlcul matemàtic suposant E_0 constant prop de vora de zona. No cal calcular la densitat d'estats.

Dades: $d = 4\text{\AA}$, $E_0 = 0$, $\alpha = 10\text{ eV}$, $\gamma = 1\text{ eV}$, $\alpha_1 = 1.002\alpha$, $\alpha_2 = 0.998\alpha$, $\varepsilon = 0.01$

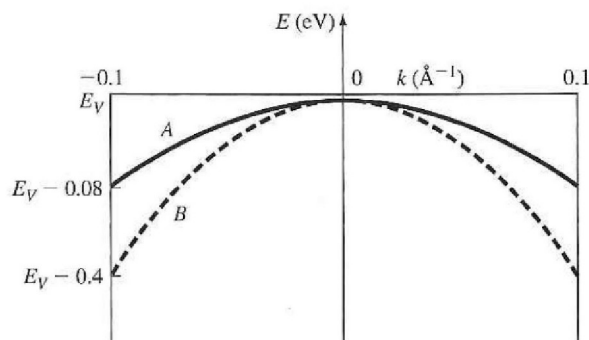
5.17 Considereu un sòlid que cristal·litza amb l'estructura del diamant, amb paràmetre de xarxa $a = 0.543\text{ \AA}$ i pes molecular 28.08 g/mol .

a) Calculeu la densitat del cristall (en kg/m^3).

b) Considerant un model d'esferes rígides de radi R , calculeu la fracció d'empaquetament.

c) La figura representa la dispersió d'energia de les dues primeres bandes de valència del sòlid en les proximitats de $k = 0$. Considereu que és isotropa i calculeu la massa efectiva associada a cada banda en unitats de la massa de l'electró lliure.

d) Determineu la densitat d'estats d'electró en cada banda. Calculeu el nombre d'estats per unitat de volum amb energia compresa entre E_V i $E_V - 0.025\text{ eV}$. Tingueu en compte que E_V es pren com a origen d'energia.



5.18. Les superfícies d'energia constant en el silici són el·lipsoides prop del mínim de la banda de conducció. Si l'eix z es fa coincidir amb una de les adreces $\langle 001 \rangle$, la relació de dispersió es pot escriure:

$$E_c(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_t} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_l} k_z^2$$

on m_t i m_l són les masses efectives transversal i longitudinal a l'eix z , respectivament. La simetria del cristall fa que hi haja $M = 6$ el·lipsoides equivalents.

a) Demostreu que el nombre d'estats per unitat de volum amb energia compresa entre E i $E + dE$ és expressat per:

$$g(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} m_d^{3/2} \sqrt{E - E_0}$$

on $m_d = M^{2/3} (m_t^2 m_l)^{1/3}$ és una massa efectiva equivalent.

b) Calculeu el nombre d'estats que hi ha en el silici entre E_0 i $E_0 + k_B T$, on k_B és la constant de Boltzmann i $T = 300\text{ K}$.

Dades: $m_t = 0.19m_0$ i $m_l = 0.98m_0$, on m_0 és la massa de l'electró lliure.

QÜESTIONS LLIÇÓ 6. METALLS.

6.1 Considereu l'estadística de Fermi $f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$:

- Proveu que la probabilitat que un estat amb l'energia de Fermi E_F estiga ocupat és $1/2$, independentment de la temperatura.
- Determineu la recta tangent a $f(E, T)$ per a una energia igual a E_F .
- Proveu que la funció $f(E, T)$, a temperatura constant, té un punt d'inflexió per a l'energia E_F .
- Determineu l'energia per a la qual la recta curba a $f(E, T) = 1$ i $f(E, T) = 0$. Avaluu $f(E, T)$ en aquests punts i compareu el valor amb els límits $f(E, T) = 1$ i $f(E, T) = 0$.
- Tenint en compte els resultats anteriors, aproximeu la distribució de Fermi per a $T \ll T_F$ per tres trams rectes de manera adequada.
- Usant aquesta aproximació, estimeu la fracció d'electrons d'un gas d'electrons lliures amb energia major que la de Fermi.
- Calculeu, de manera simplificada, la contribució del gas d'electrons lliures a la calor específica dels metalls.

6.2 L'aliatge binari CuZn pateix canvis estructurals a mesura que s'augmenta la concentració de Zn. L'estructura del coure pur és fcc. Aquesta fase es manté fins a una certa concentració de Zn, a partir de la qual apareix la fase bcc. Per a entendre aquesta transformació convé calcular el nombre mitjà n d'electrons lliures per àtom. A partir de l'estructura electrònica del Cu i el Zn se sap que el Cu aporta un electró lliure, mentre que el Zn n'aporta dos. Es troba que a uns 600°C la fase bcc comença a aparèixer quan $n = 1.36$, i quan $n = 1.50$ la fase bcc es desestabilitza. Per a interpretar aquests canvis, determineu:

- El valor de n perquè l'esfera de Fermi toque la frontera de la primera zona de Brillouin d'un cristall fcc.
- El valor de n per al qual l'esfera de Fermi toque la frontera de la primera zona de Brillouin en un cristall bcc.

Comenteu els resultats per a explicar el canvi de fase de l'aliatge tenint en compte el model d'electrons quasillius.

6.3 Considereu tres hipotètics sòlids bidimensionals amb concentracions electròniques $n_1 = 1.30 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, $n_2 = 1.20 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ i $n_3 = 2.49 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. La seua estructura cristal·lina és una xarxa rectangular de paràmetres $a = 0.625 \text{nm}$ i $b = a/2$. Suposant que les superfícies de Fermi són circulars:

- Dibuixeu la xarxa recíproca i les dues primeres zones de Brillouin.
- Calculeu el radi del cercle de Fermi i dibuixar-lo sobre les zones de Brillouin.
- Discutiu si el caràcter conductor o aïllant dels tres sòlids considerats, així si conduiran per electrons, forats o per tots dos tipus de portadors.

6.4 Discutiu el caràcter conductor (per electrons o forats), semiconductor o aïllant de les estructures proposades en els dos apartats següents, suposant que els àtoms que formen les estructures són divalents i que el potencial es pot considerar feble:

- Cadena lineal amb àtoms separats una distància de 4Å , i un potencial (en eV) donat per:

$$U(x) = 0.1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

- Xarxa quadrada de costat 4Å , i un potencial (en eV) donat per:

$$U(x, y) = 0.1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$

6.5 Considereu un cristall bidimensional format per àtoms divalents disposats en una xarxa quadrada de costat $a = 4\text{Å}$.

a) Calculeu l'energia de Fermi considerant que els electrons es poden descriure com a electrons lliures. Feu un esquema en l'espai recíproc on es mostre tant la primera zona de Brillouin com el cercle de Fermi. Raoneu si el cristall es comporta com a conductor o com a aïllant, analitzant, si és el cas, el tipus de conducció.

Suposem que introduïm un potencial feble tal que s'obri una banda prohibida de magnitud $2U_0$, tant en el costat com en el vèrtex de la primera zona de Brillouin.

b) Feu un esquema qualitatiu mostrant com es modifica la dispersió de la paràbola d'electrons lliures a l'entorn de vora de zona en introduir el potencial feble. En particular, augmenta o disminueix l'energia dels estats a l'interior de la primera zona de Brillouin? I en l'exterior de la primera zona de Brillouin?

c) Localitzeu el màxim de la primera banda i el mínim de la segona. Calculeu-ne les energies.

d) Descriviu els canvis que es produeixen en el cercle de Fermi deguts a les modificacions energètiques raonades en l'apartat *b*.

e) Estimeu el valor de U_0 que canvia el comportament de conductor a aïllant (o viceversa).

6.6. L'estructura cristal·lina del sodi és cúbica centrada en cares, amb paràmetre de xarxa 4.25\AA . Per a la conducció, cada un dels àtoms cedeix un electró a la xarxa.

a) Calculeu la densitat d'electrons en el cristall.

b) En l'aproximació d'electrons lliures, determineu el vector d'ones de Fermi, l'energia de Fermi i la temperatura de Fermi ($T=0\text{ K}$).

c) Dos electrons del sodi tenen els següents vectors d'ona: $\vec{k}_1 = (0.369, 0.369, 0.369)\text{\AA}^{-1}$ i $\vec{k}_2 = (1.478, 0, 0)\text{\AA}^{-1}$. Discutiu com es veu afectada l'energia d'aquests electrons pel potencial cristal·lí.

d) Pel fet que les condicions de contorn periòdiques de Born von Karman discretitzen els vectors d'ona de l'espai recíproc, si la grandària del cristall és prou menut la diferència d'energies entre nivells contigus pot ser gran. Estimeu la grandària de la mostra perquè l'espaiat entre estats contigus siga de 0.1eV per a electrons prop de l'energia de Fermi.

6.7 Per a estudiar les propietats del coure se li aplica una pressió hidroestàtica, de manera que el material es comprimeix.

a) Trobeu la variació de l'energia de Fermi amb el volum del cristall.

b) Determineu el mòdul de compressibilitat del gas d'electrons de conducció del coure quan la temperatura tendeix al zero absolut.

c) Sabent que el mòdul de compressibilitat del coure, mesurat experimentalment, és de 134 GPa , discutiu la importància de la contribució dels electrons lliures.

Dades: pes atòmic 63.5 g/mol , densitat del coure 8900 kg/m^3 .

6.8 Un gas bidimensional d'electrons és un gas d'electrons lliures de moure's en un pla, però fortament confinats en la direcció perpendicular al pla. Aquest tipus de comportament es troba habitualment en transistors, pous quàntics i materials bidimensionals. Considereu un gas bidimensional d'electrons que està confinat en un pla de grossària d per un potencial infinit en la superfície del pla i 0 en el seu interior.

a) Calculeu els nivells d'energia del gas d'electrons incloent l'efecte del confinament quàntic.

b) Dibuixeu un esquema de l'estructura de bandes resultant. Per a això considereu $d = 20\text{\AA}$ i calculeu l'energia de les tres primeres subbandes en centre de zona. Determineu, a més, l'energia de la primera subbanda en vora de zona, tenint en compte que la periodicitat de la xarxa bidimensional és descrita per una xarxa quadrada amb paràmetre de xarxa $a = 4\text{\AA}$.

c) Obteniu la densitat d'estats del gas bidimensional d'electrons.

d) Determineu la densitat d'electrons necessària perquè la segona subbanda comence a omplir-se a $T = 0$.

e) Quant valdria l'energia mitjana per electró si el material té la densitat d'electrons de l'apartat anterior?

6.9. En certs materials monodimensionals amb dimensions de l'ordre del nanòmetre, com nanotubs de carboni, fils quàntics o nanocolumnes semiconductor, els electrons són lliures de moure's en una direcció, però estan fortament confinats en la direcció radial. Podem assimilar el comportament d'aquests electrons al d'un gas d'unidimensional d'electrons lliures de moure's al llarg de l'eix z i que la seua energia és expressada per:

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_n$$

on n és un enter i ε_n representa l'energia del n èsim nivell.

a) En un model senzill, en el qual el gas d'electrons està confinat en una caixa de parets infinites, els nivells d'energia ε_n són donats per:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

on L és la dimensió de la caixa i n_1 i n_2 són nombres enters. Es considera que el gas d'electrons està confinat quan la separació entre nivells és superior a l'energia tèrmica.

Estimeu la grandària de la caixa perquè el gas d'electrons estiga confinat a $T = 4.2$ K (temperatura de l'heli líquid), $T = 77$ K (nitrogen líquid) i a $T = 300$ K (temperatura ambient).

b) Determineu l'energia dels dos primers nivells d'energia si $L = 50 \text{ \AA}$.

c) Calculeu la densitat d'energia del gas d'electrons unidimensional.

d) S'estudia un nanotub amb una concentració electrònica de $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. On està situat el nivell de Fermi a 4.2 K?

e) Quina seria la contribució electrònica a la calor específica d'una nanoestructura en les condicions de l'apartat anterior?

6.10. L'alumini és un metall trivalent els electrons de valència del qual poden descriure's mitjançant el model de gas d'electrons lliures. La densitat de l'alumini és de 2700 kg/m^3 , el pes atòmic 27 i la temperatura de Debye 428 K. Trobeu:

a) La densitat d'electrons lliures.

b) La temperatura de Fermi.

c) El quocient entre la capacitat calorífica dels fonons i la capacitat calorífica electrònica a $T = 1$ K, 4.2 K, 77 K, 300 K i 933 K (temperatura de fusió).

6.11 L'estructura cristal·lina d'un metall monovalent és cúbica centrada en cares, amb paràmetre de xarxa $a = 6 \text{ \AA}$. La velocitat de propagació del so en aquest material és aproximadament isotròpica, amb un valor de 4800 m/s . El model d'electrons lliures és adequat per a la descripció de les seues propietats elèctriques, mentre que les seues propietats tèrmiques s'ajusten en bona part al model de Debye. Considereu un volum d'un cm^3 d'aquest material i determineu:

a) El nombre total de modes normals de vibració en el cristall.

b) El valor del vector d'ones de Debye, q_D . Compareu-lo amb la distància del centre a la vora de la primera zona de Brillouin en les direccions $[100]$ i $[111]$.

Es pretén determinar el rang de temperatures en el qual la contribució electrònica a la capacitat calorífica domina sobre la contribució dels fonons per a aquest cristall cúbic. Per a això:

c) Determineu la temperatura de Debye del material.

d) Determineu l'energia i la temperatura de Fermi.

e) Utilitzant aquests resultats, estimeu el valor de la contribució electrònica i la dels fonons a la capacitat calorífica, determinant per a quina temperatura s'igualen.

Dades: $\hbar = 6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$; $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$;

$$\int_0^\infty x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}.$$

6.12 La intenció d'aquest problema és analitzar algunes de les propietats tèrmiques electròniques de la superfície d'un metall i comparar-les amb les del seu volum. Considerem el coure, metall monovalent amb estructura cúbica. La seua densitat val 8.960 g/cm^3 , i el paràmetre de xarxa de la cel·la cúbica és $a = 3.61 \text{ \AA}$.

a) Determineu si l'estructura del coure és cúbica simple, centrada en cares o centrada en el cos.
b) Representeu la distribució dels seus àtoms en els plans (100), (110) i (111), calculant la densitat atòmica de cadascun d'ells.

c) Suposem que, en la grossària d'una monocapa atòmica, els electrons dels àtoms superficials es comporten com un gas d'electrons lliures en dues dimensions. Trobeu de manera raonada l'expressió de la densitat d'estats d'aquests electrons en funció de la superfície S .

d) Calculeu l'expressió d'energia de Fermi del gas bidimensional, E_F^{2D} , en funció de la densitat superficial d'electrons.

e) Determineu la capacitat calorífica electrònica $C_{V,e}^{2D}$ de la superfície del coure en funció de S . Sabent que la contribució electrònica a la capacitat calorífica del coure pot expressar-se com a:

$$C_{V,e}^{3D} = \frac{V}{3} \frac{m}{\hbar^2} (3\pi^2 n)^{1/3} k_B^2 T$$

Trobeu el valor de la raó volum-superfície (V/S) necessària perquè totes dues contribucions s'igualen.

f) La conductivitat tèrmica electrònica de la superfície del metall pot escriure's en funció de la capacitat calorífica com a:

$$K_e^{2D} \propto \frac{C_{V,e}^{2D}}{S} v_F$$

Suposant que la constant de proporcionalitat és la mateixa per a totes les superfícies de l'apartat (b), ordeneu de menor a major el valor de la seua conductivitat tèrmica electrònica.

Dades: $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g/mol}$; $\hbar = 6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$; $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

6.13 Determineu en un model d'electrons lliures el recorregut lliure mitjà dels electrons de conducció en una mostra de Cu, el temps de relaxació de la qual és $\tau = 10^{-9} \text{ s}$. El paràmetre de la cel·la (centrada en cares) és $a = 3.61 \text{ \AA}$.

6.14 Respondeu a les següents qüestions:

a) Deduïu la densitat d'estats electrònica per unitat de volum d'un metall amb n electrons de conducció per unitat de volum. Repetiu el càlcul per al cas d'un metall unidimensional en el qual la densitat n estiga expressada en funció de la longitud.

b) Deduïu l'expressió de l'energia de Fermi, el vector d'ona de Fermi i la velocitat de Fermi per als dos casos anteriors.

c) Completeu la següent taula, on N representa el nombre d'electrons de conducció per àtom:

Element	N	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	n (10 ²² cm ⁻³)	E_F (eV)	k_F (10 ⁸ cm ⁻¹)	v_F (10 ⁴ cm/s)
Na	1	0.97	22.99				
Al	3	2.70	26.98				
Cu	1	8.93	63.54				
Ag	1	10.49	107.87				
Au	1	19.26	196.97				

d) Estimeu el recorregut lliure mitjà l d'un electró en un metall en funció de m , v_F , n , e i la seua resistivitat ρ_e .

e) Calculeu el valor de l per al coure a 20K i a 295K.

T(K)	ρ_e ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	l (\AA)
20	0.0008	

295	1.70	
-----	------	--

6.15. Es considera una mostra de Cu en la qual s'han introduït, de manera controlada, un 0,2% d'àtoms d'Ag. A una temperatura prou baixa perquè la contribució de les vibracions siga negligible, la resistivitat de la mostra és $\rho_e = 2 \times 10^{-10} \Omega \cdot m$. Suposant que els electrons es comporten com a lliures, calculeu la secció eficaç de difusió dels electrons per les impureses d'Ag. L'energia de Fermi del Cu és de $E_F = 7eV$.

6.16. S'aplica un camp magnètic B sobre una mostra metàl·lica el temps de relaxació de la qual és $\tau = 3 \times 10^{-10} s$. Determineu el valor del camp perquè l'electró descriga una òrbita completa, en l'aproximació dels electrons lliures.

6.17. Les propietats de transport d'una mostra es veuen afectades per la seua grandària quan aquesta és prou petita per a ser comparable al recorregut lliure mitjà dels electrons. Considereu una mostra metàl·lica de longitud L i de secció transversal d^2 (amb $d \ll L$). La densitat d'electrons de conducció és n i el recorregut lliure mitjà, a causa de les impureses, és l . Utilitzant el model de Drude, feu un càlcul aproximat de la dependència de les següents magnituds amb la dimensió transversal de la mostra:

- El recorregut lliure mitjà electrònic $l(d)$.
- La resistivitat elèctrica $\rho(d)$.
- La resistència elèctrica $R(d)$.

QÜESTIONS LLIÇÓ 7. SEMICONDUCTORS.

7.1 L'estructura del Si és del tipus diamant, amb paràmetre de xarxa $a = 5.43\text{\AA}$.

a) Calculeu la densitat d'àtoms de Si per cm^3 .

b) Es dopa un cristall de Si amb àtoms de P amb una concentració de $N_d = 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Suposant que tots els àtoms de P substitueixen a àtoms de Si, quina proporció d'àtoms de Si han sigut substituïts? Quina és la distància mitjana entre àtoms de P? Compareu aquesta distància amb el radi de Bohr associat a la impuresa hidrogenoide. Repeteix el càlcul per a $N_d = 10^{19}\text{cm}^{-3}$.

Dades: $\epsilon = 11.7\epsilon_0$, $m_e = 0.3m_0$.

7.2 L'antimoniur d'indi (InSb) té una banda d'energia prohibida $E_g = 0.17\text{eV}$ a una temperatura de 300 K, una permitivitat dielèctrica relativa de 18 i una massa efectiva electrònica $m_e = 0.015m_0$. Calculeu:

a) L'energia de ionització de les impureses dadores.

b) El radi de l'òrbita de l'estat fonamental d'aquestes impureses.

c) Determineu la concentració mínima a la qual les funcions d'ona dels electrons en aquestes impureses comencen a solapar-se (transició de Mott).

7.3 Les masses efectives per a electrons i buits d'un semiconductor intrínsec són, respectivament, de $m_e = 0.2m_0$ i $m_h = 2m_0$. Si la banda prohibida és de 2 eV a temperatura ambient i el coeficient de temperatura de la mateixa és de $-5 \times 10^{-4}\text{ eV/K}$:

a) Determineu la posició del nivell de Fermi i la concentració d'electrons i buits a 300 i a 1000 K.

b) A quina temperatura aconseguirà el nivell de Fermi la banda de conducció?

7.4 Considerem un material les bandes del qual poden descriure's amb les següents expressions:

$$E_1(\vec{k}) = \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_1} \quad E_2(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2}$$

a) Suposant que el material es troba en el zero absolut, dibuixeu l'esquema $E(k)$ de les bandes i discutiu el caràcter del material segons el paràmetre E_c siga positiu o negatiu (és a dir, discutiu si es tracta, en cada cas, d'un aïllant o un metall i, si és el cas, quin tipus de metall).

b) Trobeu la posició del nivell de Fermi en tots dos casos, sempre en el zero absolut, respecte als extrems de les bandes, expressant-lo en funció dels paràmetres de les relacions de dispersió E_c , m_1 i m_2 .

7.5 El GaAs és un semiconductor on la massa efectiva dels electrons és de $m_e = 0.067m_0$ i la dels forats de $m_h = 0.5m_0$. Es dopen 2 cristalls de GaAs de manera que la concentració d'electrons en cada un resulta $n_1 = 10^{24}\text{m}^{-3}$ i $n_2 = 10^{21}\text{m}^{-3}$.

a) Determineu la posició del nivell de Fermi respecte de la banda de conducció per als dos cristalls, raonant si el valor obtingut és compatible amb un semiconductor no degenerat algun d'ells.

Una estructura semiconductor basada en GaAs dona lloc a un gas bidimensional d'electrons amb densitat $n_{2D} = 3 \times 10^{15}\text{m}^{-2}$.

b) Calculeu la densitat electrònica d'estats.

c) Trobeu l'equació general que relaciona la posició del nivell de Fermi amb la temperatura i la concentració d'electrons en aquest sistema bidimensional.

d) Suposant que la densitat electrònica es manté constant ($n_{2D} = 3 \times 10^{15}\text{m}^{-2}$), determineu la posició del nivell de Fermi respecte de la banda de conducció d'aquest nou sistema a la temperatura del He líquid (4.2 K) i a temperatura ambient (300K). Discutiu els resultats amb l'ajuda d'un esquema d'energies. Raoneu, a més, si a aquestes temperatures es pot considerar el gas d'electrons degenerat.

7.6 Aquest problema aborda la conductivitat d'un substrat de GaAs preparat en diferents condicions. Per a usar aquest material en una aplicació particular, necessitaríem que el substrat fora aïllant.

a) Suposeu que el semiconductor es poguera preparar pur, sense cap mena d'impureses. Quina seria la seua resistivitat a 300 K?

b) En la pràctica, és impossible preparar-ho amb menys de 10^{14} impureses per cm^3 . Assumiu que les impureses són donadores i hidrogenoides. Quant valdria l'energia d'enllaç d'un electró lligat a la impuresa? Com es compararia aquest valor amb $k_B T$?

c) On estaria el nivell de Fermi del material més pur que es pot preparar en la pràctica? Quant valdria la seua resistivitat?

d) El substrat es dopa deliberadament amb Cr, amb una concentració de 10^{17}cm^{-3} . Cada àtom de Cr introduït aporta un electró al cristall. Els àtoms de Cr donen lloc a un nivell profund, doblement degenerat, situat 0,7 eV per davall de la banda de conducció. Raoneu, a partir de l'equació de conservació de la càrrega, que el nivell de Fermi s'hauria de situar molt prop del nivell profund. En aquest cas, quant val la resistivitat a 300 K?

Dades: $E_g = 1.4 \text{eV}$; $m_e = 0.07m_0$; $m_h = 0.5m_0$; $\mu_e = 8500 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; $\mu_h = 400 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; $\varepsilon = 13\varepsilon_0$

7.7 En una experiència es va mesurar la variació de la conductivitat del InAs en introduir diferents concentracions d'impureses acceptores hidrogenoides. La banda prohibida del InAs és de $E_g = 0.33 \text{eV}$. La mobilitat d'electrons i forats és de 33000 i $460 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivament, mentre que les masses efectives tenen un valor de $m_e = 0.02m_0$ i $m_h = 0.41m_0$.

a) Calculeu la conductivitat a temperatura ambient quan $N_a = 0$ (intrínsec), $N_a = 2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ i $N_a = 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Com expliqueu la variació de la conductivitat amb la concentració d'impureses?

b) Demostreu que en general la conductivitat presenta un mínim per a una concentració de forats determinada. Calculeu el valor mínim de la conductivitat en funció de la conductivitat intrínseca σ_i .

7.8 Una mostra de germani sense dopar té els següents valors de resistència elèctrica a les temperatures que s'indiquen:

$T(K)$	310	321	339	360	383	405	434
$R(\Omega)$	13.5	9.10	4.95	2.41	1.22	0.74	0.37

a) Calculeu l'amplada de la banda d'energia prohibida.

b) S'afegeix una concentració de 0,0001% d'àtoms de As. Sabent que la densitat del germani és $4.4 \times 10^{22} \text{àtoms/cm}^3$, la seua massa efectiva electrònica és $m_e = 0.73m_0$ i la de forats $m_h = 0.16m_0$, en quin règim es troba el semiconductor a 300 K, extrínsec o intrínsec?

QÜESTIONS LLIÇÓ 8. DIELECTRICS.

8.1 En el context de la teoria de la variable complexa, l'índex de refracció complex, $n = n + ik$, té propietats analítiques similars a la constant dielèctrica. Per tant, l'índex de refracció n i el coeficient d'extinció k són mútuament dependents a través d'una relació del tipus Kramers-Kronig com a:

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega$$

$$k(\omega) = \frac{-1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(\Omega) - 1}{\Omega - \omega} d\Omega$$

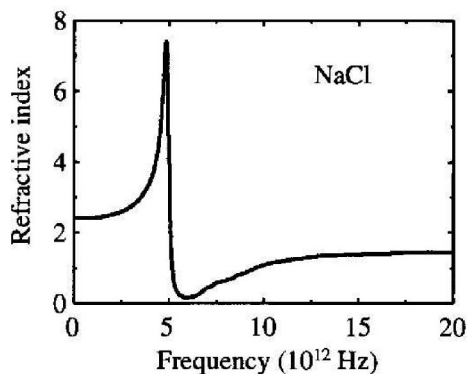
On P denota la part principal de l'integral.

a) Demostreu, integrant per parts, que la contribució a l'índex de refracció dels processos d'absorció està relacionada amb els canvis en el pendent del coeficient d'absorció α a través de l'expressió:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{2\pi\omega} P \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\Omega + \omega}{\Omega - \omega} \right| \frac{d\alpha(\Omega)}{d\Omega} d\Omega$$

b) Suposem que tenim un procés d'absorció el coeficient d'absorció del qual es pot modelitzar amb una funció escaló d'altura $\alpha_0 = 4000 \text{ cm}^{-1}$, tenint lloc l'escaló a 800 nm . Calculeu $\Delta n = n_0 - n_{\infty}$, on n_0 i n_{∞} representen, respectivament, l'índex de refracció a freqüències molt més baixes i molt més altes que la freqüència a la qual ocorre l'escaló.

8.2 La figura mostra l'índex de refracció del NaCl a la regió espectral de l'infraroig. Les dades mostrades es poden modelitzar de manera aproximada suposant que la ressonància és deguda a les vibracions del complex iònic $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. Si els pesos atòmics del sodi i clor són 23 i 35.5 respectivament, useu les dades de la figura següent per a estimar el valor de:



- La constant dielèctrica estàtica del NaCl .
- La freqüència natural d'oscil·lació de la molècula de NaCl .
- La força recuperadora de l'oscil·lador per unitat de longitud (és a dir, la constant de la molla equivalent).
- La densitat de molècules de NaCl per unitat de volum.
- La constant d'amortiment de les oscil·lacions.
- El coeficient d'absorció màxim.

8.3 Argumenteu en quins dels següents sòlids esperaríeu una forta absorció infraroja: a) gel, b) germani, c) argó sòlid a 4 K, d) ZnSe i e) SiC .

8.4 Les constants dielèctriques estàtica i d'alta freqüència del NaCl valen $\epsilon(0) = 5.9$ i $\epsilon(\infty) = 2.25$ respectivament, mentre que la freqüència del mode TO és de 4.9 THz .

a) Calculeu el límit superior i inferior de la banda de freqüències en la qual no pot propagar-se la radiació infraroja a l'interior del material.

- b) Calculeu el valor de la constant dielèctrica a una longitud d'ona de $50\mu\text{m}$, tenint en compte un factor d'amortiment de 10^{12}s^{-1} .
- c) Calculeu la reflectivitat a $50\mu\text{m}$.
- d) Calculeu el coeficient d'absorció a $50\mu\text{m}$ i la longitud d'absorció associada.

8.5 a) Demostreu que la reflectivitat d'un cristall amb un cert caràcter polar els ions del qual oscil·len amb amortiment menyspreable és zero per a la freqüència:

$$\omega = \sqrt{\frac{\epsilon(0) - 1}{\epsilon(\infty) - 1}} \omega^{\text{LO}}$$

b) Comproveu que l'equació anterior es pot reescriure com a:

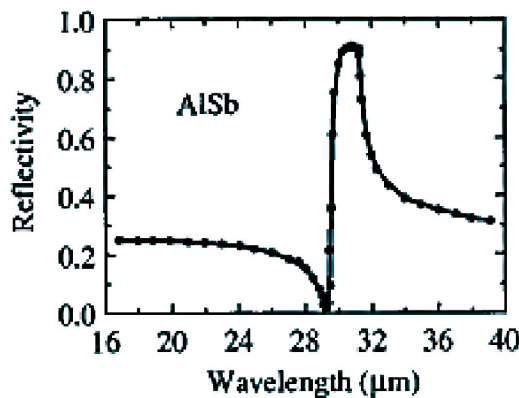
$$\omega = \sqrt{1 + \frac{1 - \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}}{\epsilon(\infty) - 1}} \omega^{\text{LO}}$$

c) Utilitzant l'equació anterior i valorant els ordres de magnitud a partir de les dades del *InAs*, demostreu que en els semiconductors polars la freqüència del fonó longitudinal òptic es pot aproximar per la freqüència on la reflectivitat s'anul·la.

Dades *InAs*: $\epsilon(0) = 15.1$, $\omega^{\text{LO}} = 219\text{cm}^{-1}$, $\omega^{\text{TO}} = 243\text{cm}^{-1}$.

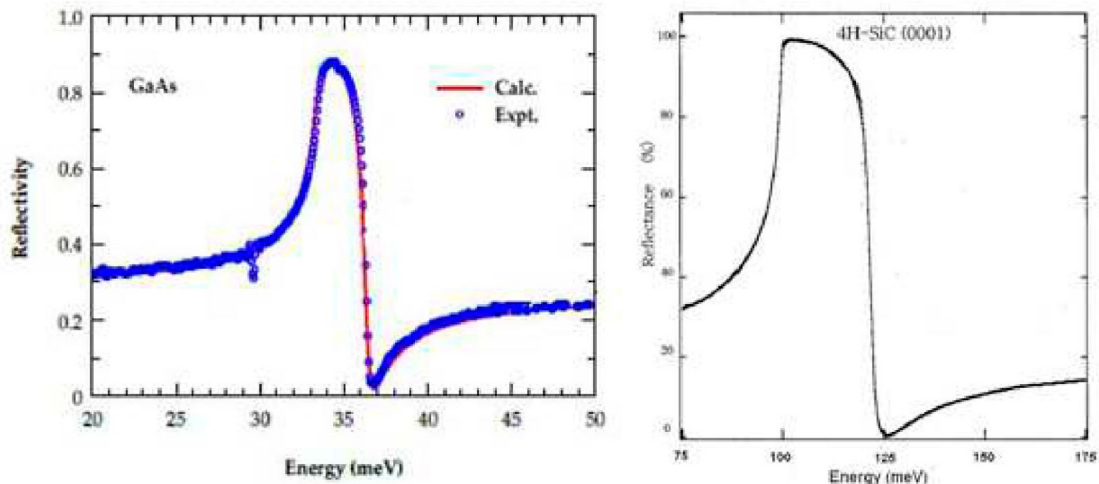
8.6 La figura següent mostra la reflectivitat infraroja mesura per a un cristall de *AlSb*. Utilitzeu aquestes dades per a estimar:

- a) La freqüència dels fonons LO i TO en el centre de la zona de Brillouin.
 - b) Les constants dielèctriques de baixa i alta freqüència.
- Són els resultats experimentals consistents amb les relacions de Lyddane-Sachs-Teller?



8.7 En la figura de l'esquerra es mostra l'espectre de reflectivitat a la regió espectral del polaritó d'una mostra semiconductora de *GaAs*.

- a) Estimeu les constants dielèctriques estàtiques ($\epsilon(0)$) i d'altres freqüències ($\epsilon(\infty)$) del *GaAs*.
- b) Determineu, aproximadament, les energies dels fonons LO i TO del *GaAs*.
- c) Són consistents els resultats obtinguts en els apartats a i b amb la relació de Lyddane-Sachs-Teller? Justifiqueu la resposta.
- d) En la figura de la dreta es mostra l'espectre de reflectivitat en la regió espectral del polaritó adquirit en una mostra de *SiC*. A la vista dels espectres de reflectivitat obtinguts per al *GaAs* i el *SiC*, quina conclusió es pot extraure respecte a la naturalesa de l'enllaç *Ga - As* en comparació amb l'enllaç *Si - C*? Justifiqueu la resposta.



8.8 Suposem un material en el qual la constant dielèctrica en l'infraroig es pugui descriure amb la següent fórmula:

$$\varepsilon(\omega) = a + \sum_{i=1}^n \frac{B_i}{\omega^2 - \omega_i^2}$$

a) Comproveu que la relació de Lyddane-Sachs-Teller es pot generalitzar a:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{\omega_{i0}}{\omega_i} \right)^2$$

on ω_{i0} són les freqüències a les quals la constant dielèctrica s'anul·la.

Ajuda: Raoneu que $\varepsilon(\omega) \prod_{i=1}^n (\omega^2 - \omega_i^2)$ és un polinomi de grau n en ω^2 i factoritzeu-lo en la forma $\alpha_n \prod_{i=1}^n (\omega^2 - \omega_i^2)$.

b) Quin és el significat físic de les freqüències ω_i i ω_{i0} ? Argumenteu la resposta.

c) La delafossita CuAlO_2 és un semiconductor amb una banda prohibida de 3 eV. Si l'índex de refracció (en la direcció perpendicular a l'eix c) val 2.26 a 4000 cm^{-1} , estimeu el valor de la constant dielèctrica estàtica. Per a això useu els nombres d'ona dels modes de vibració recollits en la taula següent, tenint en compte que modes parells (amb subíndex g) són actius Raman i modes imparells (amb subíndex o) són actius en l'infraroig.

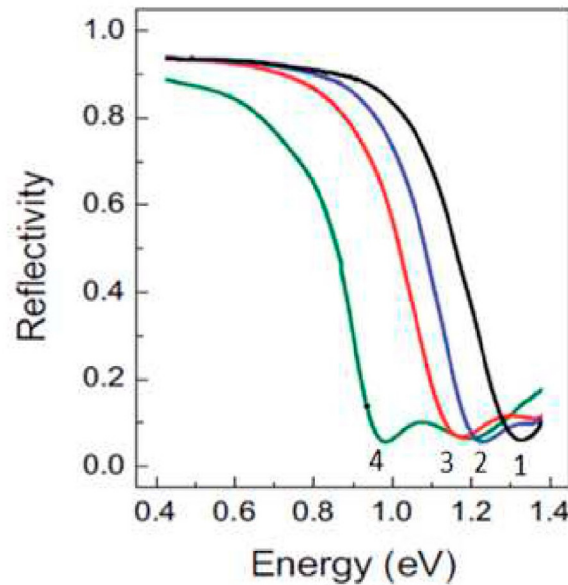
Mode	$E_u^\downarrow(\)$	$E_u^\downarrow(LO)$	E_g	$E_u^\uparrow(\)$	$E_u^\uparrow(LO)$
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	144	149	433	532	645

d) Feu una representació esquemàtica del comportament de la reflectivitat en funció del nombre d'ona. La representació ha d'incloure els valors més rellevants dels nombres d'ona, així com el valor de la reflectivitat a 0 i a 4000 cm^{-1} .

8.9. La ionosfera reflecteix les ones de ràdio amb freqüències menors de 3 MHz, però transmet ones de major freqüència. Estimeu la densitat d'electrons lliures en la ionosfera.

8.10 El cesi (Cs) metàl·lic és transparent a la radiació electromagnètica de longitud d'ona per davall de 440 nm . Calculeu el valor de la massa efectiva de l'electró en el Cs sabent que la seua valència és 1 i la seua densitat electrònica és $0.91 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

8.11 En la figura es mostren els espectres de reflectivitat, en el rang espectral infraroig, de diverses capes primes de ITO (In_2O_3 dopat amb diferents proporcions d'estany). Es tracta d'un òxid conductor transparent. Com que té la banda prohibida en l'ultraviolat (3-5 eV), és transparent en el visible i l'infraroig pròxim. Pel fet de ser un semiconductor degenerat, amb una alta concentració d'electrons lliures en la banda de conducció, té una alta conductivitat.



- a) Expliqueu i discutiu la forma general dels espectres de reflectivitat i, en particular, per què presenten un mínim per a certa energia i per què tenen una alta reflectivitat per a baixes energies.
- b) Raoneu quin dels espectres correspon a la capa amb menor concentració d'electrons i ordeneu-les per ordre de concentració creixent.
- c) Doneu una estimació de la proporció entre les concentracions d'electrons en les capes amb major i menor concentració.

8.12 Estimeu la penetració de les ones de ràdio de 200 kHz en l'aigua de mar, que té una conductivitat d'uns $4 \Omega^{-1}m^{-1}$. Discutiu les dificultats que apareixen en intentar comunicar amb un submarí submergit utilitzant radiofreqüències.

8.13 Les constants dielèctriques estàtica i d'alta freqüència del *InP* valen 12,5 i 9,6 respectivament, i la freqüència del fonó TO és de 9,2 THz. Calculeu el vector d'ones d'un mode polaritònic amb una freqüència de 8 THz.

8.14 En un semiconductor la freqüència de plasma es pot acostar a la de les vibracions òptiques quan la concentració d'impureses aconsegueix un determinat valor. Considerant la polarització introduïda tant per les oscil·lacions del plasma com per les vibracions de la xarxa, la constant dielèctrica es pot escriure:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right)$$

On $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon(\infty)\epsilon(0)m_e}$ és la freqüència de plasma.

- a) Determineu la concentració d'electrons lliures necessaris perquè la freqüència de plasma d'un cristall de *GaAs* dopat *n* coincidísca amb la del fonó longitudinal òptic.
- b) A conseqüència de la interacció entre les vibracions longitudinals i l'oscil·lació del col·lectiu d'electrons lliures (acoblament fonó-plasmó), la constant dielèctrica s'anul·la a freqüències diferents (ω_{LO-P}) de la del fonó longitudinal òptic (ω_{LO}). Trobeu aquestes freqüències en el límit en el qual $\Gamma \rightarrow 0$ i $\gamma \rightarrow 0$ i representeu-les gràficament en funció de la freqüència de plasma (ω_p).
- c) Deduïu expressions aproximades de ω_{LO-P} en el cas en el qual $\omega_{LO} \gg \omega_p$ i quan $\omega_{LO} \ll \omega_p$. Interpreteu el resultat.

Dades: $m_e = 0.067m_0$, $\omega = 273cm^{-1}$, $\omega_{LO} = 297cm^{-1}$ $\epsilon(\infty) = 10.9$.

QÜESTIONS LLIÇÓ 9. MAGNETISME.

9.1 El moment dipolar magnètic total de les terres rares (μ) es pot estimar tenint en compte que $\mu = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$, on $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ és el factor de Landé i μ_B és el magnetó de Bohr. Considereu el cas del Gadolini (Gd, configuració electrònica $4f^7$) i del Terbi (Tb, configuració electrònica $4f^8$). El Gd té un valor de l'espín total per àtom major que el del Tb. No obstant això, el Tb presenta un major moment dipolar per àtom. Justifiqueu el perquè d'aquesta situació.

9.2 Calculeu el moment magnètic per àtom del ferro en condicions de saturació, en unitats del magnetó de Bohr μ_B .

Dades: $\mu_0 M_s = 2.15T$, $\rho_{Fe} = 7.86 \text{ g/cm}^3$, $M_{Fe} = 55.85 \text{ g/mol}$, $m_o = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$, $e = 1.601 \times 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

9.3 Calculeu la susceptibilitat magnètica del neó a temperatura i pressió estàndard (0°C , 1 atm), considerant que el radi mitjà dels electrons de l'última capa és de $R = 4 \times 10^{-9} \text{ cm}$. Quan es busquen valors de susceptibilitat magnètica en les taules, és freqüent trobar la susceptibilitat molar, expressada en el sistema d'unitats c.g.s. La relació entre totes dues susceptibilitats és $\chi_m(S.I.) = 4\pi\chi_m^{molar}(c.g.s.) \frac{\rho}{M}$, on ρ és la densitat i M la massa molar. Compareu els resultats amb els experimentals sabent que en les taules es llegeix $\chi_m = -6.96 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dades: $m_o = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$, $e = 1.601 \times 10^{-19} \text{ C}$.

9.4 El sodi és un metall alcalí que adopta una estructura bcc amb paràmetre de xarxa $a = 4.23 \text{ \AA}$. La contribució de l'espín dels electrons de conducció a la seua susceptibilitat magnètica (contribució de Pauli) es pot estimar experimentalment, resultant $\chi_P^{exp} = 13.8 \times 10^{-6}$.

a) Estimeu χ_P usant l'expressió teòrica, $\chi_P = \mu_o \mu_B^2 D(E_F)$, on μ_B és el magnetó de Bohr i $D(E_F)$ la densitat d'estats al nivell de Fermi.

b) Milloreu l'estimació de χ_P feta a l'apartat anterior sabent que la calor específica a volum constant del sodi a baixes temperatures té una dependència lineal, $C_v = \gamma T$, amb $\gamma = 1.7 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

9.5 Siga un material en el qual l'origen del paramagnetisme és donat per un ió el moment magnètic del qual està relacionat amb el moment angular d'espín, amb valor $1/2$. El nombre d'ions magnètics per unitat de volum N_i és la quarta part del nombre total d'àtoms per unitat de volum N del compost.

a) Demostreu que la contribució magnètica a la calor específica a camp magnètic B constant és expressada per:

$$C_B = \frac{N_i \mu_B^2 B}{\mu_o k_B T^2} \text{sech}^2 \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

Recordeu que en sistemes magnètics el primer principi de la termodinàmica es formula com a $dU = TdS + HdM$ i que l'entalpia H es defineix mitjançant $H = U - HM$.

b) Comproveu que C_B té un màxim a una temperatura donada, calculant tant la temperatura a la qual ocorre el màxim com el valor de C_B/N_i que es troba a aquesta temperatura.

c) Si la temperatura de Debye del material és de 400 K , a quina temperatura s'igualaran les contribucions de la xarxa i magnètiques a la calor específica?

9.6 Els dos estats d'una molècula d'heli amb menys energia, en l'aproximació de Heitler-London, són els donats per les següents funcions d'ona:

$$\begin{aligned} \Psi_S^{HS} &= \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2) \\ \Psi_A &= 2\{\phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\} \end{aligned}$$

Demostra que la diferència d'energia entre tots dos estats, per a separacions grans entre els nuclis amb vectors de posició \vec{R}_1 i \vec{R}_2 , val $E_A - E_S = -2A$, on:

$$A = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \left\{ \frac{-e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} + \frac{-e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \right\} \phi_2(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2)$$

9.7 Considereu el hamiltonià de Heisenberg de 3 àtoms, d'espins idèntics, disposats en els vèrtexs d'un triangle equilàter de costat l . Considereu els espins com a vectors clàssics.

- Discutiu quina és la configuració d'espins que minimitza l'energia. Considereu tant el cas en el qual la constant d'intercanvi siga positiva com el cas en el qual siga negativa.
- Descriviu la cel·la primitiva unitat de l'estructura bidimensional construïda a partir de la repetició infinita dels triangles de l'apartat anterior.

9.8 Determineu l'espectre d'energia associat al hamiltonià de Heisenberg d'un sistema de 3 espins $1/2$, disposats en els vèrtexs d'un triangle equilàter.

Ajuda: Useu $2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2$

9.9 En un material amb simetria cúbica l'expressió de l'energia d'anisotropia es pot escriure com a:

$$E_a = K_{1c}(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_{2c}\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$$

on α_i són els cosinus directors que descriuen la direcció de magnetització fàcil i K_{1c} , K_{2c} són constants empíriques.

- Demostreu que el primer terme és equivalent a $K_{1c}(\sin^4\theta\cos^2\varphi\sin^2\varphi + \cos^2\theta\sin^2\theta)$, on els angles θ i φ són els angles polars respecte de la direcció de magnetització fàcil.
- Raoneu que per a valors petits de θ el terme dominant és $K_{1c}\sin^2\theta$.

QÜESTIONS LLIÇÓ 10. SUPERCONDUCTIVAT.

10.1 Tenim un cilindre buit construït amb un material superconductor. Considerem el cilindre prou allargat per a menysprear efectes de desmagnetització. S'aplica un camp magnètic H al llarg de l'eix del cilindre. Descriu els corrents d'inducció que apareixen, així com la distribució dels camps B i H , en les següents situacions:

- El superconductor es refreda per davall de la temperatura crítica en absència de camp magnètic. Una vegada per davall de la temperatura crítica s'aplica el camp.
- Primer s'aplica el camp magnètic i a continuació es refreda per davall de la temperatura crítica.

10.2 Un dels arguments que s'empren per a suggerir l'existència d'una banda prohibida en superconductor és la presència d'una contribució exponencial a la calor específica a molt baixes temperatures. Sigui un sistema de N partícules idèntiques, en què cada una de les partícules pot ocupar dos nivells energètics separats una distància Δ . El sistema està en contacte amb un focus tèrmic a temperatura T . Calculeu la contribució a la calor específica associada a l'excitació de les partícules a través de la banda prohibida. Aproximeu el valor obtingut considerant $k_B T \ll \Delta$.

10.3. L'alumini és un metall que adopta una estructura fcc de paràmetre de xarxa $a = 3.61 \text{Å}$. La seua temperatura de Debye és de 428K . L'alumini transita a un estat superconductor a 1.2K . La banda prohibida superconductora és de 0.34meV . Estimeu:

- La grandària d'un parell de Cooper.
- El nombre de parells de Cooper que se solapen.
- La longitud de penetració de London.
- El camp crític.
- La longitud de coherència.
- Raoneu, a més, si espereu que siga un superconductor de tipus I o II.

10.4 La imatge de la figura es va obtenir decorant una mostra superconductora de Nb amb una pols molt fina de material magnètic. Les partícules magnètiques s'acumulen en les zones on el camp magnètic en la superfície és més intens, i en permeten la visualització. Quant val el camp magnètic B mitjà a l'interior de la mostra?

