

ESTADO SÓLIDO
BOLETÍN DE PROBLEMAS

DPTO. FÍSICA APLICADA.
Andrés Cantarero
Ana Cros
Julio Pellicer
Alfredo Segura
Septiembre 2010

PROBL

1.5 fcc? bcc?
cómo se hace?

2.2; 2.3, etc.

3.4 (b)

3.5

3.7

3.8 valor

4.2?

4.704?

4.11

4.12?

5.2 d) mejor...
p

5.3

5.5

5.8

5.9 (b)

5.10 a) $\times \frac{2\pi}{a}$ de densidad?

5.11 a)

6.2

6.4 (b)

6.7 c) n fon

6.8

6.9

6.11

7.1 (a)

7.4?

7.6?

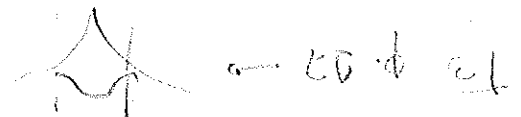
7.7?

7.8 (b) valor

7.9

8.2

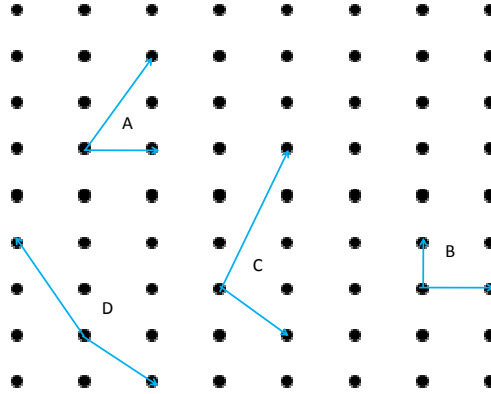
8.6



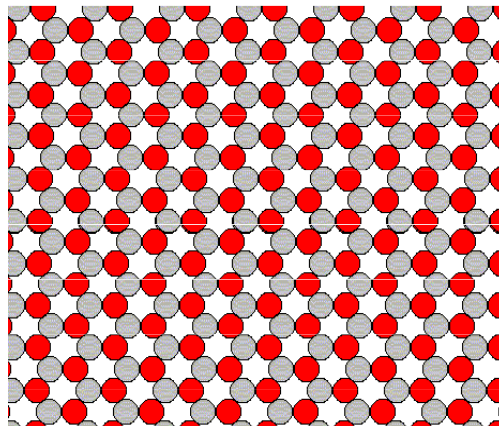
7.15 \leftarrow f1 tiene q diferir de fase sobre un plano o sobre un punto

1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

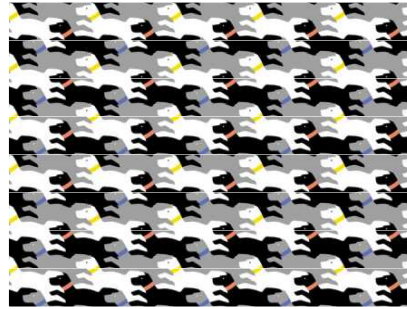
1. 1. Considera la red bidimensional rectangular de la figura. En ella se han representado los vectores base de cuatro celdas unidad diferentes.



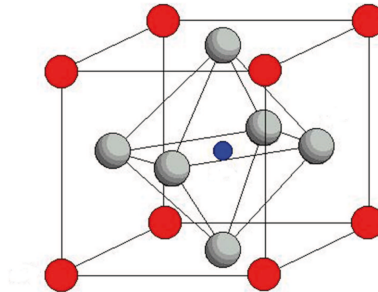
- ¿Cuántos puntos de la red contiene en total cada una?
 - ¿Cuáles son primitivas?
 - ¿Cuáles son no primitivas?
 - Determina la celda de Wigner-Seitz correspondiente.
1. 2. Demostrar que la relación c/a en una estructura hexagonal compacta ideal es $\sqrt{\frac{8}{3}}$.
1. 3. Demostrar que la fracción de empaquetamiento de las siguientes estructuras es la que se indica:
- Cúbica simple: $\pi/6 \approx 52\%$.
 - Cúbica centrada en el cuerpo: $\pi\sqrt{3}/8 \approx 68\%$.
 - Cúbica centrada en las caras: $\pi\sqrt{2}/6 \approx 74\%$.
 - Hexagonal compacta: $\pi\sqrt{2}/6 \approx 74\%$.
1. 4. El sodio se transforma de bcc en hcp a una temperatura de 23 K. Supongamos que durante esta transformación la densidad del cristal permanece constante, y que la relación c/a se corresponde con la ideal de la estructura hcp . Calcula el parámetro de red a_{hcp} de la celda hcp sabiendo que el parámetro de red de la celda convencional para la fase cúbica es $a_{bcc} = 4.23\text{\AA}$.
1. 5. En la siguiente red bidimensional, determina la celda unidad de Bravais y su base.



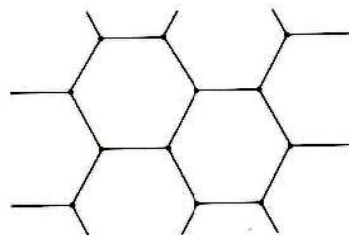
1. 6. El siguiente mosaico ha sido realizado por el artista japonés Makoto Nakamura. Identifica la celda unidad de Bravais y la base.



1. 7. Describir la estructura de la figura adjunta como red más una base atómica, y dar su fórmula estequiométrica. ¿Es compatible con el compuesto BaTiO_3 ?

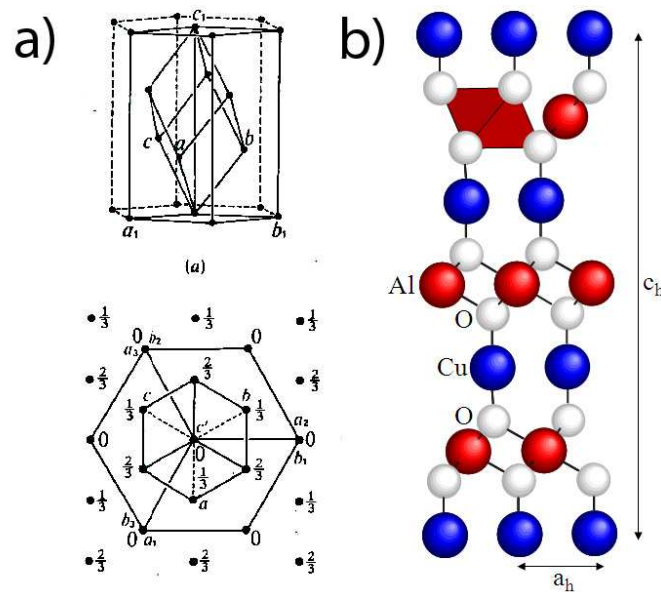


1. 8. Demuestra que los únicos ejes de rotación compatibles con la simetría de translación son los de orden 1, 2, 3, 4 y 6.
1. 9. Determina las matrices que determinan las siguientes operaciones de simetría:
- Inversión.
 - Reflexión por un plano determinado por un vector unitario \vec{n} perpendicular al plano. Particulariza la expresión para un plano que contenga al eje Z y que forme 45 grados con el eje X .
AYUDA: Conviene descomponer el vector que se refleja en sus componentes paralela y perpendicular al plano.
 - Rotación de ángulo ϕ alrededor de un eje que contenga el vector unitario \vec{n} . Determina en concreto la matriz de rotación correspondiente a un ángulo ϕ alrededor del eje Z así como la rotación de 180 grados alrededor de un eje contenido en el plano XY y que forma 45 grados con el eje X .
1. 10. Considera la red cristalina bidimensional de la figura:



- Encuentra los vectores primitivos de la red y describe la estructura en términos de esos vectores.

- b) Analiza los elementos de simetría. Busca en las tablas cristalográficas el grupo espacial (bidimensional) apropiado para describir la estructura.
- c) ¿Cuáles son las posiciones de Wyckoff necesarias para describir la estructura? Comprueba que tanto la multiplicidad como la simetría puntual de las posiciones de Wyckoff son las adecuadas.
1. 11. A la hora de describir la estructura de un sólido cristalino con simetría romboédrica los cristalógrafos prefieren a menudo describir la estructura con una celda unidad hexagonal. Sin embargo, en los cálculos de primeros principios es más útil utilizar la celda romboédrica, más pequeña, para ahorrar tiempo de cálculo. La relación entre ambas celdas (siguiendo las convenciones de las tablas cristalográficas) aparece en la Fig. a).



- a) Encuentra la relación entre los parámetros de red de ambas celdas.
- b) ¿Cuántas veces es más grande la celda unidad hexagonal que la romboédrica?
- c) Expresa las posiciones atómicas de la celda romboédrica en función de las posiciones referidas a la celda hexagonal.
- d) El óxido transparente conductor $CuAlO_2$ (Fig. b) cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}m$. Las posiciones de Wyckoff de la base cristalina, referidas a la celda hexagonal, son: Cu $3(a)$ $(0, 0, 0)$, Al $3(b)$ $(0, 0, 1/2)$, O $6(c)$ $(0, 0, u)$. Calcula las posiciones de Wyckoff referidas a la celda romboédrica. ¿Cuánto vale ahora la multiplicidad de las posiciones atómicas?.
1. 12. En el problema anterior, acerca del compuesto $CuAlO_2$, calcula: a) las distancias $Cu-Cu$, $Al-Al$, $Cu-O$, $Al-O$ y $Cu-Al$, b) el ángulo $Al-O-Cu$. Considera que los parámetros de la celda hexagonal son $a = 2.858 \text{ \AA}$, $c = 16.958 \text{ \AA}$ y el parámetro interno que describe la posición del oxígeno vale $u = 0.1099$.

PROBLEMAS - T. 1.

1.1.

a) A: 4 vértices. $\frac{1}{4} + 1$ interior = 2 → compartidos por 4 celdas



B: $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$

C: $4 \cdot \frac{1}{4} + 3 = 4$ → N° de nudos

D: $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$

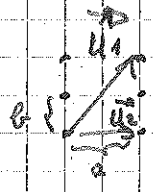
b) D y B son primitivas, A y C no.

↳ contienen 1 solo nudo. ($4 \cdot \frac{1}{4}$, o bien cubriendo la celda en un punto)



→ También se puede justificar a partir de las áreas

$S_A = |\vec{u}_1 \times \vec{u}_2|$



$\vec{u}_1 = (a, 2b)$

$\vec{u}_2 = (a, 0)$

$= |2b\hat{j} \times a\hat{i}|$

$= 2ab = 2S_0$

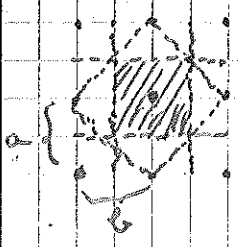
$S_B = |a\hat{i} \times b\hat{j}| = ab = S_0$ → celda primitiva

$S_C = |(a\hat{i} - b\hat{j}) \times (a\hat{i} + 3b\hat{j})| = |3ab\hat{k} + ab\hat{k}| = 4ab = 4S_0$

$S_D = |(a\hat{i} - b\hat{j}) \times (-a\hat{i} + 2b\hat{j})| = |2ab\hat{k} - ab\hat{k}| = ab = S_0$

Regla general: $S_i = \text{"n° nudos celda i"} \cdot S_0$

c) Celda de mayor simetría, construir buscando el conjunto de puntos más cerca de un nudo de la red que de cualquier otro
↳ pintar bisectrices (punto central respecto a otros)
↳ lo que queda en el interior, intersección



$\Delta_{ws} = a \cdot b \checkmark$

1.2.

Nos fijamos solo en un tipo de átomos.
 ↳ Forman una red hexagonal.

→ celda unidad; $a = b$, $\gamma = 120^\circ$

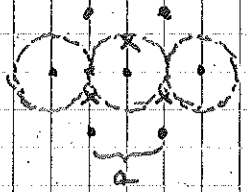
• Base (modico): átomo A + átomo B a la derecha

• bien: $4 \cdot \frac{1}{4} (A) + 1 (B)$ (mirando en el interior de la celda unidad)

↳ cada nudo contiene 2 átomos.

Vectores: $\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j}$; $\vec{a}_2 = a \hat{j}$

1.3



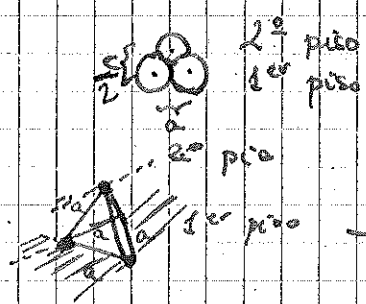
Nudos son esferas de diámetro a.

• ≡ 1er piso

x ≡ 2º piso

c: distancia entre pisos idénticos (1-3)
 a: " entre nudos 2-4

Vista alzado:



→ c: altura tetraedro



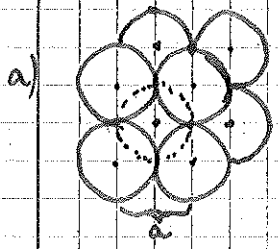
$$\cos 30^\circ = \frac{c}{a} \rightarrow c^2 = \frac{a^2}{3}$$

$$h^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2 \rightarrow \frac{1}{3} a^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2$$

$$c^2 = 4 \cdot \frac{2}{3} a^2 = \frac{8}{3} a^2$$

→ $\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{3}{8}}$

4.4



$V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$

$V_{\text{cubo}} = a^3$

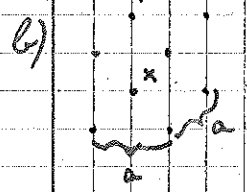
↳ donde está la esfera

$f.e. = \frac{V_{\text{esf}}}{V_{\text{cub}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi}{2^3} = \frac{\pi}{6} //$

O bien con la celda unidad:

$V_{\text{esf}} = 8 \text{ esferas} \cdot \frac{1}{8} V_{\text{esf}} = V_{\text{esf}}$

↳ compartida con 8 octantes



X: centro de inversión

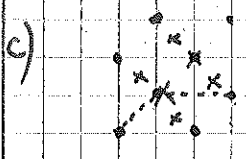
Distancia $\overline{X \cdot} = \frac{d}{2}$ diagonal cubo

$(\sqrt{2}a)^2 + a^2 = d^2 = 3a^2 \rightarrow d = \sqrt{3}a$

↳ diagonal cuadrado

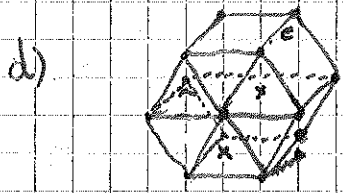
↳ Esferas con diámetro $\overline{X \cdot} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \rightarrow R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

$f.e. = \frac{(8 \cdot \frac{1}{8} + 1) \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2}{3} \frac{3\sqrt{3}\pi}{64} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} //$



$\overline{X \cdot} = \frac{\sqrt{2}a}{2} \rightarrow R = \frac{\sqrt{2}a}{4}$

$f.e. = \frac{(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{2\sqrt{2}}{4^3}}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2}}{16 \cdot 2} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} //$



$V_{\text{cubo}} = 6 \cdot \Delta_a \cdot c$

$\Delta_a = \frac{a \cdot h}{2} = \frac{a \cdot a \frac{\sqrt{3}}{2}}{2}$

$V_{\text{esf}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$

$f.e. = \frac{[(6 \cdot \frac{1}{6}) + 1 \cdot \frac{1}{2}] \cdot 2 + 3}{6 \cdot a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \pi a^3 / 8}{6 a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}}$

$= \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{1}{a} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}\sqrt{a^3}} = \frac{\pi}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} //$

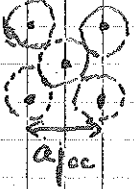
1.5

bcc \rightarrow hcp $T = 273K$ Na

$\frac{c}{a_{hcp}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \neq \frac{c}{a_{bcc}} \rightarrow$ Misma densidad de empacamiento
 $\hookrightarrow \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \approx 74\%$ para hcp

$a_{fcc} = 4,23 \text{ \AA} \rightarrow a_{hcp}?$

En red FCC:



$$a_{hcp} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{bcc}$$

1.6



Motivo: perros (Negro, Gris, Blanco)

1.7.

Celda: $8 \cdot \frac{1}{8} (A) + 6 \cdot \frac{1}{2} (C) + 1 (B)$

$= 1(A) + 3(C) + 1(B) \rightarrow$ Compatible con $(Ba)(Ti) O_3$
 $\cong ABC_3$ \downarrow
 $C=O$

Base: Vértice (A) + 3 (C) + centro (B)

o bien:

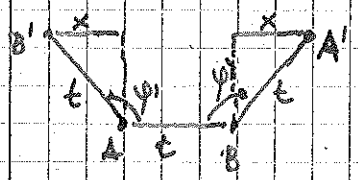
3 átomos + simetrías $\begin{cases} \text{eje orden 4} & (B) \\ \text{" " 3} & \text{diagonal} \\ \text{" " 2} & \text{caras} \end{cases}$

$\rightarrow (B = Ti), (A = Ba)$

1.8.

$C_n \rightarrow$ simetría de traslación restringe n

Construcción: Rotamos segmento \overline{AB} un ángulo φ'



\rightarrow si \exists simetría por A' habrá átomos de tipo A y en B' de tipo B.
 $\sin(\varphi - 90) = x/t$

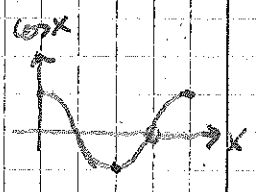
Ultora bien, como estos nuevos átomos (nudos) forman parte de la red, deberían poder moverse entre ellos mediante transformaciones elementales.

Es decir:

$2x + t = n \cdot t$, siendo $n \in \mathbb{N}$

$\hookrightarrow 2 \cdot t \sin(\varphi - 90) = nt - t$

$-\cos \varphi = \frac{n-1}{2} \rightarrow \cos \varphi = \frac{1-n}{2}$



\hookrightarrow Para ser compatibles

$-1 \leq \frac{1-n}{2} \leq 1 \quad (n \in \mathbb{N})$

$-2 \leq 1-n \leq 2$

$-3 \leq -n \leq 1 \rightarrow 3 \geq n \geq -1$

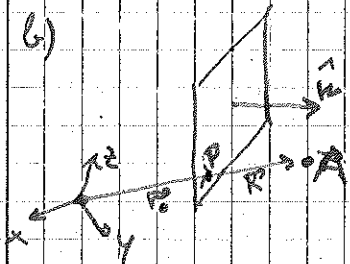
n	φ'	Orden ($360/\varphi'$)
1	$0; 360^\circ$	1
0	60°	6
1	90°	4
2	120°	3
3	180°	2

1.9

$$a) M_I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = -II \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\hookrightarrow M_I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \vec{r}' = -\vec{r}$$

b)



$$(\vec{r} = \vec{r}_{\parallel} + \vec{r}_{\perp})$$

$$\vec{r} = (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \vec{r}_{\perp}$$

suponemos origen en el vector con un punto del plano



$$\vec{r}' = -(\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \vec{r}_{\perp} = -(\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \vec{r} - (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} = \vec{r} - 2(\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n}$$

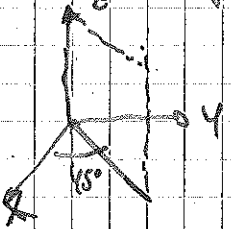
$$r'_i = r_i - 2r_j n_j \cdot n_i = r_j (\delta_{ij} - 2n_j n_i) = r_j (\delta_{ij} - 2n_i n_j)$$

$$r'_i = r_{i0} + R_i$$

Matriz de transformacion

$$a_{ij} = \delta_{ij} - 2n_i n_j$$

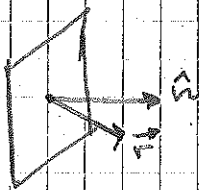
Caso 45° eje x, contiene eje z



$$\hat{n} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, -1, 0)$$

$$a = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

c)

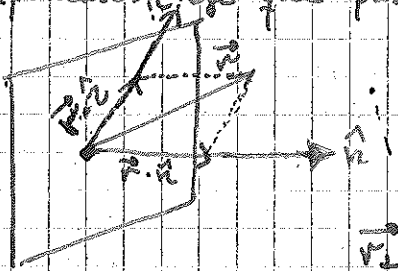


$$\vec{r} = (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \vec{r}_{\perp}$$

sigue próx. página

1. c)

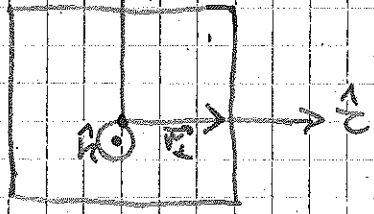
Suponemos que para pasar por el origen, dibujamos plano perpendicular que contiene el origen:



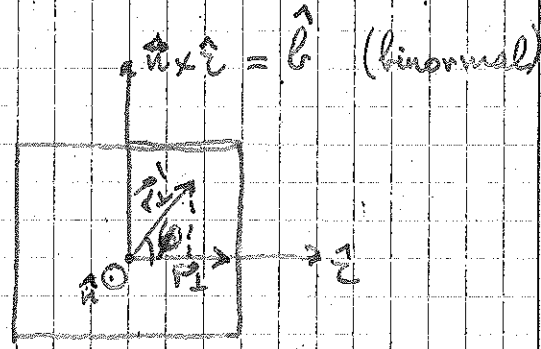
$$\vec{r} = (\vec{r} \cdot \hat{n}) \cdot \hat{n} + (\vec{r} \cdot \hat{z}) \cdot \hat{z} \quad ; \quad \hat{z} \perp \hat{n}$$

Rotación sólo afecta a r_{\perp}

$$\vec{r}' = (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \vec{r}'_{\perp}$$



Rotamos r_{\perp} un ángulo φ



$$\|\vec{r}'_{\perp}\| = \|\vec{r}_{\perp}\| \equiv r_{\perp}$$

$$\vec{r}'_{\perp} = r_{\perp} \cos \varphi \hat{z} + r_{\perp} \sin \varphi \hat{b}$$

$$\vec{r}' = (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \cos \varphi r_{\perp} \hat{z} + \sin \varphi (r_{\perp} \hat{b})$$

$$\hookrightarrow r_{\perp} \hat{z} = \vec{r} - (\vec{r} \cdot \hat{n}) \cdot \hat{n} \quad (1^{\text{a}} \text{ ecuad. de arriba})$$

paralelos $\parallel \rightarrow = 0$

$$\Rightarrow \vec{r}' = (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \cos \varphi \vec{r} - (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} \cos \varphi + \sin \varphi (\hat{n} \times (\vec{r} - (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n}))$$

$$= (\vec{r} \cdot \hat{n}) \hat{n} (1 - \cos \varphi) + \vec{r} \cos \varphi + \sin \varphi \hat{n} \times \vec{r}$$

$$r'_i = r_j n_j n_i (1 - \cos \varphi) + r_i \cos \varphi + \sin \varphi \epsilon_{imj} n_m r_j$$

$$= r_j (n_i n_j (1 - \cos \varphi) + \delta_{ij} \cos \varphi + \epsilon_{imj} n_m \sin \varphi)$$

$$= r_j R_{ij}$$

↳ matriz de rotación

Casos particulares:

• $\vec{r} = (0, 0, 1)$ → sustituir en R_{ij}

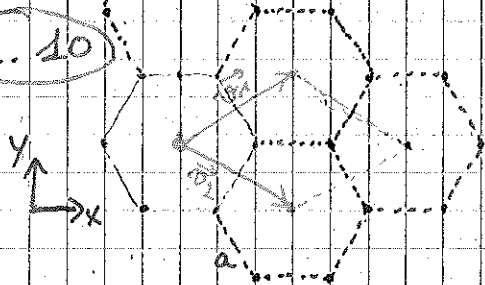
$$R = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

• $\hat{n} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, 1, 0)$

$\varphi = \pi$

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

4.10



a) $\vec{v}_1 = \frac{3}{2} a \hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{j}$

$\vec{v}_2 = \frac{3}{2} a \hat{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{j}$

2 átomos por celda en

$\vec{r}_1 = a \hat{i} ; \vec{r}_2 = 2a \hat{i}$

↳ $\vec{r}_1 = \frac{1}{3} (\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right)$

$\vec{r}_2 = \frac{2}{3} (\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3} \right)$

Red hexagonal con 2 átomos por celda unidad

Grupo $p6mm$

C_6 6 hojas adyacentes

C_6 centros hexágonos

C_2 cada átomo

C_2 a mitad enlace

$p6mm$

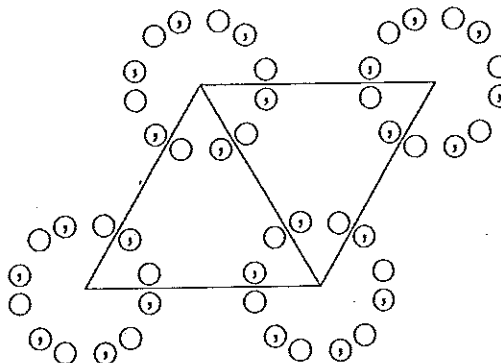
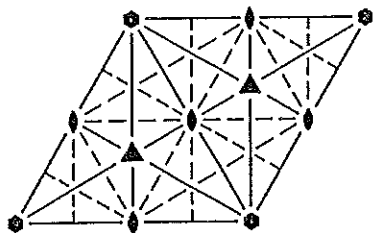
$6mm$

Hexagonal

No. 17

$p6mm$

Patterson symmetry $p6mm$



Origin at $6mm$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{3}; 0 \leq y \leq \frac{1}{3}; x \leq (1+y)/2; y \leq x/2$

Vertices $0,0 \quad \frac{1}{3},0 \quad \frac{2}{3},\frac{1}{3}$

Symmetry operations

- | | | |
|-------------------|---------------|---------------|
| (1) 1 | (2) $3^+ 0,0$ | (3) $3^- 0,0$ |
| (4) $2 0,0$ | (5) $6^- 0,0$ | (6) $6^+ 0,0$ |
| (7) $m x,\bar{x}$ | (8) $m x,2x$ | (9) $m 2x,x$ |
| (10) $m x,x$ | (11) $m x,0$ | (12) $m 0,y$ |

Generators selected (1); $t(1,0)$; $t(0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

General:

no conditions

Special: no extra conditions

12	f	1	(1) x, y (4) \bar{x}, \bar{y} (7) \bar{y}, \bar{x} (10) y, x	(2) $\bar{y}, x-y$ (5) $y, \bar{x}+y$ (8) $\bar{x}+y, y$ (11) $x-y, \bar{y}$	(3) $\bar{x}+y, \bar{x}$ (6) $x-y, x$ (9) $x, x-y$ (12) $\bar{x}, \bar{x}+y$				
6	e	$.m.$	x, \bar{x}	$x, 2x$	$2\bar{x}, \bar{x}$	\bar{x}, x	$\bar{x}, 2\bar{x}$	$2x, x$	
6	d	$.m$	$x, 0$	$0, x$	\bar{x}, \bar{x}	$\bar{x}, 0$	$0, \bar{x}$	x, x	
3	c	$2mm$	$\frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$				
2	b	$3m$	$\frac{1}{3}, \frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$					
1	a	$6mm$	$0, 0$						

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $p611$ ($p6, 16$)	1; 2; 3; 4; 5; 6
	[2] $p31m$ (15)	1; 2; 3; 10; 11; 12
	[2] $p3m1$ (14)	1; 2; 3; 7; 8; 9
	{ [3] $p2mm$ ($c2mm, 9$)	1; 4; 7; 10
	{ [3] $p2mm$ ($c2mm, 9$)	1; 4; 8; 11
	{ [3] $p2mm$ ($c2mm, 9$)	1; 4; 9; 12

IIa none

IIb none

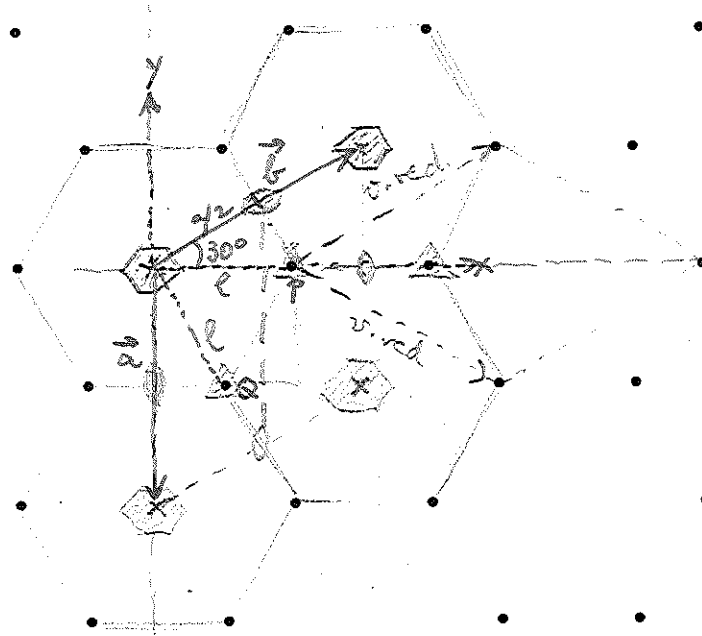
Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $h6mm$ ($a' = 3a, b' = 3b$) ($p6mm, 17$)

Minimal non-isomorphic supergroups

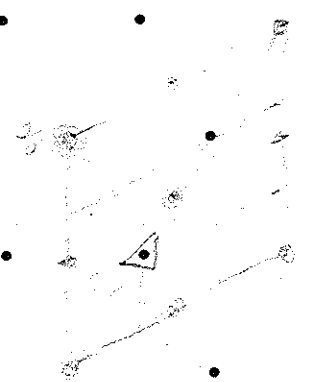
I none

II none



m (paralelo
ejes)
 $(x, 2x)$
 $\hookrightarrow \vec{r} = \vec{a} + (\vec{a} + \vec{b})$

1 enlace
 $m^*(x, 0)$

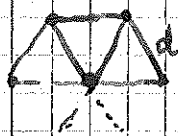


1.11.

lados y ángulos todos iguales
 a) Caracterizamos romboedro por la distancia entre átomos "a" $\neq b=c$ y la altura h entre el punto C $\equiv T$ (vértice superior) y el S (vértice inferior). h también podría sustituirse por el ángulo $\alpha = \beta = \gamma$ entre los vectores de la red, pero esta descripción es más sencilla para comparar con la red hexagonal. ($\alpha \leftrightarrow h$ relación biunívoca) ~~(no problema más)~~

Romboedro $\begin{cases} a \\ h \end{cases}$ ó $\begin{cases} a \\ \alpha \end{cases}$

La red hexagonal la caracterizamos por la altura h y la distancia entre átomos en un mismo plano (en el dibujo, la línea que une dos átomos y es parte del rombo con ángulos $60^\circ - 120^\circ$ (formando el hexágono).



Hexagonal $\begin{cases} d \\ h \end{cases}$



Hay que relacionar por tanto d(a)

llamamos r a la proyección sobre $z=0$ de la línea SB



B está a una altura $h/3$ según la tabla.

$$a^2 = r^2 + \left(\frac{h}{3}\right)^2$$

Proyección $z=0$ \rightarrow

La altura del triángulo es $\frac{\sqrt{3}}{2} r$

La d es dos veces esta altura: $d = 2 \frac{\sqrt{3}}{2} r = \sqrt{3} r$

$$\Rightarrow d = \sqrt{3a^2 - \frac{h^2}{3}} \quad \checkmark \quad \begin{cases} d = ah \\ a = ar \end{cases}$$

Falla δ

Con lo que hemos relacionado los parámetros de ambas redes biunívocamente:

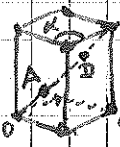
$$R: \begin{cases} a \\ h \end{cases} \leftrightarrow H: \begin{cases} d = \sqrt{3a^2 - h^2/3} \\ h = h \end{cases}$$

b) Para comparar volúmenes se puede utilizar el "truco" de contar los puntos de cada celdilla.

En el romboedro hay ocho nudos, pero compartidos cada uno con 8 romboedros adyacentes:

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ átomo} \rightarrow \text{celda unidad primitiva}$$

Para la celda unidad de la red hexagonal ($a=b$, $\alpha=120^\circ$; $c=h$) que sería una tercera parte de todo el hexágono completo,

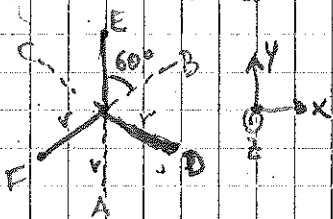


hay 8 en vértices (compartidos por 8) y además dos en su interior en la diagonal.

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 2 = 3 \rightarrow \text{Celda unidad no primitiva}$$

Por tanto, su volumen es tres veces mayor que la primitiva \checkmark del romboedro.

Para una demostración más matemática caracterizamos los puntos del romboedro



$$\begin{aligned} A & (0, -r, h/3) \\ B & (\frac{\sqrt{3}}{2}r, r/2, h/3) \\ C & (-\frac{\sqrt{3}}{2}r, r/2, h/3) \\ D & (\frac{\sqrt{3}}{2}r, -r/2, 2h/3) \\ E & (0, r, 2h/3) \\ F & (-\frac{\sqrt{3}}{2}r, -r/2, 2h/3) \end{aligned}$$

Vértice inferior:

$$S (0, 0, 0)$$

superior:

$$T (0, 0, h)$$

z lo fija la tabla

Para calcular el volumen del romboedro hacemos el producto mixto de los vectores de la red primitiva:

$$\vec{v}_1 = \vec{SA}; \quad \vec{v}_2 = \vec{SB}; \quad \vec{v}_3 = \vec{SC} \quad (\text{Base V})$$

$$V_0 = [\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3] = \begin{vmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}r & r/2 & h/3 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}r & r/2 & h/3 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \left(\frac{h}{3}\right) \cdot r^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \cdot \begin{vmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 1/2 & 1 \\ -1 & 1/2 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \frac{hr^2}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} (1 + 1/2 + 1/2 + 1) = hr^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \checkmark$$

Por otro lado, el volumen de la celda no primitiva:

$$V_3 = h \cdot A_{\text{base}} = h \cdot d \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} d = h d^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = h \cdot (\sqrt{3}r)^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3hr^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Por tanto $\frac{V_3}{V_0} = 3$, es decir, la celda unidad hexagonal tiene el triple de volumen, como habíamos dicho antes.

En el apartado a) se ha comentado que h y γ estaban relacionados. De efecto:

$$|\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2| = |\vec{v}_1| \cdot |\vec{v}_2| \cdot \cos \gamma = a^2 \cos \gamma = \left| -\frac{r^2}{2} + \frac{h^2}{3} \right|$$

[o bien: $|\vec{v}_1 \times \vec{v}_2| = |\vec{v}_1| \cdot |\vec{v}_2| \cdot \sin \gamma = a^2 \sin \gamma$]

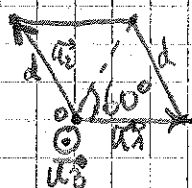
$$\cos \gamma = \frac{\left| \frac{h^2}{3} - \frac{1}{2}(a^2 - \frac{h^2}{3}) \right|}{a^2} = \frac{1}{a^2} \left| \frac{h^2}{6} - \frac{1}{2}a^2 \right| = \left| \left(\frac{h}{a} \right)^2 \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \right| \sqrt{}$$

Si $h = \sqrt{3}a$, diagonal de un cubo, $\cos \gamma = 0 \rightarrow \gamma = 90^\circ$,

la fórmula se cumple para el caso particular de la red cúbica simple (rombos se convierten en cuadrados). \checkmark

c) Las posiciones en el sistema anterior están expresadas en la hoja anterior. Ahora hay que realizar un cambio de base.

Nuevos vectores: los de la red hexagonal



$$\vec{u}_1 = \hat{i} \cdot d = (d, 0, 0)_{xyz} \equiv (1, 0, 0)_u$$

$$\vec{u}_2 = -\frac{1}{2}d\hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}d\hat{j} \equiv (0, 1, 0)_u$$

$$\vec{u}_3 = h\hat{k} = \vec{v}_3 \equiv (0, 0, 1)_u$$

O bien mediante una matriz de cambio de base o bien "a ojo" se obtienen las posiciones atómicas en la nueva base U .

$$\vec{SA} = \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{1}{3} \right) \rightarrow \text{fraccionario indicador de que son vectores de red no primitiva.}$$

$$\vec{SB} = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right)$$

$$\vec{SC} = \left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right)$$

$$\vec{SD} = \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{2}{3} \right)$$

$$\vec{SE} = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \right)$$

$$\vec{SF} = \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{2}{3} \right)$$

$$\vec{ST} = (0, 0, 1)$$

$$\vec{SS} = (0, 0, 0)$$

\rightarrow Cambio realizado a "ojo".

Se puede comprobar con los siguientes cambios respecto a las posiciones en la base cartesiana:

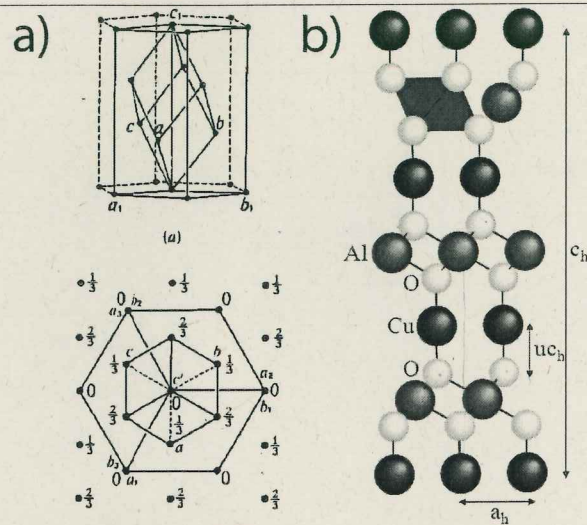
$$\hat{i} = \vec{u}_3$$

$$\hat{j} = \frac{\vec{u}_1}{d}$$

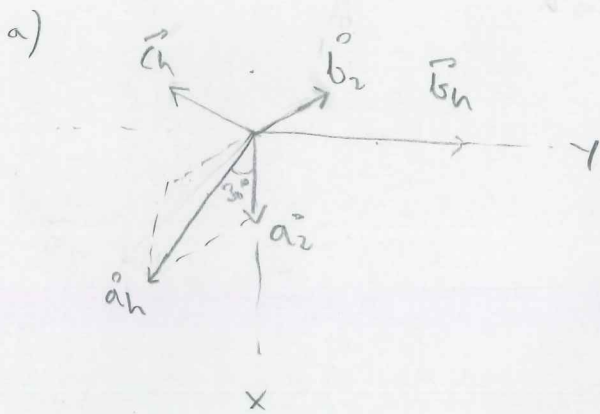
$$\hat{k} = \frac{2}{\sqrt{3}d} \vec{u}_2 + \frac{1}{\sqrt{3}d} \vec{u}_3$$

Base U no es ortogonal y los vectores no son unitarios.

A la hora de describir la estructura de un sólido cristalino con simetría romboédrica los cristalógrafos prefieren a menudo describir la estructura con una celda unidad hexagonal. Sin embargo, en los cálculos de primeros principios es más útil utilizar la celda romboédrica, más pequeña, para ahorrar tiempo de cálculo. La relación entre ambas celdas (siguiendo las convenciones de las tablas cristalográficas) aparece en la Fig. a).



- 15 a) Encuentra la relación entre los parámetros de red de ambas celdas.
- 25 b) ¿ Cuántas veces es más grande la celda unidad hexagonal que la romboédrica?
- 25 c) Expresa las posiciones atómicas de la celda romboédrica en función de las posiciones referidas a la celda hexagonal.
- 25 d) El óxido transparente conductor $CuAlO_2$ (Fig. b) cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}m$. Las posiciones de Wyckoff de la base cristalina, referidas a la celda hexagonal, son: Cu 3(a) (0, 0, 0), Al 3(b) (0, 0, 1/2), O 6(c) (0, 0, u). Calcula las posiciones de Wyckoff referidas a la celda romboédrica. ¿ Cuánto vale ahora la multiplicidad de las posiciones atómicas?.



$$\begin{cases} \vec{a}_2 - \vec{b}_2 = \vec{a}_h & (1) \\ \vec{b}_2 - \vec{c}_2 = \vec{b}_h & (2) \\ \vec{a}_2 + \vec{b}_2 + \vec{c}_2 = \vec{c}_h & (3) \end{cases}$$

(Fig. a)

NOTA:

$$\begin{aligned} (1) \quad \vec{a}_2 &= \vec{a}_h + \vec{b}_2 \\ (2) \quad \vec{c}_2 &= \vec{b}_2 - \vec{b}_h \\ (3) \Rightarrow \vec{a}_h + \vec{b}_2 + \vec{b}_2 + \vec{b}_2 - \vec{b}_h &= \vec{c}_h \\ \vec{a}_h &= \frac{1}{3}(-\vec{a}_h + \vec{b}_h + \vec{c}_h) \\ \vec{a}_2 &= \frac{1}{3}(2\vec{a}_h + \vec{b}_h + \vec{c}_h) \\ \vec{c}_2 &= \frac{1}{3}(-\vec{a}_h - 2\vec{b}_h + \vec{c}_h) \end{aligned}$$

$$\left[\begin{aligned} \vec{a}_h &= a_h \cos 30^\circ \vec{i} - a_h \sin 30^\circ \vec{j} = a_h \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} - \frac{1}{2} \vec{j} \right) \\ \vec{b}_h &= a_h \vec{j} \\ \vec{c}_h &= c_h \vec{k} \end{aligned} \right] \quad \text{No es útil.}$$

$$(1) \Rightarrow a_h^2 = a_2^2 + b_2^2 - 2a_2b_2 \cos \alpha = a_2^2 (2 - 2 \cos \alpha)$$

$$\boxed{a_h = a_2 \sqrt{2(1 - \cos \alpha)}}$$

$$(3) \Rightarrow c_h^2 = (\vec{a}_2 + \vec{b}_2)^2 + c_2^2 + 2(\vec{a}_2 + \vec{b}_2) \cdot \vec{c}_2 =$$

$$= a_2^2 [1 + 1 + 2 \cos \alpha + 1 + 2 \cos \alpha + 2 \cos \alpha] = a_2^2 (3 + 6 \cos \alpha)$$

$$\boxed{c_h = a_2 \sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha)}}$$

- Para hacer la relación inversa:

$$\frac{a_h^2}{c_h^2} = \frac{2(1 - \cos \alpha)}{3(1 + 2 \cos \alpha)}$$

$$3 \frac{a_h^2}{c_h^2} + 6 \frac{a_h^2}{c_h^2} \cos \alpha = 2 - 2 \cos \alpha$$

$$\cos \alpha = \frac{2 - 3 \frac{a_h^2}{c_h^2}}{2 + 6 \frac{a_h^2}{c_h^2}}$$

$$a_h = a_2 \sqrt{2(1 - \cos \alpha)}$$

$$a_h^2 = a_2^2 \cdot 2 \left(1 - \frac{2 - 3 \frac{a_h^2}{c_h^2}}{2 + 6 \frac{a_h^2}{c_h^2}} \right) = 2 a_2^2 \frac{2 + 6 \frac{a_h^2}{c_h^2} - 2 + 3 \frac{a_h^2}{c_h^2}}{2 + 6 \frac{a_h^2}{c_h^2}} =$$

$$= a_2^2 \frac{9 \frac{a_h^2}{c_h^2}}{1 + 3 \frac{a_h^2}{c_h^2}}$$

$$a_2^2 = \frac{a_h^2 + 3 \frac{a_h^4}{c_h^2}}{9 a_h^2} \cdot c_h^2 =$$

$$a_2 = \sqrt{\frac{1}{9} c_h^2 + \frac{1}{3} a_h^2}$$

$$a_2 = \frac{1}{3} \sqrt{3 a_h^2 + c_h^2}$$

b) Como se ve en el dibujo la celda hexagonal contiene 3 pts de la red. La red romboédrica es la primitiva y contiene 1 pto. de la red.

$$V_h = 3 V_2$$

c)

\vec{z} describe la posición de un átomo:

$$\vec{z} = x_h \vec{a}_h + y_h \vec{b}_h + z_h \vec{c}_h = x_h (\vec{a}_2 - \vec{b}_2) + y_h (\vec{b}_2 - \vec{c}_2) + z_h (\vec{a}_2 + \vec{b}_2 + \vec{c}_2) = (x_h + z_h) \vec{a}_2 + (-x_h + y_h + z_h) \vec{b}_2 + (-y_h + z_h) \vec{c}_2$$

$x_2 = x_h + z_h$ $y_2 = -x_h + y_h + z_h$ $z_2 = -y_h + z_h$

d)

Hex.

Romb

↳ 3(a) (0, 0, 0)

↳ 1(a) (0, 0, 0)

↳ 3(b) (0, 0, $\frac{1}{2}$)

↳ 1(b) ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

↳ 6(c) (0, 0, u)

↳ 2(c) (u, u, u)

En el problema anterior, acerca del compuesto CuAlO_2 , calcula: a) las distancias $\text{Cu}-\text{Cu}$, $\text{Al}-\text{Al}$, $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}$ y $\text{Cu}-\text{Al}$, b) el ángulo $\text{Al}-\text{O}-\text{Cu}$. Considera que los parámetros de la celda hexagonal son $a=2.858\text{\AA}$, $c=16.958\text{\AA}$ y el parámetro interno $u=0.1069$.

Sabemos, del enunciado del problema anterior, que en coord. hex:

$$\text{Cu} : 3(a) \quad (0, 0, 0)$$

$$\text{Al} : 3(b) \quad (0, 0, \frac{1}{2})$$

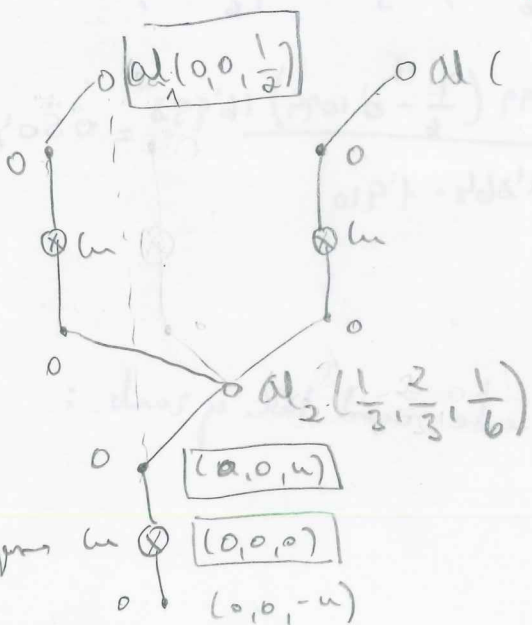
$$\text{O} : 6(c) \quad (0, 0, u)$$

Como se trata de la descripción con una celda hexagonal de una celda romboédrica, para obtener todos los átomos de la celda primitiva hemos de utilizar, además de las operaciones de simetría, los siguientes vectores de entrada:

$$(0, 0, 0), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) \xrightarrow{\frac{1}{2}\vec{a}_2}$$

Y $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right) \xrightarrow{\frac{1}{2}\vec{a}_2}$ (VER NOTA AL FINAL)

Para determinar las distancias y ángulos que pide el problema he de averiguar las coordenadas de átomos contiguos:



Al_2 ?

Al_2 está relacionado con Cu_1 mediante una traslación.

$$\vec{\text{Al}}_1 - \vec{\text{Al}}_2 = (0 - \frac{2}{3}, 0 - \frac{1}{3}, \frac{1}{2} - \frac{1}{3}) = (-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{6})$$

Para encontrar $\vec{\text{Cu}}_2$ hay que trasladar $\vec{\text{Al}}_1 - \vec{\text{Al}}_2$ dentro de la celda primitiva:

$$\vec{\text{Al}}_2 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{6})$$

Las distancias pedidas son:

$$d_{CuCu} = d_{BaBa} = a = 2'858 \text{ \AA}$$

$$d_{CuO} = |u\vec{c}| = uc = 0'1099 \cdot 16'958 = 1'864 \text{ \AA}$$

$$d_{OaO} = \left| \frac{\vec{a}}{3} + \frac{2\vec{b}}{3} + \frac{\vec{c}}{6} - u\vec{c} \right| = \sqrt{\left[\frac{\vec{a}}{3} + \frac{2\vec{b}}{3} + \left(\frac{1}{6} - u\right)\vec{c} \right]^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{a^2}{9} + \frac{4a^2}{9} + \frac{4a^2 \cos 120}{9} + \left(\frac{1}{6} - u\right)^2 c^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{3a^2}{9} + \left(\frac{1}{6} - u\right)^2 c^2} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{6} - u\right)^2 c^2} = \sqrt{\frac{2'858^2}{3} + \left(\frac{1}{6} - 0'1099\right)^2 16'958^2} = 1'910 \text{ \AA}$$

$$d_{CuBa} = \left| \frac{\vec{a}}{3} + \frac{2\vec{b}}{3} + \frac{\vec{c}}{6} \right| = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{36}} =$$

$$= \sqrt{\frac{2'858^2}{3} + \frac{16'958^2}{36}} = 3'273 \text{ \AA}$$

U ángulo

$$\vec{O}u \cdot \vec{O}aO = d_{CuO} \cdot d_{OaO} \cdot \cos \theta$$

$$\vec{O}u \cdot \vec{O}aO = (u\vec{c}) \cdot \left[\frac{\vec{a}}{3} + \frac{2\vec{b}}{3} + \left(\frac{1}{6} - u\right)\vec{c} \right] = -u\left(\frac{1}{6} - u\right)c^2$$

$$\cos \theta = \frac{-u\left(\frac{1}{6} - u\right)c^2}{d_{CuO} \cdot d_{OaO}} = -\frac{0'1099\left(\frac{1}{6} - 0'1099\right)16'958^2}{1'864 \cdot 1'910} = 0'507$$

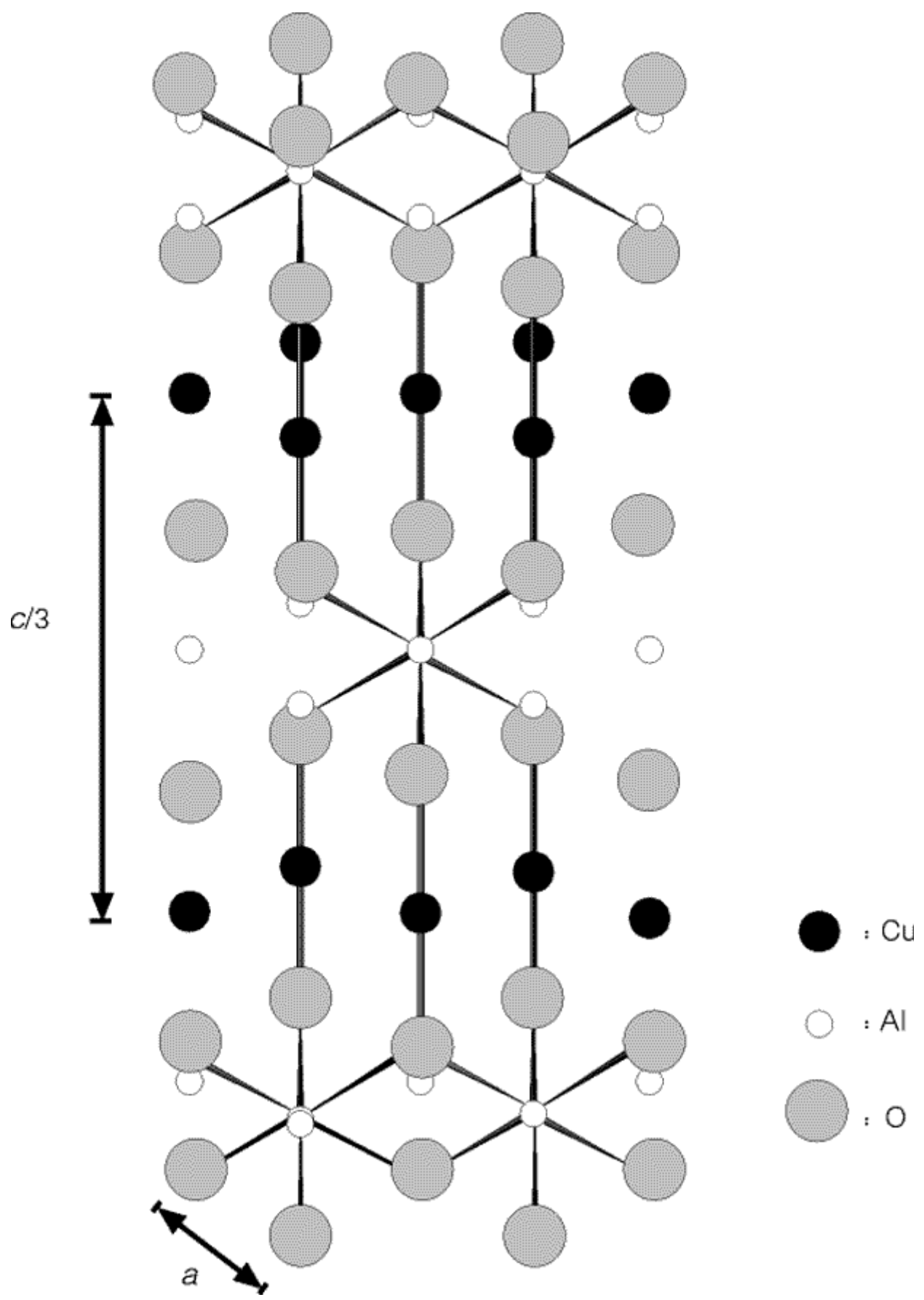
$$\theta = 120'3''$$

NOTA: Demos vector unitario es \vec{a}_2 . Relación entre coord. hex. y 2omb.:

$$\left. \begin{aligned} 1 &= x_h + y_h \\ 0 &= -x_h + y_h + z_h \\ 0 &= -y_h + z_h \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} x_h &= \frac{2}{3} \\ y_h &= \frac{1}{3} \\ z_h &= \frac{1}{3} \end{aligned}$$

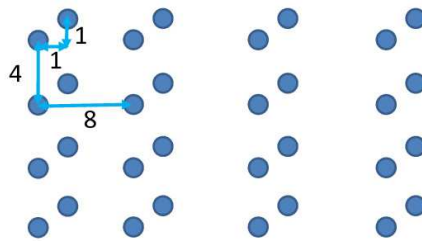
+ info CuAlO₂:

- <http://etd.lib.nsysu.edu.tw/ETD-db/ETD-search/getfile?URN=etd-1008107-182140&filename=etd-1008107-182140.pdf> (página 12)
- www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783540447498-t1.pdf
- www.rddiaz.info/documents/Thesis_-_Ramon_D._Diaz_-_Version_Final.pdf
- www.rddiaz.info/documents/PPT_-_Defense_-_RD_DIAZ.ppt
- [http://jahp.info/pdf/3.2Estudio%20Comparativo%20de%20peliculas%20delgadas%20de%20CuAlO₂%20dopadas%20con%20Mn%20y%20Fe.pdf](http://jahp.info/pdf/3.2Estudio%20Comparativo%20de%20peliculas%20delgadas%20de%20CuAlO2%20dopadas%20con%20Mn%20y%20Fe.pdf)
- [http://jahp.info/pdf/3.1_presentacion_Estudio%20Comparativo%20de%20peliculas%20delgadas%20de%20CuAlO₂%20dopadas%20con%20Mn%20y%20Fe.pdf](http://jahp.info/pdf/3.1_presentacion_Estudio%20Comparativo%20de%20peliculas%20delgadas%20de%20CuAlO2%20dopadas%20con%20Mn%20y%20Fe.pdf)



2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2. 1. Considerar la estructura bidimensional de la figura adjunta, en la que las distancias se dan en Å.
- Determinar el tipo de red, los vectores base y la base de átomos.
 - Dibujar la celda de Wigner-Seitz.
 - Dibujar la red recíproca y determinar sus vectores base.
 - Dibujar la primera zona de Brillouin.
 - Determinar el factor de estructura y comentar posibles extinciones.



2. 2. Hay al menos tres formas equivalentes de definir los vectores base (\vec{a}^* , \vec{b}^*) de una red recíproca asociada a una estructura periódica bidimensional:
- Los vectores de la red recíproca son los que cumplen:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad j = 1, 2$$

- Escoger un vector auxiliar \vec{c} , con módulo unidad y perpendicular tanto a \vec{a} como a \vec{b} , para a continuación emplear las fórmulas utilizadas en la descripción de estructuras tridimensionales:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

- El vector \vec{a}^* se define perpendicular a \vec{b} y con módulo $2\pi/d_{10}$, donde d_{10} es la distancia interplanar (10). El vector \vec{b}^* es perpendicular a \vec{a} y tiene como módulo $2\pi/d_{01}$. Como consecuencia, el ángulo que forman \vec{a} y \vec{b} más el que definen sus recíprocos es igual a π .

Comprueba que las tres definiciones son equivalentes y que todas dan lugar a la siguiente expresión:

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

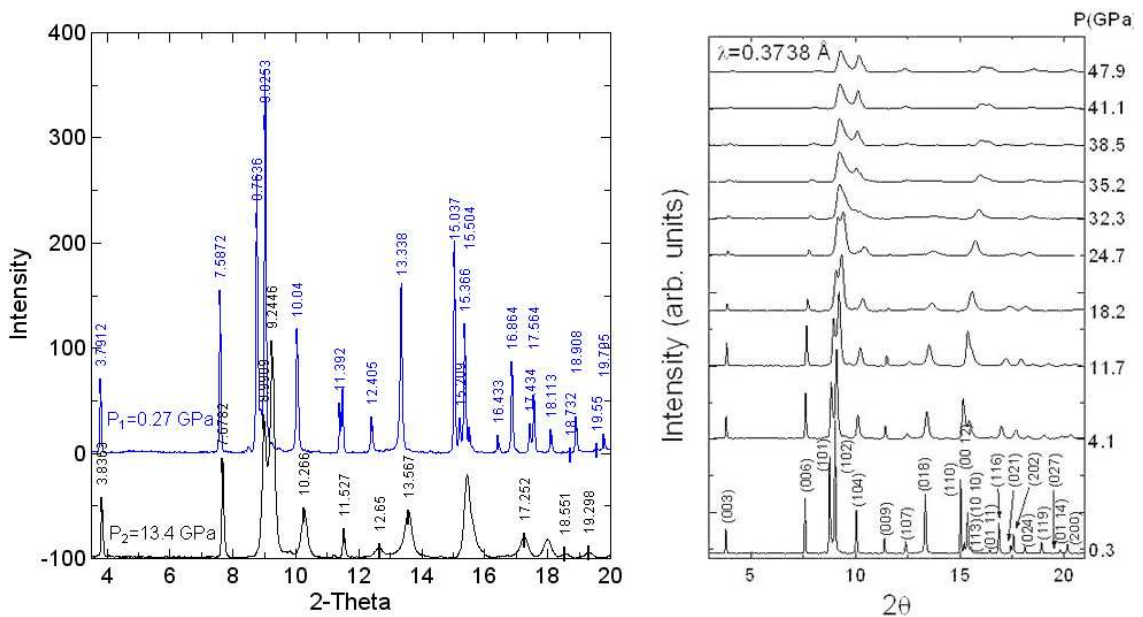
$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{|\vec{a} \times \vec{b}|^2} \{- (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{a} + a^2\vec{b}\}$$

Calcula los vectores base de la red recíproca asociada a una malla hexagonal plana.

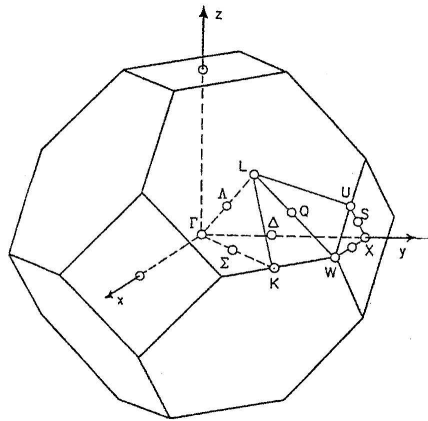
2. 3. a) Calcula gráficamente la densidad superficial de nudos de la red, σ , para los planos (100), (110) y (111) de una estructura *fcc*.
- b) Demuestra que la densidad superficial de nudos se puede calcular como $\sigma = d/v$, donde v es el volumen de la celda primitiva unidad y d es el espaciado entre los *planos de la familia*.
NOTA: Por plano de la familia se entiende el conjunto de planos paralelos, equiespaciados, que juntos contienen todos los puntos de la red.
- c) Prueba que las familias de planos con mayor densidad superficial de nudos son la {111} en la estructura *fcc* y la {110} en la estructura *bcc*.
AYUDA: Utiliza la relación entre las familias de planos y los vectores de la red recíproca.

2. 4. Obtén la relación entre el espaciado de los planos (*hkl*) y los parámetros de una red hexagonal haciendo uso de la red recíproca.

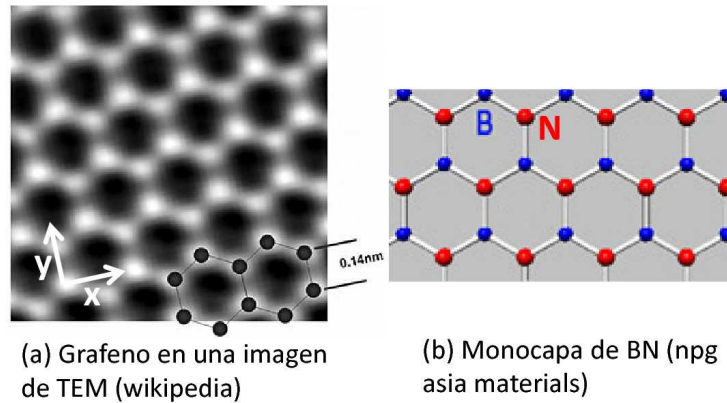
En la figura de la izquierda se han representado los espectros de difracción de la delafosita $CuAlO_2$ tomados a dos presiones diferentes, utilizando radiación sincrotrón con longitud de onda $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$. Las experiencias de difracción de rayos X a alta presión permiten obtener las ecuaciones de estado de los compuestos y las compresibilidades de los parámetros de red. Estima el valor de las compresibilidades de los ejes (hexagonales) a y c . Para facilitar la tarea en la figura de la derecha se muestra la indexación de los picos de difracción basada en la utilización de la celda hexagonal.



2. 5. Demuestra que la red recíproca de una red centrada en caras de lado a es una red centrada en cuerpo de lado $4\pi/a$. Calcula las coordenadas de los puntos de la zona de Brillouin L , X y W representados en la figura.



2. 6. Probar que existe un límite superior para el valor de la longitud de onda que un cristal puede difractar en condiciones de máximo. ¿Cuál es el sentido físico de esta limitación?
2. 7. Calcular los ángulos de difracción de primer orden ($n = 1$) de los planos 100 y 110 de una red *sc* con parámetro de red de 3 Å. Tener en cuenta que la longitud de onda de la radiación incidente es de 1 Å. Si la red fuera *bcc*, ¿se encontrarían haces difractados para estos mismos ángulos?
2. 8. Verificar que un cristal *fcc* monoatómico tiene los mismos máximos de difracción cuando se considera como red *fcc* o como red *sc* con base de cuatro átomos.
2. 9. En un diagrama de polvo de rayos x de una sustancia cúbica, obtenido con la radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) aparecen líneas para ángulos de Bragg de 12.3° , 14.1° , 20.2° , 24.0° , 25.1° , 29.3° , 32.2° y 33.1° . Asignar índices a estas líneas. Decidir si es cúbica simple, centrada en el centro o en las caras, y calcular la constante de red.
2. 10. Considerar la estructura del diamante como una celda *sc* con una base de ocho átomos.
 - a) Determinar la posición de los átomos de la base.
 - b) Calcular el factor de estructura.
 - c) Identificar los valores de los índices de Miller para los que no habrá difracción.
2. 11. En un experimento de difracción de rayos x llevado a cabo con radiación de $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ se ha recogido un gráfico para un elemento del sistema cúbico que muestra picos de difracción para ángulos 2θ de 40.113° , 46.659° , 68.080° y 82.090° . Determinar la estructura cristalina del elemento y su constante de red.
2. 12. El grafeno es una lámina plana de átomos de carbono, dispuestos en los vértices de hexágonos regulares, de un solo átomo de espesor, tal y como se muestra en la figura (a). Cuando las láminas monoatómicas se apilan, dan lugar al grafito que se emplea, por ejemplo, en las minas de los lápices. Una estructura similar es la del nitruro de boro [figura (b)], donde en vez de átomos de carbono la estructura alterna átomos de nitrógeno y boro.



- Describir estas estructuras como red más base. Dar las coordenadas de los vectores primitivos y de los átomos de la base con respecto a los ejes xy indicados.
 - Representa las redes recíprocas correspondientes junto con sus vectores base y sus coordenadas, así como la primera zona de Brillouin.
 - Se hacen incidir sobre el grafeno rayos X de longitud de onda $3l/2$, donde l es la distancia entre primeros vecinos. Si la dirección de incidencia es según el eje y , ¿cuántos haces difractados se observarán?, ¿qué ángulos formarán con el haz incidente? ¿Y si la dirección de incidencia es a lo largo del eje x ?
 - Si el experimento se realizara con el nitruro de boro, ¿cuáles serían las diferencias con el difractograma de rayos x del grafeno?
2. 13. Encuentra las ausencias sistemáticas inducidas por los siguientes elementos de simetría:
- Red con centrado A.
 - Red con centrado I.
 - Plano de deslizamiento perpendicular a a y con translación $b/2$.
 - Plano de deslizamiento perpendicular a a y con translación $b/2 + c/2$.
 - Eje helicoidal 2_1 según b .
 - Eje helicoidal 3_1 según c .

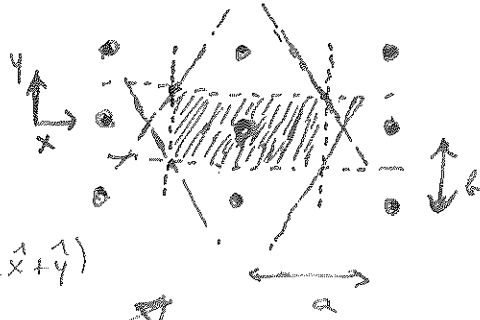
2.1

a) Red rectangular

$$\vec{v}_1 = \vec{a} = a\hat{x} = 8\hat{A}\hat{x}$$

$$\vec{v}_2 = \vec{b} = b\hat{y} = 4\hat{A}\hat{y}$$

Motivo de dos átomos similares $\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{0} \\ \vec{r}_2 = 2\hat{A}(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases}$



b) Se dibujan planos bisectores y se sombrea la celda de Wigner-Seitz

c) $\vec{a}^* = \frac{2\pi \vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}$ $\vec{c} = \hat{k}\hat{A}$ (auxiliar)

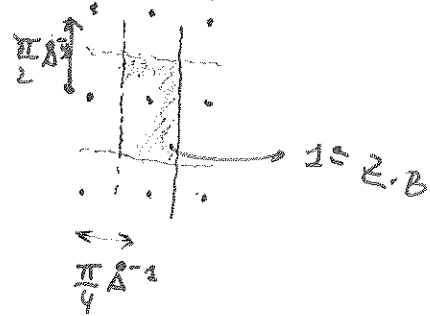
$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \begin{vmatrix} 8 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \hat{A}^3 = 32\hat{A}^3$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{32\hat{A}^3} \cdot (4\hat{A}^2) \cdot \hat{y} \wedge \hat{z} = \frac{\pi}{4\hat{A}} \hat{x}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{32\hat{A}^3} \cdot 8\hat{A}^2 \cdot \hat{x} \wedge \hat{z} = \frac{\pi}{2} \hat{y}$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{1} \frac{1}{2\hat{A}} \hat{z} = \pi \hat{z}$$
 (auxiliar)

Red rectangular



d) $S = 2B \equiv$ celda de Wigner-Seitz de la red recíproca (sombreada)

e) $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$

$$F_{hk} = \int_1 e^{i\vec{r}_1 \cdot \vec{G}} + \int_2 e^{i\vec{r}_2 \cdot \vec{G}}$$

Factor atómico:

$$\rightarrow f_1 = f_2 = f \text{ (átomos = s)}$$

$$= f \left[1 + e^{i \cdot 2\hat{A} (1,1,0) \cdot \frac{\pi}{\hat{A}} \left(\frac{h}{4}, \frac{k}{2}, 0 \right)} \right]$$

$$= f \left[1 + e^{i\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{k}{2} \right)} \right]$$

Habría extinción total cuando $e^{i\pi \left(\frac{h}{4} + \frac{k}{2} \right)} = -1$

$$\hookrightarrow \frac{h}{4} + \frac{k}{2} = 2n + 1, \quad n \in \mathbb{Z}$$

$$h + 2k = 4(2n + 1)$$

Por ejemplo $\vec{G}_{hk} = (4, 0) = \frac{\pi}{\hat{A}} = \frac{2\pi}{2\hat{A}} \rightarrow d_{hk} = 2\hat{A}$
 $2d \sin \theta = \lambda \rightarrow$ suponemos $\theta = \pi/2 \rightarrow 2d = \lambda = 4\hat{A}$



Al ir y volver, la onda superior se desfasa en $\pi/2$ y la de abajo en 4λ , por tanto están en contrafase y hay extinción.

Intensidad máxima si $\frac{h}{4} + \frac{k}{2} = 2n \rightarrow F = 2 \rightarrow$ ambas ondas en fase.

(2.2)

$$\{\vec{a}^*, \vec{b}^*\}$$

$$i) \vec{a} \cdot \vec{a}^* = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0$$



$$\text{Elegimos } \vec{a} = a \hat{x}$$

$$\vec{b} = b(\cos \varphi \hat{x} + \sin \varphi \hat{y})$$

sin pérdida de generalidad

$$\vec{a}^* = a_x^* \hat{x} + a_y^* \hat{y} = x \vec{a} + y \vec{b} \quad (\vec{a}, \vec{b} \text{ son base de 2D})$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = a x^* = 2\pi \rightarrow a x^* = \frac{2\pi}{a}$$

$$\vec{b} \cdot \vec{a}^* = b \cos \varphi a x^* + b \sin \varphi a y^* = 0 \rightarrow a y^* = -\frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \cdot \frac{2\pi}{a}$$

$$b \vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \left(\hat{x} - \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \hat{y} \right) //$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = b x^* = 0$$

$$\vec{b} \cdot \vec{b}^* = b \sin \varphi \cdot b y^* = 2\pi$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{b \sin \varphi} \hat{y} //$$

Buscamos \vec{a}^* y \vec{b}^* en la base $\{\vec{a}, \vec{b}\}$

$$\vec{a}^* = x \vec{a} + y \vec{b}$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a}^* = x \vec{a} \cdot \vec{a}^* + y \vec{b} \cdot \vec{a}^* = x \cdot 2\pi \rightarrow x = \frac{|\vec{a}^*|^2}{2\pi} = \frac{(2\pi)^2}{a^2 2\pi} \cdot \left(1 + \frac{\cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi}\right)$$

$$= \frac{2\pi}{a^2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \varphi} \rightarrow \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* = x \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}^*}{b} + y \frac{\vec{b} \cdot \vec{b}^*}{2\pi} = \frac{2\pi}{2\pi} \cdot \frac{b}{2\pi} = \frac{2\pi}{b} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \left(-\frac{2\pi}{a}\right) \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \cdot \frac{1}{\sin \varphi}$$

$$\vec{b}^* = w \vec{a} + z \vec{b}$$

$$\vec{b}^* \cdot \vec{b}^* = w \vec{a} \cdot \vec{b}^* + z \vec{b} \cdot \vec{b}^* = z 2\pi \rightarrow z = \frac{|\vec{b}^*|^2}{2\pi} = \frac{(2\pi)^2}{b^2 \sin^2 \varphi 2\pi} = \frac{2\pi}{b^2 \sin^2 \varphi}$$

$$\vec{b}^* \cdot \vec{a}^* = w \frac{\vec{a} \cdot \vec{a}^*}{2\pi} + z \frac{\vec{b} \cdot \vec{a}^*}{b} = 2\pi w \rightarrow w = \frac{\vec{b}^* \cdot \vec{a}^*}{2\pi} = \frac{2\pi}{ab \sin^2 \varphi} \cdot \cos \varphi$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a^2} \frac{1}{\sin^2 \varphi} \vec{a} - \frac{2\pi \cos \varphi}{ab \sin^2 \varphi} \vec{b} = \frac{2\pi}{a^2 b^2 \sin^2 \varphi} (b^2 \vec{a} - ab \cos \varphi \vec{b}) //$$

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

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{b^2 \sin^2 \varphi} \vec{b} - \frac{2\pi \cos \varphi}{ab \sin^2 \varphi} \vec{a} = \frac{2\pi}{a^2 b^2 \sin^2 \varphi} (b^2 \vec{b} - \vec{a} \cdot ab \cos \varphi)$$

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

(ii) $\vec{a}^* = k$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{ab \sin \gamma} \begin{vmatrix} i & j & k \\ a \cos \gamma & b \sin \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{ab \sin \gamma} [\sin \gamma \hat{i} - \cos \gamma \hat{j}] //$$

↳ Se obtienen las mismas componentes que en (i), en lo que se demuestra equivalentemente

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{ab \sin \gamma} \begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 0 & 1 \\ a & 0 & 0 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{b \sin \gamma} \hat{j} //$$

(iii)

$$|\vec{a}^*| = \frac{2\pi}{d_{10}} = \frac{2\pi}{d_{10}}$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 = \frac{2\pi}{d_{10}} (\cos \alpha, \sin \alpha) \cdot (\cos \gamma, \sin \gamma) = \frac{2\pi}{d_{10}} \cos(\alpha - \gamma) = 0$$


$$\alpha = \gamma + \pi/2 \checkmark$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0 = a \cdot b_x^* \rightarrow b_x^* = 0$$

$$b^* = b_y^* \hat{y}$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b}^{**} = \frac{(2\pi)^2}{d_{10} d_{10}} \cos \rho$$

∴ No se demuestra aquí.




2.3

a) $\sigma \rightarrow (100)$
 (110)
 (111) fcc

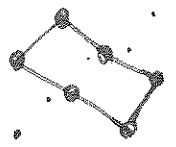
$\sigma = \frac{N^{\circ} \text{ átomos en plano}}{\text{Área}}$ plano contenido en celda unidad

Plano (100) $\rightarrow \vec{u} = (1, 0, 0)$ vector normal al plano
 ↳ Cara del cubo



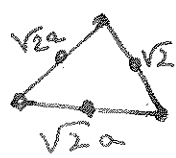
$$\sigma_{100} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} + 1}{a^2} = \frac{2}{a^2} //$$

Plano (110) \rightarrow diagonal cuenta como en



$$\sigma_{110} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2}}{a \cdot \sqrt{2} a} = \frac{\sqrt{2}}{a^2} //$$

Plano (111)



$$\sigma_{111} = \frac{3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{6}}{\frac{1}{2} \sqrt{2} a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{2} a} = \frac{4}{\sqrt{3} a^2} //$$

$$b) \sigma = \frac{d}{V}$$

$V \equiv$ volumen de la celda unidad

$d \rightarrow$ distancia entre planos

$S \equiv$ superficie del plano considerado contenido en la celda unidad

$$\sigma = \frac{N_s \text{ átomos en } S}{S}$$

\rightarrow Como N planos S contienen a todos los átomos $N_s \cdot S$ y ocupan todo el cristal,
 $\hookrightarrow N \cdot S \cdot d = V \cdot N \rightarrow S \cdot d = V$

$$\hookrightarrow \sigma = \frac{1}{S} \cdot \frac{d}{d} = \frac{d}{V}$$

$$c) \sigma_{\max} = \frac{d_{\max}}{V}$$

$$d_{hkl}(\text{fcc}) \propto \frac{1}{\sqrt{(h+k-l)^2 + (h-k+l)^2 + (-h+k+l)^2}}$$

\hookrightarrow Denominador sea mínimo:

$h = 1$ (uno al menos distinto de cero)

$$\begin{cases} 1 + (k-l) \\ 1 + (l-k) \\ -1 + (k+l) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \text{Contribución mínima cuando } l=k \\ \text{" " " " cuando } k+l=1 \\ \text{2ª contrib. mínima " " } = 2 \end{cases} \rightarrow \text{No se puede}$$

Entonces $k=l=1=h \rightarrow (1, 1, 1)$

$$d_{hkl}(\text{bcc}) \propto ((h+k)^2 + (h+l)^2 + (k+l)^2)^{-1/2}$$

$\hookrightarrow h=1$
 \hookrightarrow Contribución mínima

?

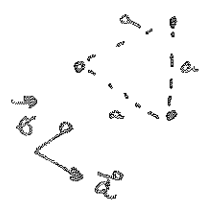
2.4

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{a} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1)$$

$$\vec{b} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} - \frac{a}{2} \hat{y} = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1)$$

$$\vec{c} = c\hat{k} = c\hat{z}$$



$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \begin{vmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \frac{a^2 c}{4} = \frac{a^2 c}{4} = \frac{2\sqrt{3} a^2 c}{4} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{b} \times \vec{c}) = \frac{2\pi a c}{\frac{\sqrt{3} a^2 c}{2}} \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{a} (1, -\sqrt{3}, 0)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{c} \times \vec{a}) = \frac{2\pi}{\sqrt{3} a} \begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{\sqrt{3} a} (1, \sqrt{3}, 0)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{c} \hat{z}$$

$$\vec{H}_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (h+k, \sqrt{3}(k-h), 0) + \frac{2\pi}{c} (0, 0, l)$$

$$|\vec{H}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow d_{hkl}^{-2} &= \frac{4}{3a^2} ((h+k)^2 + 3(k-h)^2) + \frac{l^2}{c^2} \\ &= \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + 2hk + 3k^2 + 3h^2 - 6hk) + l^2/c^2 \\ &= \frac{4}{3a^2} (4h^2 + 4k^2 - 4hk) + l^2/c^2 \\ &= \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 - hk) + l^2/c^2 \end{aligned}$$

Si \vec{a}^* y \vec{b}^* definen tal que formen 120° en lugar de 60° , \vec{a}^* y \vec{b}^* tendrían 60° en lugar de 120° , y la fórmula quedaría:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + l^2/c^2 \quad (\text{la que aparece fabulada})$$

Ya que:

$$\frac{|\vec{H}_{hkl}|^2}{(2\pi)^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2\vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + l^2 c^{*2}) = \frac{h^2 + k^2 + hk \cdot 2 \cdot \cos \alpha}{\frac{3a^2}{4}} + \frac{l^2}{c^2}$$

donde α es el ángulo entre \vec{a}^* y \vec{b}^*

- ⊕ si $\alpha = 60^\circ$
- ⊖ si $\alpha = 120^\circ$

$$\lambda = 0,3738 \text{ \AA} \rightarrow 2d \sin \theta = \lambda \text{ (Bragg)} \rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$P(\%)$	20006	4006	a	c	$2\theta_{102}$	d_{102}
0,27	7,5892	2,8243	2,8575	16,9494	9,0253	2,3755
13,4	7,6782	2,7914	2,787	16,7484	9,2446	2,3192

$$\chi_a \approx -\frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta P} = -\frac{1}{2,8575} \frac{2,787 - 2,8575}{13,4 - 0,27} = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ G Pa}^{-1}$$

$$\chi_c = -\frac{1}{c} \frac{\Delta c}{\Delta P} = -\frac{1}{16,9494} \frac{16,7484 - 16,9494}{13,4 - 0,27} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ G Pa}^{-1}$$

↳ Pocos comprimible, columna en c es fuerte

2.5

$$\text{fcc} \begin{cases} \vec{a} = a \hat{j} \\ \vec{b} = a \hat{i} \\ \vec{c} = a \hat{k} \end{cases}$$

↳ No primitiva



4 átomos en la base:
 $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

$$\vec{a} = \frac{a}{2} (\hat{j} + \hat{k}) = \frac{a}{2} (0, 1, 1)$$

$$\vec{b} = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{k}) = \frac{a}{2} (1, 0, 1)$$

$$\vec{c} = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{j}) = \frac{a}{2} (1, 1, 0)$$

$$\vec{a}^* = \dots \text{ (fórmulas fcc. 2.2)}$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) = \frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})$$

} Celda primitiva recíproca

$$\vec{a}^* \text{ (analoga a fcc)} = \vec{a}^* + \vec{b}^* = \frac{4\pi}{a} (0, 0, 1)$$

$$\vec{b}^* = \vec{a}^* + \vec{c}^* = \frac{4\pi}{a} (0, 1, 0)$$

$$\vec{c}^* = \vec{b}^* + \vec{a}^* = \frac{4\pi}{a} (1, 0, 0)$$

} Red cúbica no primitiva

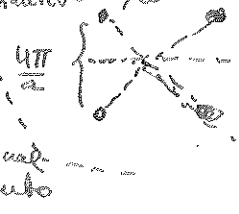
$$\text{↳ Volumen} = \left(\frac{4\pi}{a}\right)^3 \neq \frac{(2\pi)^3}{4 \sqrt{V_0}} \rightarrow \text{Factor 2 de diferencia}$$

fcc ↔ bcc
 recíprocas entre sí

↳ Falta un átomo solo en interior de la celda → bcc para mantener simetría

b) Lados de la bcc: $\frac{4\pi}{a} \rightarrow$ primitiva $\frac{2\pi}{a}$

$$\vec{r}_L = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1) \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\sqrt{3}\right) = \frac{4\pi}{a}$$



$$\vec{r}_L = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$$

$$\vec{r}_X = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$$

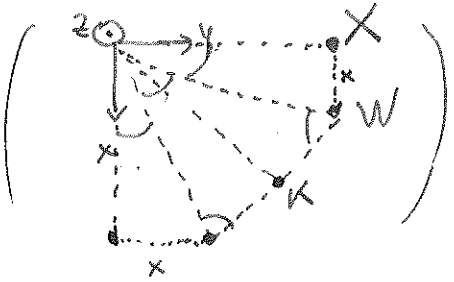
$\vec{r}_W \rightarrow$ con Mathematica (intersección de planos)

a mano punto $W = (x, y, z)$
 $z=0 = z(x)$

$$y = y(x) = \frac{2\pi}{a}$$

están en mismo plano

x?



Intersección recta $y = \frac{2\pi}{a}$ con plano

$$\vec{r} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_L) = 0 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1) \cdot (x - \frac{\pi}{a}, y - \frac{\pi}{a}, z - \frac{\pi}{a})$$

$$\rightarrow (x - \frac{\pi}{a}) + (y - \frac{\pi}{a}) + (z - \frac{\pi}{a}) = 0$$

$$z=0, y = \frac{2\pi}{a}$$

$$x - \frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{a} - \frac{\pi}{a} + 0 - \frac{\pi}{a} = 0$$

$$\vec{r}_W = (1, 2, 0) \frac{\pi}{a}$$

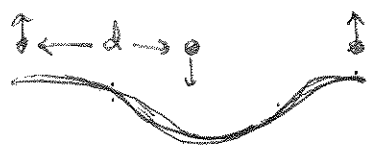
$$x = \frac{2\pi}{a}$$

2.6 Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\lambda = \frac{2d \sin \theta}{n} \leq 2d \sin \theta \leq 2d$$

$$\hookrightarrow \lambda_{max} = 2d$$



Todos los átomos vibran en contrafase
 \rightarrow corresponde a borde de zona.

Para $\lambda > \lambda_{max}$ no hay máximos en la difracción.

2.7 \rightarrow ver hoja aparte

2.7

Red cúbica simple:

$$\vec{a} = a\hat{i}; \quad \vec{b} = a\hat{j}; \quad \vec{c} = a\hat{k}$$

→ Vectores red directa primitiva
↳ sc

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = a^3 \hat{i} \cdot (\hat{j} \wedge \hat{k}) = a^3 \cdot \hat{i} \cdot \hat{i} = a^3$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi \vec{b} \wedge \vec{c}}{V} = \frac{2\pi a^2}{a^3} \hat{j} \wedge \hat{k} = \frac{2\pi}{a} \hat{i}$$

→ Vectores red recíproca primitiva
↳ sc

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{j} \wedge \hat{i} = -\frac{2\pi}{a} \hat{k}; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{k} \wedge \hat{i} = \frac{2\pi}{a} \hat{j}$$

d_{hkl} : distancia entre planos de átomos

\vec{H}_{hkl} : vector red recíproca general

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \rightarrow h, k, l: \text{índices de Miller}$$

$$\hookrightarrow d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{H}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{\left| \left(h \cdot \frac{2\pi}{a}, k \cdot \frac{2\pi}{a}, l \cdot \frac{2\pi}{a} \right) \right|} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \checkmark$$

Ley de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \rightarrow 1^{\text{er}} \text{ orden: } n=1$$

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Ángulo de difracción: 2θ

$$\hookrightarrow 2\theta_{hkl} = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right)$$

$$\lambda = 1\text{Å}, \quad a = 3\text{Å}$$

Plano 100

$$\hookrightarrow 2\theta_{100} = 2 \arcsin \left(\frac{1}{6} \right) \approx 19,2^\circ$$

Plano 110

$$\hookrightarrow 2\theta_{110} = 2 \arcsin \left(\frac{\sqrt{2}}{6} \right) \approx 27,3^\circ$$

Si la red es bcc, podemos tratarla como una red sc con un motivo de dos átomos:

$$\vec{r}_1 = (0, 0, 0); \quad \vec{r}_2 = \frac{a}{2} (1, 1, 1) \rightarrow \text{átomo en el centro del cubo}$$

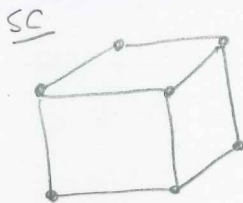
El factor de estructura asociado:

$$F_{hkl} = e^{i\vec{r}_1 \cdot \vec{H}_{hkl}} + e^{i\vec{r}_2 \cdot \vec{H}_{hkl}} = 1 + e^{i\pi(h+k+l)} \quad \text{¿Razon físico?}$$

$$F_{100} = 1 - 1 = 0 \rightarrow \text{no habrá haz difractado, extinción en } \theta = 19,2^\circ \checkmark$$

$$F_{110} = 1 + 1 = 2 \rightarrow \text{sí " " " " , intensidad doble en } \theta = 27,3^\circ \checkmark$$

Calculad los ángulos de difracción de primer orden ($n = 1$) de los planos 100 y 110 de una red sc con parámetro de red de 3 Å. Tener en cuenta que la longitud de onda de la radiación incidente es de 1 Å. Si la red fuera bcc, ¿se encontrarían haces difractados para estos mismos ángulos?



Intuición:

(100)



(110)



Dado

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{i} \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{j} \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{k}$$

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\frac{2\pi}{d} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d_{100} = a$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

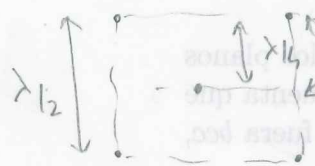
Coincide con intuición.

$$2d \sin \theta = \lambda \Rightarrow \sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\sin \theta_{100} = \frac{\lambda}{2d_{100}} = \frac{\lambda}{2a} = \frac{1}{2 \cdot 3} \Rightarrow \theta_{100} = 9'59''$$

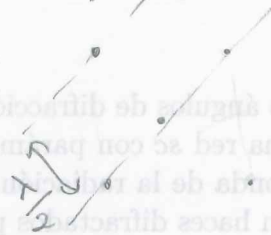
$$\sin \theta_{110} = \frac{\lambda}{2d_{110}} = \frac{\lambda}{\sqrt{2}a} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3} \Rightarrow \theta_{110} = 13'63''$$

bcc (100)



Interferencia destructiva

(110)



Misma condición interferencia, más intensidad

Paralela

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^2 f_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j}$$

$$\vec{r}_1 = 0$$

$$\vec{r}_2 = \frac{1}{2}(a\vec{a} + b\vec{b} + c\vec{c})$$

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

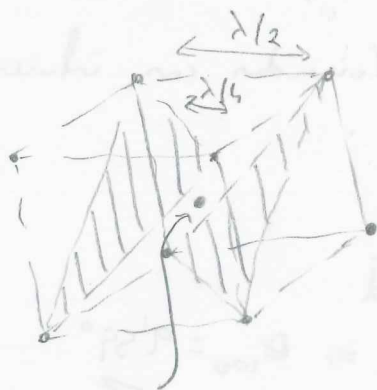
$$F_{hkl} = f \left[1 + e^{i2\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right)} \right] = f \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right]$$

$$F_{100} = f(1 + e^{i\pi}) = 0$$

$$F_{110} = f(1 + 1) = 2f$$

(F_{hkl} es onda si $e^{i\pi(h+k+l)} = -1$, o sea, si $h+k+l = 2n+1$)

§ (111)



Justo entre 2 planos

2.8

fcc \leftrightarrow sc + 4 átomos

Red sc:

$$\vec{a} = a\hat{i}$$

$$\vec{b} = a\hat{j}$$

$$\vec{c} = a\hat{k}$$

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{i}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{j}$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{k}$$

$$\vec{v}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, 0)$$

$$\vec{v}_2 = \frac{a}{2}(0, 1, 1)$$

$$\vec{v}_3 = \frac{a}{2}(1, 0, 1)$$

Factor de estructura

$$F_{hke} = \sum_j f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

$$f_j = 1 \quad ; \quad \vec{k} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$= (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)})$$

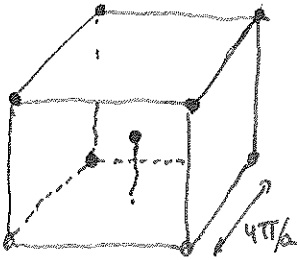
Se dan los máximos, cuando

$$h+k = 2n$$

$$k+l = 2n' \quad \text{con } n, n', n'' \in \mathbb{Z}$$

$$h+l = 2n''$$

Red fcc: recíproca: bcc $\rightarrow \left(\frac{4\pi}{a}\right)$



\rightarrow Zona de Brillouin (ver figura)

Comprobar que F_{hke} del caso se produce máximos a partir de posiciones átomos (x).

2.9 \rightarrow Ver hoja aparte

Red directa (bcc) \rightarrow Recíproca (fcc)

$h+k+l$ impar \rightarrow extinción sistemática?

Reflexión		d_{hkl}^2 / a^2		
	$h^2 + k^2 + l^2$	sc	fcc	bcc
100	1	1	—	—
110	2	2	—	1
111	3	3	1	—
200	4	4	1'333	2
210	5	5	—	—
211	6	6	—	3
220	8	8	2'667	4
221	9	9	—	—
300	9	9	—	—
310	10	10	—	5
311	11	11	3'667	—
222	12	12	4'0	6
320	13	13	—	—
321	14	14	—	7
400	16	16	5'333	8
420	16	16	—	—
422	16	16	—	—
440	16	16	—	—
510	18	18	—	9
330	18	18	—	—
331	19	19	6'333	—
420	20	20	6'667	10

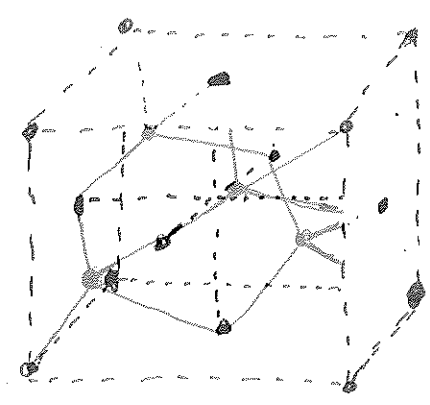
Es fcc (aunque el índice no es bueno).

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = \sqrt{3} d_{111} = 6'268 \text{ \AA}$$

2.10

Diamante

- 8 vértices
- 6 caras
- 4 interiores (culacas tetraedro)



$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 1 + 3 + 4 = 8 //$$

a) Posiciones: vértices $(0,0,0)$ 4 int. $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ → Kittel
 $[a] = 1$
 3 caras $\left\{ \begin{array}{l} (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \\ (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) \\ (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \end{array} \right.$
 → 2 estructuras fcc desplazadas $\frac{1}{4}$ diagonal del cuerpo cada coordenada

b)
$$F_{hkl} = 1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{i\frac{\pi}{2}(h+3k+3l)} + e^{i\frac{\pi}{2}(3h+k+l)} + e^{i\frac{\pi}{2}(3h+3k+l)}$$

c) Ejemplos: $\vec{G} = (1, 1, 0); (1, 0, 1); (0, 1, 1)$

2.11

$\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ $\rightarrow n\lambda = 2d \sin \theta$ (suponemos $n=1$)
 $d = \lambda / 2 \sin \theta$

Sistema	θ	d
cúbico	$40,113^\circ$	$20,0565^\circ$
	$46,659^\circ$	$23,3295^\circ$
	$68,080^\circ$	$34,040^\circ$
	$82,030^\circ$	$41,045^\circ$

? → análogo a 2.9

2.12

→ Hoja aparte

Nota: No sale en conveniente hacer los cálculos con los g s cartesianos

2.12.

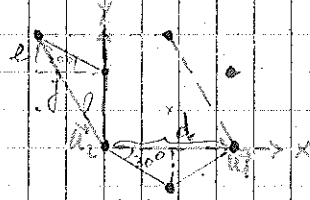
l : distancia entre los vecinos

a) Esta estructura se puede describir como una red hexagonal con una base de dos átomos. El parámetro de red es l . En el caso del grafeno, $l = 0,14 \text{ nm}$.

Los vectores primitivos:

$$\vec{u}_1 = (l\sqrt{3}, 0)$$

$$\vec{u}_2 = l \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right)$$



$$\vec{u}_1 = d\hat{x}$$

$$\cos 30^\circ = \frac{d}{2l} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$d = \sqrt{3}l$$

Motivo: (2 átomos)

$$\vec{u}_2 = (-f, l+e) \rightarrow \sin 30^\circ = \frac{e}{l} = \frac{1}{2}$$

Caso grafeno:

Caso BN:

$$C(0,0)$$

$$B(0,0)$$

$$C(0,l)$$

$$N(0,l)$$

Coordenadas expresadas en la base cartesiana xy .

b) Red recíproca:

$$\vec{u}_3 = k \quad (\text{auxiliar})$$

$$V = \vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \wedge \vec{u}_3) = l^2 (\sqrt{3}, 0) \cdot \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \frac{3\sqrt{3}}{2} l^2$$

Vectores red recíproca $\vec{u}_i^* = \vec{v}_i$

$$\vec{v}_2 = \frac{\vec{u}_2 \wedge \vec{u}_3}{V} \cdot 2\pi = \frac{2\pi}{l} \frac{\left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right)}{\frac{3\sqrt{3}}{2}} = \frac{2\pi}{l} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3} \right)$$

$$\vec{v}_1 = \frac{2\pi}{V} (\vec{u}_3 \wedge \vec{u}_1) = \frac{2\pi}{l} \frac{\sqrt{3} \hat{z}}{3\sqrt{3}} = \frac{2\pi}{l} \left(0, \frac{2}{3} \right)$$

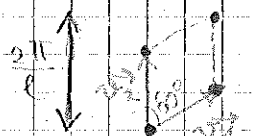
$$\vec{v}_3 = \frac{2\pi}{V} (\vec{u}_1 \wedge \vec{u}_2) = \frac{2\pi}{l} \cdot l^2 \frac{\sqrt{3} \hat{z}}{3\sqrt{3}} = 2\pi \hat{k} \quad (\text{auxiliar})$$

Comprobamos el ángulo que forman:

$$\cos \gamma = \frac{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}{|\vec{v}_1| |\vec{v}_2|} = \frac{\left(\frac{2\pi}{l} \right)^2}{\left(\frac{2\pi}{l} \right)^2} \cdot \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3} \right) \cdot \left(0, \frac{2}{3} \right)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{9} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2}{3} \right)} = \frac{2/9}{4/9} = \frac{1}{2}$$

$$\gamma = 60^\circ$$

Por tanto, la red recíproca también es hexagonal. Falta encontrar el factor de estructura para tener en cuenta el motivo.



Red recíproca

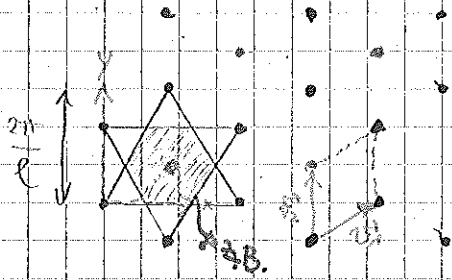
$$\vec{H}_{hkl} = h \vec{v}_1 + k \vec{v}_2 = \frac{2\pi}{l} \left(\frac{h}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}(h+2k) \right)$$

$$\vec{r}_{hkl} = (0,0) \quad \vec{r}_{hkl} = (0,l) \quad \left. \begin{array}{l} \vec{r}_{hkl} = (0,0) \\ \vec{r}_{hkl} = (0,l) \end{array} \right\} F_{hkl} = f_1 + f_2 e^{i\pi \frac{2}{3} (h+2k)}$$

$$\text{grafeno: } f_1 = f_2 = f(0) \quad \text{BN: } f_1 = f(B) \neq f_2 = f(N)$$

motivo!

La primera zona de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca. Será equivalente a trazar los planos bisectores eligiendo como centro uno de los vértices de la celda primitiva de la red recíproca.



La zona de Brillouin es el hexágono sombreado. Se puede comprobar que esta celda de W-Seitz es tal vez la celda primitiva (volumen unidad, sólo contiene un nudo de la red).

Red recíproca

c) $\lambda = \frac{3}{2} l$

ver después, éste no es método apropiado

$$2d_{hk} \sin \theta_{hk} = n\lambda$$

$$\frac{3l}{\sqrt{h^2+hk+k^2}} \sin \theta_{hk} = n \frac{3l}{2}$$

$$\sin \theta_{hk} = \frac{1}{2} n (h^2+hk+k^2)^{1/2}$$

$$|\sin \theta_{hk}| \leq 1$$

$$\frac{1}{2} n (h^2+hk+k^2)^{1/2} \leq 1$$

Para $n \leq 1 \rightarrow \frac{1}{2} (h^2+hk+k^2)^{1/2} \leq 1$ Si $\begin{cases} h=1, k=0 \rightarrow \text{pico} \\ h=0, k=1 \\ h=k=1 \rightarrow \text{pico} \\ h=2, k=0 \rightarrow \text{pico} \\ h=0, k=2 \rightarrow \text{pico} \\ h=1, k=-1 \rightarrow \text{pico} \\ h=-1, k=1 \rightarrow \text{pico} \end{cases}$

$n=2 \rightarrow$ Sólo se cumple para $(h,k) = \begin{cases} (0,1) \\ (\pm 1, 0) \\ (\pm 1, \mp 1) \end{cases} \rightarrow \text{pico}$

$n=3 \rightarrow$ Ya no se cumple

$n=1: \sin \theta_{1-1} = \frac{1}{2} \rightarrow |\theta_{1-1}| = 30^\circ \rightarrow 2\theta_{1-1} = 2\theta_{-11} = 60^\circ = 2|\theta_{eol}|$

$n=1: \sin |\theta_{11}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow |\theta_{11}| = 60^\circ \rightarrow 2\theta_{11} = 120^\circ$

$n=1: \sin |\theta_{20}| = \sin |\theta_{02}| = 1 \rightarrow |\theta_{20}| = |\theta_{02}| = 90^\circ \rightarrow 2\theta_{20} = 2\theta_{02} = 180^\circ$

para determinada orientación del cristal se observarán tres haces difractados, uno que va por el camino incidente ($2\theta = 180^\circ$), y otro haz que se difracta 120° respecto al incidente, y otro a 60° . (y el que no se describe $(h,k) = (0,0, \theta = 0)$)

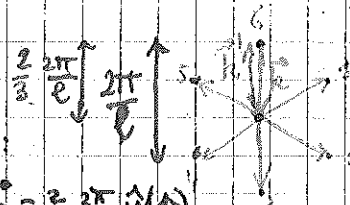
Mediante este planteamiento no es posible analizar la dirección de incidencia según ejes, con lo que es más apropiado utilizar la condición de Bragg: (ver siguiente página)

$$\vec{G}_{hke} = \frac{1}{a} \vec{k} - \frac{1}{a} \vec{k}'$$

$$\vec{k} = -\frac{2\pi}{\lambda} \hat{y} = -\frac{2\pi}{a} \hat{y}$$

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}|$$

→ dibujamos recíproca equivalente si $\vec{k}' = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$



Los haces difractados se encuentran dibujando una esfera (Ewald)

de radio $|\vec{k}|$ en torno al punto central. Cuando corte con un nodo de la red cumplirá la condición de Laue (6 veces). Además hay que tener en cuenta el factor de estructura.

Haz 1: $\vec{G} = (h, k) = (-2, 2) \rightarrow 2\theta = 120^\circ$

simétrico: 5 $\vec{G} = (h, k) = (2, -2) \rightarrow 2\theta = -120^\circ$

Haz 2: $(h, k) = (0, 1) \rightarrow 2\theta = 60^\circ$

4: $(h, k) = (1, 1) \rightarrow 2\theta = -60^\circ$

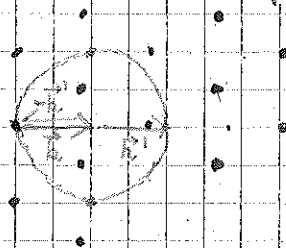
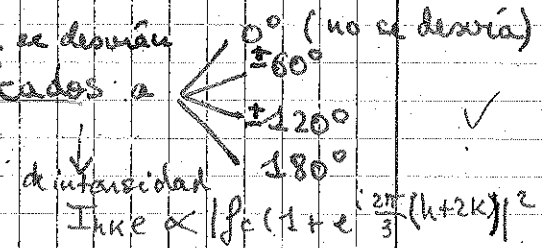
Haz 3: $(h, k) = (0, 0) \rightarrow 2\theta = 0^\circ$

6: $(h, k) = (-2, 0) \rightarrow 2\theta = 180^\circ$



Por tanto se observan seis haces difractados a si la incidencia es según el eje y.

↳ compatible con lo obtenido según Bragg. Si incide según eje x:



sólo intersecta con un punto

$$\vec{G} = (h, k) = (0, 0)$$

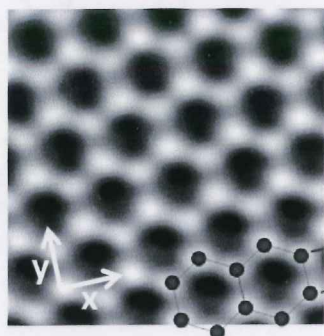
$$\rightarrow 2\theta = 0^\circ \rightarrow \text{no se desvía}$$

↳ Por tanto no se observan haces difractados respecto a la dirección incidente.

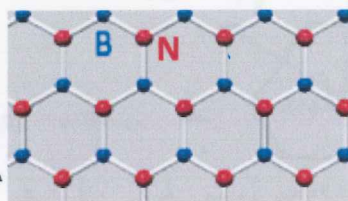
d) El hecho de introducir átomos diferentes (B, N), con $a_B = \frac{2}{3} a_N$, sólo supone que varían los factores atómicos del 2º factor de estructura. Si los factores no son iguales, varían las intensidades de los haces difractados habrá nuevas condiciones. Por tanto, según el eje y se verán 6 haces difractados de máximo y mínimo más intensidad que otros, según la fórmula del factor de estructura:

$$I_{h,k} |F_{h,k}|^2 = |f_B + f_N e^{i\pi \frac{2}{3}(h+2k)}|^2$$

El grafeno es una lámina plana de átomos de carbono, dispuestos en los vértices de hexágonos regulares, de un solo átomo de espesor, tal y como se muestra en la figura (a). Cuando las láminas monoatómicas se apilan, dan lugar al grafito que se emplea, por ejemplo, en las minas de los lápices. Una estructura similar es la del nitruro de boro [figura (b)], donde en vez de átomos de carbono la estructura alterna átomos de nitrógeno y boro.

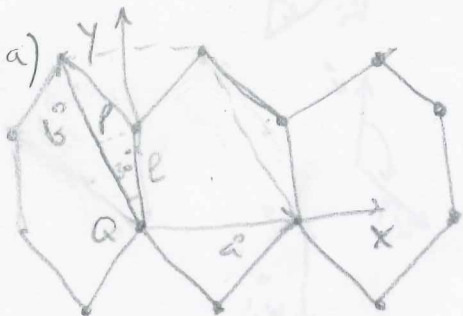


(a) Grafeno en una imagen de TEM (wikipedia)

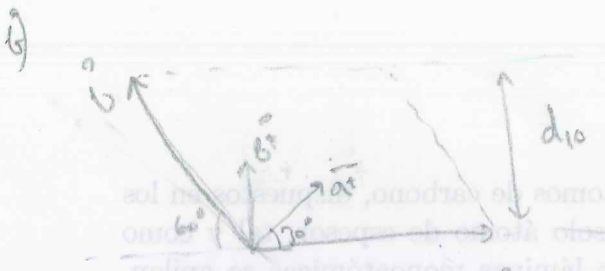


(b) Monocapa de BN (npg asia materials)

- Describir estas estructuras como red más base. Dar las coordenadas de los vectores primitivos y de los átomos de la base con respecto a los ejes xy indicados. 2
- Representa las redes recíprocas correspondientes junto con sus vectores base y sus coordenadas, así como la primera zona de Brillouin. 2
- Se hacen incidir sobre el grafeno rayos X de longitud de onda $3l/2$, donde l es la distancia entre primeros vecinos. Si la dirección de incidencia es según el eje y , ¿cuántos haces difractados se observarán?, ¿qué ángulos formarán con el haz incidente? ¿Y si la dirección de incidencia es a lo largo del eje x ? 4
- Si el experimento se realizara con el nitruro de boro, ¿cuáles serían las diferencias con el difractograma de rayos x del grafeno? 2



$$\begin{aligned} \vec{P} &= l \hat{j} \\ \vec{Q} &= 0 \\ \vec{a} &= a \hat{i} = \sqrt{3} l \hat{i} \\ \frac{a}{2} &= l \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} l \Rightarrow a = \sqrt{3} l \\ \vec{b} &= -a \sin 30^\circ \hat{i} + a \cos 30^\circ \hat{j} \\ &= -\frac{a}{2} \hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{j} \end{aligned}$$



$$d_{10} = a \sin 60 = \frac{\sqrt{3}}{2} a = \frac{3}{2} l$$

$$a^* = \frac{2\pi}{d_{10}} = \frac{2\pi}{\frac{3}{2} l} = \frac{4\pi}{3l}$$

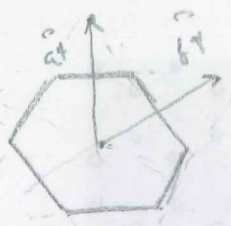
Tb:

$$a^* = \frac{2\pi}{a \sin 120} \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \frac{2\pi}{3l} (\sqrt{3}i + j)$$

$$a^* = \frac{4\pi}{3l} i$$

$$b^* = a^* (\cos 30 i + \sin 30 j) = \frac{4\pi}{3l} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} i + \frac{1}{2} j \right) = \frac{2\pi}{3l} (\sqrt{3}i + j)$$

2B

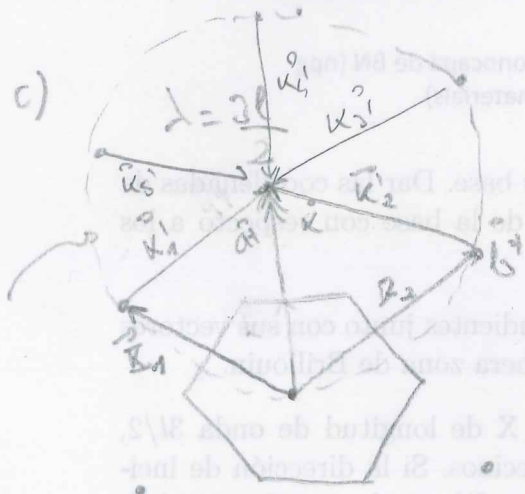


Condición para qj 1

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{2l} = \frac{4\pi}{3l} = a^*$$

Condición para

$$k - k_i = k$$



Ejemplo

5 haces difractadas (y uno que continuará sin desviarse)

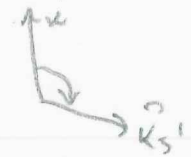
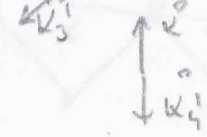
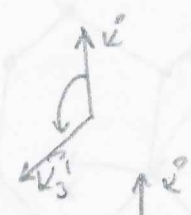
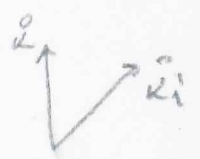
$$k_1^i: -60^\circ \text{ con incidente}$$

$$k_2^i: +60^\circ$$

$$k_3^i: +120^\circ$$

$$k_4^i: 180^\circ$$

$$k_5^i: -120^\circ$$

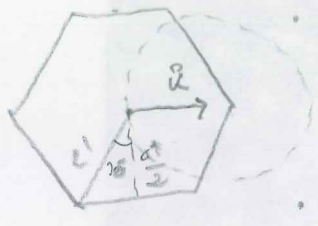


Incidencia según eje X

de átomos de carbono, dispuestos en los vértices de un solo átomo de espesor, tal y como se muestra en la figura 1.4. Cuando las láminas cristalinas se apilan, dan lugar al material que se estudia, por ejemplo, en las fibras de los líquidos. Una red recíproca sencilla es la del nitrato de boro, $\frac{a^*}{2} = l' \cos 30 = l' \frac{\sqrt{3}}{2}$ de un vez de átomos de $\frac{a^*}{2}$ y otros átomos de nitrógeno $\frac{a^*}{2}$ boro.

$$\frac{a^*}{2} = l' \cos 30 = l' \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$l' = \frac{a^*}{\sqrt{3}} = 0.577 a^*$$



La celda de Ewald no intercepta ningún pto. de la red recíproca \Rightarrow no hay haz difractado.

- a) Dibujar la estructura cristalina como red más base. Dar las coordenadas de los átomos equivalentes y de los átomos de la base con respecto a los ejes de la red.
- b) Representar los planos cristalográficos correspondientes juntos con sus vectores base y sus coordenadas, así como la primera zona de Brillouin.
- c) Se hacen incidir sobre el grafito rayos X de longitud de onda $3\lambda/2$, donde λ es la distancia entre planos vecinos. Si la dirección de incidencia es según el eje y , ¿cuántos haces difractados se observarán?, ¿qué ángulos formarán con el haz incidente? ¿Y si la dirección de incidencia es a lo largo del eje x ?
- d) Si el experimento se realizara con el nitrato de boro, ¿cuáles serían las difracciones con el difractograma de rayos X del grafito?



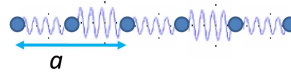
$P = E_i$
 $\Delta p = 0$
 $a \sin \theta = \lambda \sin \theta'$
 $\lambda = 3\lambda/2 = \sqrt{3} l' = a \cdot \sqrt{3}$
 $\sin \theta = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{3\lambda/2} = \frac{2}{3}$
 $\theta = \arcsin(2/3)$

2.43

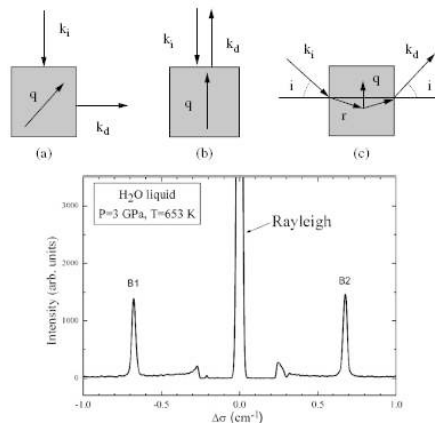
?

3. DINÁMICA DE RED

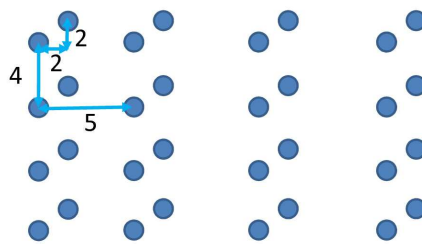
3. 1. Considerad una cadena lineal en la cual todos los átomos tienen la misma masa, pero las constantes de fuerza entre los átomos más próximos son alternativamente C y $10C$, como se indica en la figura.



- Deducid la relación de dispersión $\omega(k)$ para los modos acústicos y ópticos.
 - Encontrad las amplitudes relativas para el desplazamiento de los átomos en cada una de las ramas.
 - Obtened el valor de las frecuencias de oscilación cuando $k \rightarrow 0$ (centro de la zona de Brillouin), describiendo el movimiento relativo de los átomos dentro de la celda unidad y en celdas contiguas.
 - Obtened el valor de las frecuencias de oscilación cuando $k = \pm\pi/a$ (borde de la zona de Brillouin). Describir el movimiento relativo de los átomos en la celda unidad y en celdas contiguas en este caso.
3. 2. Comprobad que en el límite $M_1 \rightarrow M_2$, la relación de dispersión de una cadena diatómica con átomos equidistantes coincide con el de una cadena monoatómica. AYUDA: tened en cuenta el cambio de parámetro de red entre las dos estructuras, así como el cambio en la extensión de la primera zona de Brillouin.
3. 3. En un experimento de difracción de neutrones, neutrones de una determinada energía interactúan con los fonones de un cristal, perdiendo energía. Las longitudes de onda del haz de neutrones son de 3.14 \AA y 5.00 \AA antes y después de la dispersión. El vector de ondas de los neutrones dispersados, \vec{k}' forma un ángulo de 45° con el vector \vec{k} de los neutrones incidentes. Teniendo en cuenta estos datos, calcula la longitud de onda de los fonones que intervienen en este proceso de dispersión.
3. 4. Una experiencia Brillouin se puede realizar con diferentes geometrías experimentales, según muestra la parte superior de la figura [*J. Raman Spectrosc.* 34, 633-637 (2003)]. En los esquemas se aprecia que un fotón con vector de onda k_i (en el vacío) incide sobre un medio transparente con índice de refracción n , es dispersado por un fonón con vector de onda q y finalmente la radiación con vector de onda k_d es detectada.



- a) Calcula el vector de onda del fonón que interviene en cada proceso de dispersión.
- b) En una experiencia Brillouin llevada a cabo con agua a alta presión y temperatura, en la configuración de retrodispersión, se ha obtenido el espectro de la parte de bajo de la figura [*Ultrasonics 44, e1495-e1498 (2006)*]. La raya central se corresponde con la difusión elástica de la radiación incidente ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$). La líneas B_1 y B_2 están asociadas a la difusión inelástica de la radiación incidente con la creación o aniquilación de un fonón. Sabiendo que el índice de refracción en las condiciones del experimento tiene un valor de 1.42, calcula la velocidad del sonido en el agua.
3. 5. Considerad el cristal bidimensional con un solo tipo de átomos dispuestos como se indica en la figura adjunta.

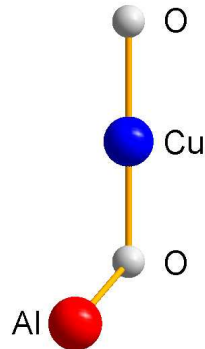


- a) Calculad la menor longitud de onda que puede tener una onda acústica que se propague en el cristal.
- b) Calculad el número de modos normales que puede haber en un cristal de este tipo que mida 1 cm^2 .
3. 6. Considerad un cristal tridimensional con un eje de rotación de orden 4. Demostrad que si la dirección del vector de ondas del fonón, \vec{k} , coincide con este eje, uno de los modos normales está polarizado paralelamente a \vec{k} y los otros dos son degenerados y polarizados perpendicularmente a \vec{k} .
3. 7. La velocidad de propagación del sonido en una barra cilíndrica es un 5% mayor cuando se la somete a un esfuerzo en la dirección longitudinal. Suponiendo que la deformación es uniforme:
- a) Discutid si el esfuerzo es de tracción o compresión.
- b) Sabiendo que el módulo de Young de la barra es de $2 \times 10^{11} \text{ Pa}$, estimar el valor del esfuerzo aplicado.
3. 8. En este problema vamos a estimar la velocidad del sonido en el Na líquido. Para ello:
- a) Calcula la fuerza restauradora que aparece cuando se desplaza un ión de Na de su posición de equilibrio una distancia r , considerando que la fuerza es debida a la nube de carga electrónica de radio r centrada en la posición de equilibrio.
- b) Estima el módulo de compresibilidad B mediante su definición $P = -B \frac{\Delta V}{V}$.
- c) Calcula la velocidad del sonido.

Para resolver el problema se puede considerar que la coordinación de los átomos de Na en el líquido es muy parecido al del Na en la estructura bcc , con una constante de red de 4.23 \AA .

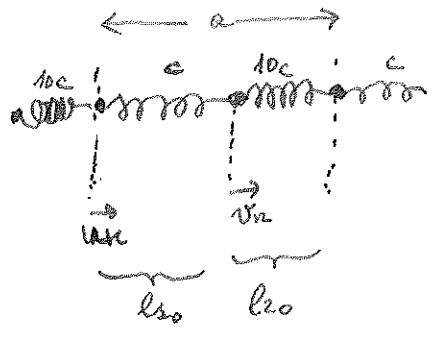
DATO: Densidad del Na líquido: 920 kg/m^3

3. 9. El objetivo del problema es estudiar los modos de vibración de la *delafosita* $CuAlO_2$ (problema 1.11) a partir de un modelo de muelles. Para simplificar el cálculo aprovecharemos al máximo la simetría de la estructura.



- Consideramos que el vector de ondas de los fonones estudiados tienen la dirección del enlace $Cu - O$, correspondiente a un eje de simetría de orden 3. Analizamos únicamente los modos de vibración polarizados según el eje de simetría (problema 3.6). Escribe la lagrangiana del sistema en esas condiciones.
- Deduce las ecuaciones del movimiento.
- Tanto el átomo de Cu como el de Al están situados en sendos centros de inversión. ¿Qué restricciones impone este hecho a su movimiento en los modos de vibración con simetría par? ¿Cómo ha de ser el movimiento de los oxígenos?
- Calcula la frecuencia de vibración del modo par en centro de zona.

3.1



$$\mathcal{L} = \mathcal{T} - \mathcal{V}; \quad \mathcal{T} = \sum_i \frac{1}{2} m (\dot{u}_i^2 + \dot{v}_i^2)$$

$$\mathcal{V} = \sum_i \frac{1}{2} (c \cdot (v_i - u_i)^2 + 10c (u_{i+1} - v_i)^2)$$

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i (m \dot{u}_i^2 + m \dot{v}_i^2 - c (v_i - u_i)^2 + \underbrace{10c}_{c'} (u_{i+1} - v_i)^2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_j} = m \ddot{u}_j \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_j} \right) = m \ddot{u}_j$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_j} = m \ddot{v}_j \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{v}_j} \right) = m \ddot{v}_j$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_j} = +c (v_j - u_j) - c' (u_j - v_{j-1})$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_j} = -c (v_j - u_j) + c' (u_{j+1} - v_j)$$

$$\bullet \quad m \ddot{u}_j - c (v_j - u_j) + c' (u_j - v_{j-1}) = 0$$

$$m \ddot{u}_j + u_j (c + c') = c v_j + c' v_{j-1}$$

$$\bullet \quad m \ddot{v}_j + c (v_j - u_j) - c' (u_{j+1} - v_j) = 0$$

$$m \ddot{v}_j + v_j (c + c') = c u_{j+1} + c' u_j$$

Ensayamos: $\begin{cases} u_j = u_0 \cdot e^{i(qja - \omega t)} \\ v_j = \tilde{v}_0 \cdot e^{i(qja - \omega t)} \end{cases}$

$$\bullet \quad m \cdot u_0 (-\omega^2) e^{i(qja - \omega t)} + u_0 e^{i(qja - \omega t)} (c + c') = c \tilde{v}_0 e^{i(qja - \omega t)} + c' \tilde{v}_0 e^{i((j-1)a - \omega t)}$$

$$(1) \hookrightarrow -m\omega^2 u_0 + (c + c') u_0 = c \tilde{v}_0 + c' \tilde{v}_0 e^{-iqa} = \tilde{v}_0 (c + c' e^{-iqa})$$

$$\bullet \quad -m \tilde{v}_0 \omega^2 e^{i(qja - \omega t)} + \tilde{v}_0 e^{i(qja - \omega t)} (c + c') = c u_0 e^{i(qja - \omega t)} + c' u_0 e^{i((j+1)a - \omega t)}$$

$$\hookrightarrow -m\omega^2 \tilde{v}_0 + (c + c') \tilde{v}_0 = u_0 (c + c' e^{iqa})$$

$$\frac{\tilde{v}_0}{u_0} = \frac{(c + c' e^{iqa})}{(c + c' - m\omega^2)}$$

$$(2) \rightarrow (-m\omega^2 + c + c') = \frac{\tilde{v}_0}{u_0} (c + c' e^{-iqa}) = \frac{(c + c' e^{iqa})(c + c' e^{-iqa})}{c + c' - m\omega^2}$$

$$(c+c' - m\omega^2)^2 = c^2 + c'^2 + cc'(e^{iqa} + e^{-iqa}) = c^2 + c'^2 + 2cc'\cos qa$$

$$m\omega_{\pm}^2 = c + c' \pm \sqrt{c^2 + c'^2 + 2cc'\cos qa}$$

→ otra manera de hacerlo es calcular el determinante del stma. = 0 (sol. no trivial)

$$b) \left. \frac{\tilde{v}_0}{u_0} \right|_{\pm} = \frac{c + c' e^{iqa}}{c + c' - m\omega_{\pm}^2} = \frac{c + c' e^{iqa}}{\mp \sqrt{c^2 + c'^2 + 2cc'\cos qa}} = \frac{\mp \sqrt{c^2 + c'^2 + 2cc'\cos qa}}{c + c' e^{-iqa}}$$

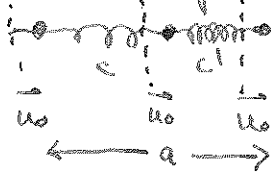
c) Centro de zona

$$\lim_{q \rightarrow 0} m\omega_{\pm}^2 = c + c' \pm \sqrt{c^2 + c'^2 + 2cc'} = c + c' \pm (c+c') = \begin{cases} 0 & // \\ 2(c+c') & // \end{cases}$$

$$\omega_{-} = 0 \rightarrow u_j = u_0$$

$$v_j = \tilde{v}_0 = u_0$$

} Están quietos o desplazados todos lo mismo pero con oscilar → muelles no se comprimen ni elongan respecto al equilibrio

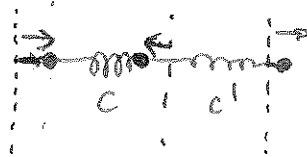


$$\frac{\tilde{v}_0}{u_0} = \frac{c+c'}{c+c'}$$

$$\omega_{+} = 2(c+c')$$

$$\left. \frac{\tilde{v}_0}{u_0} \right|_{+} = -1$$

→ En contrafase



Máxima compresión - elongación de muelles

d)

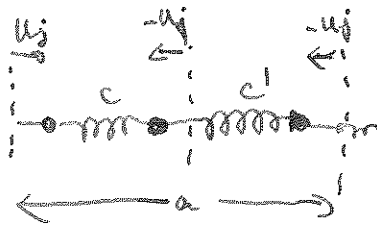
$$q = \pm \pi/a \rightarrow \lambda = 2a$$

$$m\omega_{\pm}^2 = c + c' \pm (c - c') = \begin{cases} 2c \\ 2c' \end{cases}$$

$$\omega_{+} < \omega_{-}$$

$$\left. \frac{\tilde{v}_0}{u_0} \right|_{+} = \frac{c - c'}{\mp (c - c')} = \mp 1$$

$$\omega_{+} \rightarrow \left. \frac{\tilde{v}_0}{u_0} \right|_{+} = -1$$



c' no se comprime

c sí

$$\omega_{+} = \sqrt{\frac{2c}{m}}$$

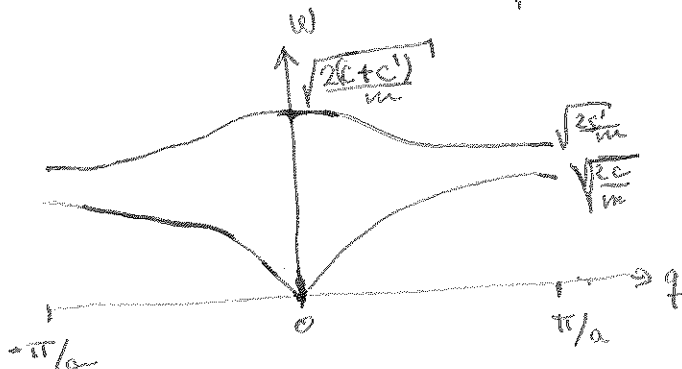
$$\omega_{-} \rightarrow \left. \frac{\tilde{v}_0}{u_0} \right|_{-} = 1$$



c no se comprime

c' sí.

$$\omega_{-} = \sqrt{\frac{2c'}{m}}$$

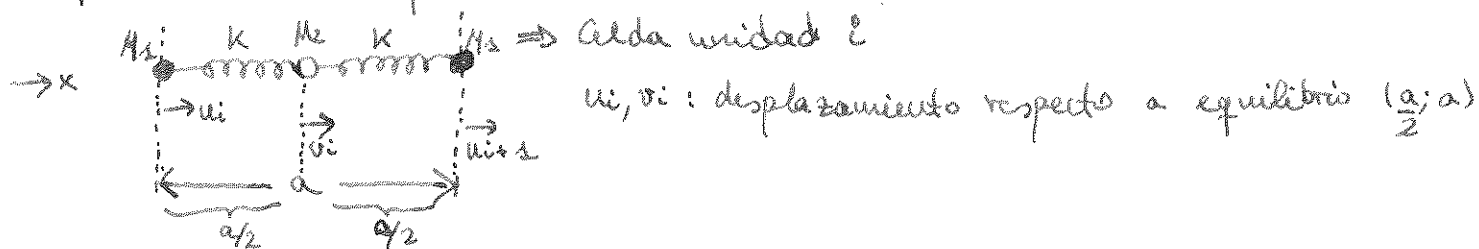


Falta sustituir $c' = 10c$ en todos los resultados

3.2

$M_1 \rightarrow M_2$

equidistantes \rightarrow implica misma constante de acoplamiento (K muelle)



$$T = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (M_1 \dot{u}_i^2 + M_2 \dot{v}_i^2)$$

$$V = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} K [(v_i - u_i)^2 + (u_{i+1} - v_i)^2]$$

$$\alpha = T - V = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{2} (M_1 \dot{u}_i^2 + M_2 \dot{v}_i^2) - \frac{1}{2} K (v_i - u_i)^2 - \frac{1}{2} K (u_{i+1} - v_i)^2 \right\}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial u_j} = M_1 \ddot{u}_j \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \dot{u}_j} \right) = M_1 \ddot{u}_j$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial v_j} = M_2 \ddot{v}_j \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \dot{v}_j} \right) = M_2 \ddot{v}_j$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial u_j} = +K(v_j - u_j) - K(u_j - v_{j-1})$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial v_j} = -K(v_j - u_j) + K(u_{j+1} - v_j)$$

Las Ecuaciones de Lagrange:

$$M_1 \ddot{u}_j - K(v_j - u_j) + K(u_j - v_{j-1}) = 0$$

$$M_2 \ddot{v}_j + K(v_j - u_j) - K(u_{j+1} - v_j) = 0$$

Ensayamos: $\begin{cases} u_j = u_0 \cdot e^{i(\omega t - qj a)} \\ v_j = \tilde{v}_0 \cdot e^{i(\omega t - qj a)} \end{cases} = \frac{\tilde{v}_0}{u_0} u_j \quad \rightarrow \quad u_{j-1} = u_j \cdot e^{-iqa}$

$$M_1 (-\omega^2) u_j - K \left(\frac{\tilde{v}_0}{u_0} - 1 \right) u_j + K \left(u_j - \frac{\tilde{v}_0}{u_0} u_{j-1} \right) = 0$$

$$\hookrightarrow u_j \left[-M_1 \omega^2 - K \left(\frac{\tilde{v}_0}{u_0} - 1 \right) + K \left(1 - \frac{\tilde{v}_0}{u_0} e^{-iqa} \right) \right] = 0$$

$$\hookrightarrow M_1 \omega^2 = 2K - K \frac{\tilde{v}_0}{u_0} (1 + e^{-iqa}) = 0$$

\rightarrow Otra opción es resolverlo como un sistema de Cramer.

$$M_2(-\omega^2) \frac{\tilde{V}_0}{u_0} \cdot u_j + K u_j \left(\frac{\tilde{V}_0}{u_0} - 1 \right) - K (u_j \cdot e^{iqa} - \frac{\tilde{V}_0}{u_0} u_j) = 0$$

$$\frac{\tilde{V}_0}{u_0} u_j \left[-M_2 \omega^2 + K \left(1 - \frac{u_0}{\tilde{V}_0} \right) + K - K \cdot e^{iqa} \cdot \frac{u_0}{\tilde{V}_0} \right] = 0$$

$$\begin{cases} M_2 \omega^2 = K \left(2 - \frac{u_0}{\tilde{V}_0} (1 + e^{iqa}) \right) - \left(2 - \frac{M_2 \omega^2}{K} \right) / (1 + e^{iqa}) = \frac{u_0}{\tilde{V}_0} \\ M_2 \omega^2 = K \left(2 - \frac{\tilde{V}_0}{u_0} (1 + e^{-iqa}) \right) - \left(2 - \frac{M_2 \omega^2}{K} \right) / (1 + e^{-iqa}) = \frac{\tilde{V}_0}{u_0} \end{cases}$$

↳ Multiplicamos ambas ecuaciones para obtener $\omega(K)$

$$\frac{u_0}{\tilde{V}_0} \cdot \frac{\tilde{V}_0}{u_0} = 1 = \frac{\left(2 - \frac{M_2 \omega^2}{K} \right) \left(2 - \frac{M_2 \omega^2}{K} \right)}{(1 + e^{iqa})(1 + e^{-iqa})} = \frac{\left(4 - \frac{2\omega^2}{K} (M_1 + M_2) + \frac{M_1 M_2 \omega^4}{K^2} \right)}{1 + 1 + 2 \cos qa}$$

$$\Rightarrow 2(1 + \cos qa) = 4 \cos^2 \left(\frac{qa}{2} \right) = 4 - \frac{2\omega^2}{K} (M_1 + M_2) + \frac{M_1 M_2 \omega^4}{K^2}$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\omega^2}{K} \right)^2 M_1 M_2 - \left(\frac{\omega^2}{K} \right) 2(M_1 + M_2) + 4 \sin^2 \frac{qa}{2} = 0$$

$$\frac{\omega^2}{K} \equiv x$$

$$x_{\pm} = \frac{2(M_1 + M_2) \pm \sqrt{4(M_1 + M_2)^2 - 4 \cdot 4 \sin^2 \frac{qa}{2} \cdot M_1 M_2}}{2 M_1 M_2}$$

$$= \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - 4 \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \cdot \frac{1}{M_1 M_2}}$$

$$\omega_{\pm}^2 = K x_{\pm} = \frac{1}{\mu} + \sqrt{\left(\frac{1}{\mu} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)} ; \mu = \text{masa reducida: } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

Cuando $M_1 \rightarrow M_2 \equiv M$:

$$x_{\pm} = \frac{2}{M} \pm \sqrt{\frac{4}{M^2} - \frac{4}{M^2} \sin^2 \frac{qa}{2}} = \frac{2}{M} \left(1 \pm \cos \frac{qa}{2} \right)$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{2K}{M} \left(1 \pm \cos \frac{qa}{2} \right) \begin{cases} \omega_+^2 = \frac{4K}{m} \cos^2 \frac{qa}{4} \\ \omega_-^2 = \frac{4K}{m} \sin^2 \frac{qa}{4} \end{cases}$$

A comparar con caso 1 átomo por celda:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{4K_s}{M} \sin^2 \left(\frac{qa'}{2} \right) \rightarrow \text{Coincide dado que } a' = \frac{a}{2} \text{ (distancia entre átomos contiguos)}$$

Además, la 1ª z.B. se reduce a la unidad, con lo que la solución ω_+^2 se obtiene reflejando ω_-^2 respecto a eje vertical $q = \frac{\pi}{2a}$ (plegamiento), de manera que se forme la zona óptica entre 0 y $\frac{\pi}{2a} = \frac{\pi}{2}$. // ver teoría

$$k = 3,14 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow k = 2\pi/\lambda$$

$$\lambda' = 5,00 \text{ \AA} \quad k' = 2\pi/\lambda'$$

$$\theta = \vec{k}, \quad \vec{k}' = 45^\circ$$

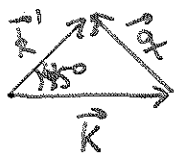
$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q} \quad \dots \text{ vector de ondas del fonón} \\ \text{(Condición de Bragg)}$$

$$|\vec{k}' - \vec{k}|^2 = |\vec{q}|^2$$

$$k'^2 + k^2 - 2\vec{k}'\vec{k} = q^2 = k'^2 + k^2 - 2kk' \cos 45^\circ$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda_q} \rightarrow \lambda_q = \frac{2\pi}{q} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\lambda'^2} + \frac{1}{\lambda^2} - \frac{2}{\lambda'\lambda} \frac{1}{\sqrt{2}}}}$$

$$\lambda_q = 4,41 \text{ \AA}$$



otra manera: $\vec{k} = k \hat{x}$

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda'} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{y} \right) - \frac{2\pi}{\lambda} (1, 0)$$

$\theta = 45^\circ$, podría ser signo -

3.4

a) $k_i; k_d$
n

→ Caso anterior:

$$\vec{k}_i = -k_i \hat{y} \quad \vec{k}_d = k_d \hat{x} \quad \text{en vacío}$$

$$\vec{k}_d - \vec{k}_i = ?$$

al entrar en medio de refracción:

Por ley de Snell no hay refracción ($\theta_i = 0^\circ$)

$$\Delta \sin \theta_i = n \sin \theta_r$$

$$\text{como } \omega = ck_0 = \omega' = v k' \rightarrow k' = \frac{v}{c} k_0 = n k_0$$

$$\Rightarrow \vec{k}'_i = -n k_i \hat{y} \quad \vec{k}'_d = n k_d \hat{x} \quad \rightarrow \vec{k}'_d - \vec{k}'_i = \vec{q} = n (k_d, k_i)$$

vector de ondas del fonón

caso b)

$$\vec{k}_i = -k_i \hat{y}; \quad \vec{k}'_i = -n k_i \hat{y}; \quad \vec{k}_d = k_d \hat{y}; \quad \vec{k}'_d = n k_d \hat{y}$$

$$\vec{q} = \vec{k}'_d - \vec{k}'_i = n (0, k_d + k_i)$$

caso c)

$$\vec{k}_i = k_i (\cos i, -\sin i); \quad \vec{k}_d = k_d (\cos i, \sin i)$$

$$\hookrightarrow \sin i = n \sin r \rightarrow r = \text{asin} \left(\frac{\sin i}{n} \right)$$

$$\vec{k}_i' = k_i' (\cos r, -\sin r)$$

$$\vec{k}_d' = k_d' (\cos r, \sin r)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_d' - \vec{k}_i' = (\cos r (k_d' - k_i'), \sin r (k_d' + k_i'))$$

$$= n (\cos r (k_d - k_i), \sin r (k_d + k_i))$$

b)

$$\lambda_i = 514,5 \text{ nm} \quad (\text{difusión elástica})$$

$$n = 1,42 \quad \hookrightarrow k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}; \quad \omega_i = c k_i$$

retrodispersión \rightarrow apartado a) caso b)

$$\vec{q} = n (0, k_d + k_i) \rightarrow$$

$$k_d = \frac{2\pi}{\lambda_d}$$

$\lambda_d \rightarrow$ leer del gráfico. (B1, B2, simétricos)

$$\Delta\sigma \approx 0,685 \text{ cm}^{-2} = 68,5 \text{ m}^{-2}$$

$$\hookrightarrow \Delta\sigma = \frac{2n \cdot \nu}{c \lambda_i}$$

\nearrow fórmula sacada del artículo de referencia (ultrasónicos...)
 \hookrightarrow accesible por VPN

~~$$\hookrightarrow \lambda_d = 514,48 \text{ nm} \rightarrow k_d = 2\pi/\lambda_d$$~~

~~$$\frac{q}{\omega_i} = \frac{\omega_i}{v_s} \rightarrow \omega_s = \omega_i / \frac{q}{\omega_i} = \frac{\omega_i}{n(k_d + k_i)} = \frac{c}{n} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_i} \cdot \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{\lambda_d} + \frac{2\pi}{\lambda_i}\right)}$$~~

~~$$= \frac{c}{n} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\lambda_i}{\lambda_d}} = 0,41 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad ? \dots \text{ ¿alt?}$$~~

$$v = \frac{\lambda_i \cdot c \cdot \Delta\sigma}{2n} = 3723 \text{ m/s}$$

3.5

a) $\langle \lambda \rightarrow \rangle w, > k$

$\lambda = \frac{2\pi}{\lambda} = 2a$ (caso 1D) $\rightarrow 8$
 $\vdots \rightarrow$ distancia entre átomos $\rightarrow 10$

$\frac{\lambda + \lambda}{2} = \frac{2\lambda}{2} = \lambda \rightarrow$ No hay extinción total
 } desfasados $\frac{\lambda}{2} \rightarrow$ extinción



$\lambda = 2 \cdot \cancel{4} = 8$

10 //

$\lambda = 2 \cdot \cancel{4\sqrt{2}} = 4\sqrt{2}$

b) $S = 1 \text{ cm}^2 = (N_1 \cdot 5 \text{ cm}) \cdot (N_2 \cdot 4 \text{ cm})$

3.6

eje de rotación de orden 4, alta simetría

Matriz dinámica

$m\omega^2 \vec{u} = D(\hat{q}) \cdot \vec{u}$

Sistema rotado:

$\vec{u}' = R_{90} \vec{u} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \\ & & 1 \end{pmatrix} \vec{u} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix} \vec{u}$
 $\theta = 90^\circ$

Aparte:

$m\omega^2 \vec{u}' = D'(\hat{q}) \cdot \vec{u}' \rightarrow$ Impone simetría orden 4 $\Rightarrow D' \equiv D$!
 eje

$m\omega^2 R_{90} \vec{u} = D'(\hat{q}) \cdot R_{90} \vec{u} \quad ; \quad R_{90} \circ R_{-90} = I$

$\downarrow \cdot R_{-90}$

$m\omega^2 \vec{u} = R_{-90} D'(\hat{q}) R_{90} \vec{u} = D(\hat{q}) \cdot \vec{u}$

$\hookrightarrow R_{-90} D R_{90} = D \rightarrow D$ invariante bajo rotación 90°

$D = \begin{pmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{pmatrix}$ (matriz simétrica)

$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix} D \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d & b & f \\ -e & -d & -e \\ e & f & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b & -d & f \\ -d & a & -e \\ f & -e & c \end{pmatrix}$

eje $\rightarrow \begin{pmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{pmatrix} \rightarrow a=b ; d=-d=0 ; e=f=-e=0$
 $c=c$

$$D = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & c \end{pmatrix}$$

eje z : eje rotación
↳ asociado autovector c.

En efecto, los subespacios propios son el plano x-y (degeneración para autovector a) y el eje z de rotación. Por tanto, los modos normales están polarizados uno según z (eje rot.) y dos perpendicularmente y degenerados.

3.7

$$v_s' = 2,05 v_s$$

... deformando

a) $v_s \sim \frac{1}{\lambda}$

$v_s > \rightarrow \lambda < \rightarrow \lambda \propto a \rightarrow a < \rightarrow$ Compresión

↑ distancia entre átomos

3.8

↙

3.8

Ma. líquido

a)

→ ρ_e de (nube electrónica)

ρ_e

Por Tma. de Gauss: $\int \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{Q_{enc}}{\epsilon_0} = \frac{\rho_e \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\epsilon_0} = E \cdot 4\pi r^2$

$$L_0 \vec{E} = \frac{\rho_e \cdot n \cdot \hat{u}_r}{3\epsilon_0}$$

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E}$$

↑ carga del ión

→ será fuerza restauradora porque $q \cdot \rho_e < 0$ (cargas opuestas)

↳ si es simple, $q = |e|$

b) $P = -B \frac{\Delta V}{V}$; $v = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$ con $B \equiv$ módulo de compresibilidad
↓ presión $\rho \equiv$ densidad de masa

Supones estructura bcc, con $a = 4,23 \text{ \AA}$

$$V(\text{bcc}) = a^3 \rightarrow dV = 3a^2 da = 3V \rightarrow dV = 3 da$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta a}{a}$$

En la bcc, la diagonal del cubo es $\sqrt{3}a$, y en ella hay tres esferas de contacto, de radio R.

↓
Tma. Pitágoras



$2R$ representa la longitud del enlace entre nodos de la red. (átomos)

↳ Se ve que $4R = \sqrt{3}a$

↳ $4\Delta R = \sqrt{3}\Delta a$, donde $\Delta R = r$ (desplazamiento respecto al equilibrio)

↳ $\Delta a = -\frac{4}{\sqrt{3}}r$

↳ $\frac{\Delta V}{V} = -\frac{3 \cdot 4}{\sqrt{3}} \cdot \frac{r}{a} = -\frac{12}{\sqrt{3}} \cdot \frac{r}{a}$

$\frac{\text{Nátomos}}{\text{Sup}} = \frac{\text{Nátomos alda W-S}}{\text{Área W-S}}$
= $\frac{1 \text{ át}}{a^2}$ (Wigner-Seitz)

$P = \frac{F_{\text{total}}}{A} = \frac{\text{Nat} \cdot F_{\text{diag}}}{A}$
↳ superficie



= $\frac{1}{a^2} F_{\text{diag}}$ → F_{diag} actúa sobre la diagonal
↳ de nuevo factor $\sqrt{3}$ → $F_{\text{diag}} = F/\sqrt{3}$

= $\frac{1}{a^2} \frac{F}{\sqrt{3}} = -B \frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{e f e r}{3\sqrt{3}\epsilon_0}$

↳ $B = -\frac{P}{\frac{\Delta V}{V}} = \frac{1 e f e r}{\sqrt{3} \epsilon_0 a^2} = \frac{3 e f e}{36 \epsilon_0 a}$ independiente de r ✓

$\rho = 920 \text{ kg/m}^3$

$\rho_e = e \cdot n = e \cdot \frac{N^{\text{át}}}{\text{Vol}} = e \cdot \frac{N^{\text{át}}}{\text{m}^3/\rho} = e \rho \cdot \frac{N_A \cdot \text{mát}}{\rho_m \cdot \text{mát}} = e \rho \cdot \frac{N_A}{\rho_m}$

n = Avogadro

peso molecular = $22,99 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$

↳ $\rho_e = 3,86 \cdot 10^9 \text{ C/m}^3$

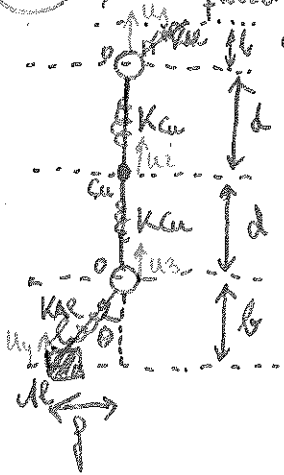
$B = \frac{e \rho_e}{36 \epsilon_0 a} = 4,59 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 4,6 \text{ GPa}$ → material blando
 $B(\text{Si}) \rightarrow 40 \text{ GPa}$
 $B(\text{Diamante}) \rightarrow 480 \text{ GPa}$

↳ orden de magnitud correcto.

c) $v_0 = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = 2233 \text{ m/s}$ } Estimación correcta ✓

$v_{\text{exp}} = 2500 \text{ m/s}$

3.9 a) En equilibrio:



En la hoja nº 2 se realiza el procedimiento correctamente. La gravedad no juega ningún papel.

Desplazamientos serán sólo verticales, $f = \text{cte}$.

u_i : desplazamiento respecto a posición de equilibrio

$$T = \frac{1}{2} m_0 (\dot{u}_1^2 + \dot{u}_3^2) + \frac{1}{2} m_{Cu} \dot{u}_2^2 + \frac{1}{2} m_{Al} \dot{u}_4^2$$

obitado $\frac{1}{2} K_{Al} (u_4 + u_3 - u_2)^2 \rightarrow$ ver hoja nº 2

$$V = \frac{1}{2} K_{Cu} (u_2 - u_1)^2 + \frac{1}{2} K_{Cu} (u_3 - u_2)^2 + \frac{1}{2} K_{Al} (l' - l)^2$$

$$l'^2 = b^2 + f^2$$

$$l'^2 = (b + u_3 - u_4)^2 + f^2$$

$$l'^2 - l^2 = b^2 \left(1 + \frac{u_3 - u_4}{b}\right)^2 + f^2 - b^2 - f^2 \approx b^2 + 2b(u_3 - u_4) - b^2 = 2b(u_3 - u_4)$$

$$l'^2 - l^2 = (l' - l)(l' + l) \approx \Delta l \cdot 2l \rightarrow \Delta l = \frac{b}{2l} (u_3 - u_4) = \cos \theta (u_3 - u_4)$$

Las aproximaciones se han realizado suponiendo pequeños despla-

zamientos $u_3 - u_4 \ll l'$ respecto a la posición en equilibrio.

$$b (l' - l)^2 = \Delta l^2 = \cos^2(\theta) \cdot (u_3 - u_4)^2 \quad ; \quad \cos \theta = \frac{b}{l} = \text{cte}$$

$$d = T - V = \frac{1}{2} m_0 (\dot{u}_1^2 + \dot{u}_3^2) + \frac{1}{2} m_{Cu} \dot{u}_2^2 + \frac{1}{2} m_{Al} \dot{u}_4^2 - \frac{1}{2} K_{Cu} (u_2 - u_1)^2 - \frac{1}{2} K_{Cu} (u_3 - u_2)^2 - \frac{1}{2} K_{Al} (u_3 - u_4)^2 \cdot \cos^2 \theta$$

→ Pasar a hoja 2

$$\frac{\partial d}{\partial u_1} = m_0 \dot{u}_1 \rightarrow \frac{d}{dt} \frac{\partial d}{\partial \dot{u}_1} = m_0 \ddot{u}_1 \quad ; \quad \frac{\partial d}{\partial u_3} = m_0 \dot{u}_3 \rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial d}{\partial \dot{u}_3} \right) = m_0 \ddot{u}_3$$

$$\frac{\partial d}{\partial u_2} = m_{Cu} \dot{u}_2 \rightarrow \frac{d}{dt} \frac{\partial d}{\partial \dot{u}_2} = m_{Cu} \ddot{u}_2 \quad ; \quad \frac{\partial d}{\partial u_4} = m_{Al} \dot{u}_4 \rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial d}{\partial \dot{u}_4} \right) = m_{Al} \ddot{u}_4$$

$$\frac{\partial d}{\partial u_1} = -K_{Cu} (u_2 - u_1)$$

$$\frac{\partial d}{\partial u_2} = K_{Cu} (u_1 - u_2) - K_{Cu} (u_2 - u_3) = -(2u_2 - u_1 - u_3) K_{Cu}$$

$$\frac{\partial d}{\partial u_3} = K_{Cu} (u_2 - u_3) - \tilde{K}_{Al} (u_3 - u_4) = -u_3 (K_{Cu} + \tilde{K}_{Al}) + K_{Cu} u_2 + \tilde{K}_{Al} u_4$$

$$\frac{\partial d}{\partial u_4} = \tilde{K}_{Al} (u_3 - u_4) = -\tilde{K}_{Al} (u_4 - u_3)$$

Ecuaciones de movimiento: $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial u_i} = 0 \rightarrow$ Sistema 4 ecuaciones diferenciales acopladas

$$m_0 \ddot{u}_1 + K_{Au} (u_1 - u_2) = 0 \rightarrow m_0 \ddot{u}_1 + K_{Au} u_1 = K_{Au} u_2$$

$$m_{Cu} \ddot{u}_2 + K_{Au} (2u_2 - u_1 - u_3) = 0 \rightarrow m_{Cu} \ddot{u}_2 + 2K_{Au} u_2 = K_{Au} (u_1 + u_3)$$

$$m_0 \ddot{u}_3 + (K_{Au} + \tilde{K}_{Al}) u_3 - K_{Au} u_2 - \tilde{K}_{Al} u_4 = 0 \rightarrow m_0 \ddot{u}_3 + (K_{Au} + \tilde{K}_{Al}) u_3 =$$

$$m_{Al} \ddot{u}_4 + \tilde{K}_{Al} (u_4 - u_3) = 0 \rightarrow m_{Al} \ddot{u}_4 + \tilde{K}_{Al} u_4 = \tilde{K}_{Al} u_3$$

c) ^{NO} Si el átomo de Cu está en un centro de inversión, implica que la distancia hasta el O superior e inferior es similar en todo momento

$$\frac{1}{2} u_1 - u_2 = u_2 - u_3 + d$$

$$\hookrightarrow 2u_2 = u_1 + u_3$$

Por la 2ª ecuación de movimiento, $\ddot{u}_2 = 0 \rightarrow u_2 = \text{cte}$

Para modo con simetría par, restringe que $u_2 = 0 \rightarrow$ Por tanto $u_1 = -u_3$

Por tanto el movimiento de los oxígenos es opuesto:

$$\hookrightarrow m_0 \ddot{u}_1 + K_{Au} u_1 = 0 \quad (\text{oscilador armónico})$$

$$u_2 = 0$$

$$\text{frecuencia } \omega^2 = \frac{K_{Au}}{m_0}$$

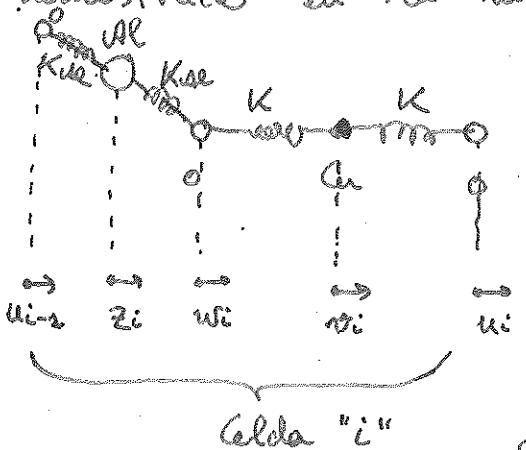
Como $u_3 = -u_1$, esperamos una ecuación similar de oscilador.

$$m_0 \ddot{u}_3 + K_{Au} u_3 = 0$$

Como el átomo de Al es también centro de inversión, $u_4 = -u_3 = 0$. Aunque sólo representamos los átomos de la celda unidad, en realidad hay más átomos y muelles a continuación que no hemos tenido en cuenta en el lagrangiano (cadena lineal). Es por ello que hay inconsistencia en las ecuaciones, con lo que en la próxima página haremos el procedimiento más formal, considerando la cadena lineal.

d) En centro de zona, $q = 0 \rightarrow \omega_c^2 = \frac{K + \tilde{K}}{m_0}$

Si suponemos que se trata de una cadena lineal con 4 átomos por celda unidad (donde el átomo de Al no está en la vertical, pero podemos tratarlo como tal si cambiamos K_{Al} por \tilde{K}_{Al} , como hemos demostrado en la hoja anterior



$$K \equiv K_{Cu}; \quad \tilde{K} = K_{Al} \cos^2 \theta$$

$$\rightarrow T = \sum_i \frac{1}{2} (m_0 \dot{u}_i^2 + \dot{w}_i^2) + m_{Cu} \dot{v}_i^2 + m_{Al} \dot{z}_i^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i (K (u_i - v_i)^2 + K (v_i - w_i)^2 + 3\tilde{K} (z_i - u_{i-1})^2 + 3\tilde{K} (w_i - z_i)^2)$$

↑
pequeños desplazamientos

a) $\mathcal{L} = T - V$

b) $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_i} = m_0 \dot{u}_i$; $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{v}_i} = m_{Cu} \dot{v}_i$; $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{w}_i} = m_0 \dot{w}_i$; $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{z}_i} = m_{Al} \dot{z}_i$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_i} = -K (u_i - v_i) + \tilde{K} (z_{i+1} - u_i)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_i} = K (u_i - v_i) - K (v_i - w_i)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial w_i} = K (v_i - w_i) - \tilde{K} (w_i - z_i)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z_i} = \tilde{K} (w_i - z_i) - \tilde{K} (z_i - u_{i-1})$$

Ecuaciones de movimiento:

$$m_0 \ddot{u}_i + (\tilde{K} + K) u_i = K v_i + \tilde{K} z_{i+1}$$

$$m_{Cu} \ddot{v}_i + 2K v_i = K (u_i + w_i)$$

$$m_0 \ddot{w}_i + (\tilde{K} + K) w_i = K v_i + \tilde{K} z_i$$

$$m_{Al} \ddot{z}_i + 2\tilde{K} z_i = \tilde{K} (w_i + u_{i-1})$$

c) Restricciones:

• Cu centro de inversión $\rightarrow u_i - v_i = v_i - w_i \rightarrow 2v_i = u_i + w_i$

de insertar en ecuación 2):

$$m_{Cu} \ddot{v}_i = 0 \rightarrow v_i = cte \rightarrow \dot{v}_i = 0 \quad \forall i \text{ (dejarlos así para simetría par)}$$

• Al centro de inversión $\rightarrow w_i - z_i = z_i - u_{i-1} \rightarrow 2z_i = w_i + u_{i-1}$

de insertar en ecuación 4):

$$m_{Al} \ddot{z}_i = 0 \rightarrow z_i = cte \rightarrow \dot{z}_i = 0 \quad \forall i \text{ (simetría par)}$$

Por tanto Cu y Al están quietos en cualquier celda. ✓

Las ecuaciones 1) y 3) de los orígenes quedan:

$$v_i = \dot{z}_i = 0$$

$$m_0 \ddot{u}_i + (k + \tilde{k}) u_i = 0$$

$$a_i \rightarrow c_i$$

$$m_0 \ddot{w}_i + (k + \tilde{k}) w_i = 0$$

$$2v_i = w_i + u_i = 0 \rightarrow w_i = -u_i$$

Por tanto los movimientos de O son opuestos:



(en contrafase, defase de π , signo cambiado)

Suponemos solución
 $u_m = e^{i(km a - \omega t)}$

u_0

a: tamaño celda unidad

$$-m_0 \omega^2 + (k + \tilde{k}) = 0$$

$$\rightarrow \omega^2 = \frac{k + \tilde{k}}{m_0}$$

$$\forall q$$

$$v_m = v_0 e^{i(km a - \omega t)}$$

↳ Ecuación análoga (están desacopladas)

$$v_0 = -u_0 \rightarrow \frac{v_0}{u_0} = -1 \quad \forall q$$

$$d) \omega(q=0) = \frac{k + \tilde{k}}{m_0}$$

↳ centro de zona

(en realidad no varía porque las ecuaciones están desacopladas)

↳ Muelles Cu-O se comprimen, O-Id se alargan y viceversa.

Modo de vibración par con frecuencia única.

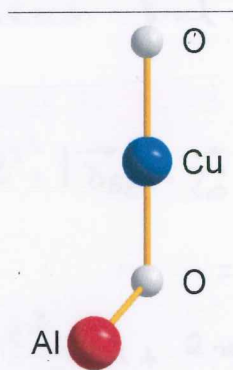
El razonamiento de que el modo ~~par~~ no varía en frecuencia al salirnos de centro de zona no es cierto porque fuera de centro de zona

los modos no pueden clasificarse en pares e impares.

↓
 al restringir a modo par antes ya las restringido implícitamente $q=0$, por tanto sólo son casos

desacoplados $\Leftrightarrow q=0 \Leftrightarrow$ modo par

El objetivo del problema es estudiar los modos de vibración de la *delafosita* $CuAlO_2$ (problema ??) a partir de un modelo de muelles. Para simplificar el cálculo aprovecharemos al máximo la simetría de la estructura.



- Consideramos que el vector de ondas de los fonones estudiados tienen la dirección del enlace $Cu - O$, correspondiente a un eje de simetría de orden 3. Analizamos únicamente los modos de vibración polarizados según el eje de simetría (problema ??). Escribe la lagrangiana del sistema en esas condiciones.
- Deduce las ecuaciones del movimiento.
- Tanto el átomo de Cu como el de Al están situados en sendos centros de inversión. ¿Qué restricciones impone este hecho a su movimiento en los modos de vibración con simetría par? ¿Cómo ha de ser el movimiento de los oxígenos?
- Calcula la frecuencia de vibración del modo par en centro de zona.

$$L = \frac{1}{2} \sum_i (m_i \dot{x}_i^2 + m_i \dot{y}_i^2 + m_i \dot{z}_i^2) - \frac{1}{2} \sum_k K_1 [(x_{Cu} - x_{O1})^2 + (x_{Cu} - x_{O2})^2] - \dots - \frac{1}{2} \sum_k K_2 [(x_{Al} - x_{O1})^2 + (y_{Al} - y_{O1})^2]$$

Expresiones mov. según ej^z

$$T = \sum \frac{1}{2} (m_a \dot{a}_n^2 + m_b \dot{b}_n^2 + m_c \dot{c}_n^2 + m_b \dot{d}_n^2)$$

¿Cómo se cotiza muelle Ga-O?

Posición inicial: $\vec{r}_{Ga} = 0$
 $\vec{r}_0 = d_1 \cos \alpha \hat{i} + d_1 \sin \alpha \hat{j}$ $\left\{ e = |\vec{r}_{Ga} - \vec{r}_0| = d_1 \right.$

Posición final: $\vec{r}'_{Ga} = a \hat{j}$
 $\vec{r}'_0 = d_1 \cos \alpha \hat{i} + (d_1 \sin \alpha + b) \hat{j}$

$$l'^2 = |\vec{r}'_{Ga} - \vec{r}'_0|^2 = d_1^2 \cos^2 \alpha + d_1^2 \sin^2 \alpha + (b-a)^2 + 2d_1 \sin \alpha (b-a)$$

$$= d_1^2 + (b-a)^2 + 2d_1 \sin \alpha (b-a)$$

$$\frac{l'^2}{d_1^2} = 1 + 2 \sin \alpha \frac{(b-a)}{d_1} + \frac{(b-a)^2}{d_1^2}$$

$$\frac{l'}{d_1} = 1 + \sin \alpha \frac{(b-a)}{d_1}$$

$$l' = d_1 + \sin \alpha (b-a)$$

$$\Delta l = \sin \alpha (b-a)$$

do algunos más conectados
 m 3 átomos de Ga. Además
 K₁ (conclusión proporcional
 según ej^z)
 K₂

$$V = \frac{1}{2} \sum \frac{3}{2} C_1 m_a^2 (a_n - d_{n-1})^2 + \sum \frac{3}{2} C_1 \sin^2 \alpha (b_n - a_n)^2 + \sum \frac{1}{2} K_2 (c_n - b_n)^2 + \sum \frac{1}{2} C_2 (d_n - c_n)^2$$

$$Q = \frac{1}{2} \sum (m_a \dot{a}_n^2 + m_b \dot{b}_n^2 + m_c \dot{c}_n^2 + m_b \dot{d}_n^2) - \frac{1}{2} \sum K_1 [(a_n - d_{n-1})^2 + (b_n - a_n)^2] - \frac{1}{2} \sum K_2 [(c_n - b_n)^2 + (d_n - c_n)^2]$$

$$\begin{cases} m_a \ddot{a}_n = -k_1(a_n - d_{n-1}) + k_1(b_n - a_n) = -2k_1 a_n + k_1 b_n + k_1 d_{n-1} & (1) \\ m_b \ddot{b}_n = -k_1(b_n - a_n) + k_2(c_n - b_n) = k_1 a_n - (k_1 + k_2) b_n + k_2 c_n & (2) \\ m_c \ddot{c}_n = -k_2(c_n - b_n) + k_2(d_n - c_n) = k_2 b_n - 2k_2 c_n + k_2 d_n & (3) \\ m_d \ddot{d}_n = k_1(a_{n+1} - d_n) - k_2(d_n - c_n) = k_1 a_{n+1} + k_2 c_n - (k_1 + k_2) d_n & (4) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} a_n &= a_0 e^{i[q(n\frac{c_0}{2} - \omega t)]} \\ b_n &= b_0 e^{i[q(n\frac{c_0}{2} + d_1 \sin \alpha) - \omega t]} = b_0 e^{i q d_1 \sin \alpha} \frac{a_n}{a_0} \stackrel{\text{centro zona}}{\downarrow} \approx \frac{b_0}{a_0} a_n \\ c_n &= c_0 e^{i[q(n\frac{c_0}{2} + d_1 \sin \alpha + d_2) - \omega t]} = c_0 e^{i q (d_1 \sin \alpha + d_2)} \frac{a_n}{a_0} \approx \frac{c_0}{a_0} a_n \\ d_n &= d_0 e^{i[q(n\frac{c_0}{2} + d_1 \sin \alpha + 2d_2) - \omega t]} = d_0 e^{i q (d_1 \sin \alpha + 2d_2)} \frac{a_n}{a_0} \approx \frac{d_0}{a_0} a_n \end{aligned}$$

- Modo par. Como hay centro de inversión en b_n y b_0 , ambos han de quedar en reposo. Los orígenes se han de mover en oposición de fase



$$\begin{aligned} a &= c = 0 \\ b &= -d \end{aligned}$$

$$(2) \quad -m_b \omega^2 = -(k_1 + k_2) \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{m_b}} = \sqrt{\frac{3k_1 \sin^2 \alpha + k_2}{m_b}}$$

- Modo impar. No hay restricciones en mov. de b_n y b_0 . Los orígenes se han de mover en fase

$$b = d$$

4. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS SÓLIDOS

4. 1. Considerar una cadena monoatómica lineal de constante de red a , cuya relación de dispersión viene dada por $\omega^2(k) = \frac{2}{M}C[1 - \cos(ka)]$. Calcular:
- La velocidad del sonido en ese medio.
 - La densidad de estados de fonón.
 - La densidad de estados en la aproximación de Debye.
 - Comparar gráficamente las densidades de estados de los apartados b) y c).
4. 2. Considera un sólido tridimensional isótropo a temperatura T . Utilizando la aproximación de Debye, calcula la probabilidad de encontrar un fonón con frecuencia ω , sabiendo que viene dada por el producto de la probabilidad de ocupación $\langle n \rangle$ a esa frecuencia y el número de estados con esa frecuencia. ¿Cuál será la frecuencia más probable de los fonones?
4. 3. Calcula la energía de vibración por átomo del punto cero ($T \rightarrow 0$) de un cristal tridimensional en la aproximación de Debye. Estima dicho valor para el helio sólido ($\Theta_D = 24$ K) y para el diamante ($\Theta_D = 2250$ K)
4. 4. Determina la densidad de estados de un cristal tridimensional, uno bidimensional y otro unidimensional en la aproximación de Debye. Utilizando estos resultados, encuentra la dependencia con la temperatura del calor específico de los tres tipos de cristales en el límite de muy bajas temperaturas.
4. 5. Consideremos un sólido cristalino monoatómico con red cúbica simple de constante de red $a = 5$ Å. Supondremos que la velocidad de propagación del sonido es isótropa, igual a 7000 m/s a una temperatura de 300 K.
- En la aproximación de Debye, estima cuál será la frecuencia máxima de vibración de los átomos. ¿Depende esta frecuencia de la temperatura? Justifica la respuesta.
 - Calcula la temperatura de Debye de este material.
 - Estima la capacidad calorífica por mol de este sólido.
4. 6. Consideremos un cristal bidimensional en el que los fonones longitudinales tienen una relación de dispersión $\omega(k) = A\sqrt{k}$, donde A es una constante.
- Determina la densidad de estados de fonón.
 - En el límite $T \rightarrow 0$, la contribución de los fonones longitudinales al calor específico es proporcional a T^s . Encuentra el valor de s .
4. 7. Una varilla de zafiro cristalino tiene 3 mm de diámetro. La velocidad del sonido en el zafiro es aproximadamente 5×10^3 m/s, considerándola isótropa e igual en todas las ramas fonónicas. La densidad del zafiro es 4×10^3 kg/m³, su temperatura de Debye de 1000 K y su peso molecular de 102 g/mol. Calcula la conductividad térmica de la varilla a 1 K.
NOTA: Tened en cuenta que a esta temperatura tan baja el recorrido libre medio de los fonones queda determinado por el tamaño del cristal.
4. 8. El *criterio de Lindemann* sugiere que los metales se funden cuando la amplitud cuadrática media de vibración, medida en unidades de distancia interatómica, excede un valor crítico. Determina la temperatura de fusión utilizando el modelo de

Debye y considerando que la fusión se produce cuando la amplitud de vibración alcanza el 9% de la distancia a primeros vecinos.

Calcula la temperatura de fusión del *Cu* utilizando el criterio de Lindemann. Considera que el *Cu* adopta una estructura *fcc* con parámetro de red de 3.615 Å. Su temperatura de Debye es de 343 K. La masa de un átomo de *Cu* es de 63.546 u.

4. 9. La expansión térmica se puede comprender desde un punto de vista clásico considerando la asimetría que introduce la parte anarmónica del potencial en el desplazamiento de los átomos alrededor de la posición de equilibrio. Como ejemplo cualitativo, considera que la energía potencial de un átomo cuando se le desplaza una distancia x de su posición de equilibrio viene dada por:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

con c , g y f positivos. Utiliza la estadística de Maxwell-Boltzmann para calcular el valor medio del desplazamiento $\langle x \rangle$.

Sabiendo que el valor del coeficiente de dilatación térmica del *Cu* es de $1.7 \times 10^{-5} K^{-1}$, estima el orden de magnitud del término cúbico respecto del cuadrático para el *Cu* a temperatura ambiente y a la temperatura de fusión (1360 K). Utiliza los datos necesarios del problema 4.8.

4. 10. Considera una cadena lineal de átomos, de longitud L y parámetro de red a , sometida a un potencial con un término anarmónico:

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 - gx^3$$

donde $x = d - a$, siendo d la distancia entre dos átomos vecinos.

- ¿Cómo cambia la constante del muelle cuando la distancia de equilibrio entre átomos cambia en una cantidad Δx ?
 - Calcula el parámetro de Grüneisen $\gamma = -\partial \ln \omega / \ln \partial L$.
4. 11. Partiendo de las relaciones termodinámicas entre el calor específico a presión constante y el calor específico a volumen constante:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

- Demuestra que $C_P = (1 + 3\alpha\gamma T)C_V$, donde α es el coeficiente *lineal* de expansión térmica y γ es el parámetro de Grüneisen.
- Estima la diferencia relativa entre los dos calores específicos en el *Si* sabiendo que $\alpha = 2.92 \times 10^{-6} K^{-1}$, que el módulo de compresibilidad isoterma vale 99 GPa y estimando el parámetro de Grüneisen a partir del comportamiento del modo TO bajo presión ($\omega_{TO} = 519.5 cm^{-1}$, $d\omega_{TO}/dP = 5.2 cm^{-1}/GPa$). Justifica físicamente la magnitud del resultado obtenido.
- Estima el cociente entre el módulo de compresibilidad isotérmico y el isoentrópico en el *Si*.

4. 12. a) Muestra que la ecuación de movimiento de un oscilador anarmónico:

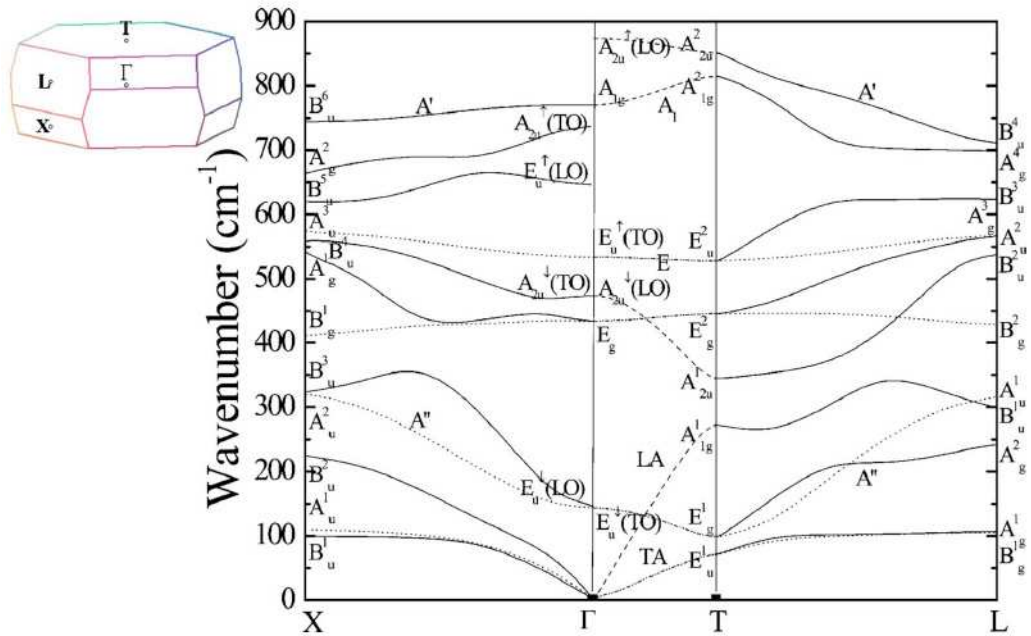
$$m\ddot{x} + 2cx - 3gx^2 = 0$$

admite una solución del tipo:

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{in\omega_0 t}$$

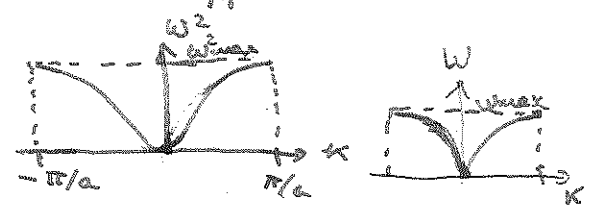
con $\omega_0 = \sqrt{2c/m}$. Discute el resultado en términos creación, destrucción y dispersión de fonones.

b) En la gráfica se muestran las curvas de dispersión de los fonones de la delafosita $CuAlO_2$. Γ indica el centro de la zona de Brillouin. T , X y L son puntos de borde de zona, según se ha representado en la figura de la esquina superior izquierda. Sugiere posibles decaimientos del modo Eg de centro de zona.



4.1) $\omega^2 = \frac{2}{M} C [1 - \cos(Ka)]$; $\omega_{max}^2 = \frac{2C}{M} (1 - (-1)) = \frac{4C}{M}$

a) $\omega^2 = \frac{4}{M} C \sin^2 \frac{Ka}{2} = \omega_{max}^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{Ka}{2} \right)$



↳ $\omega = \omega_{max} \left| \sin \left(\frac{Ka}{2} \right) \right|$

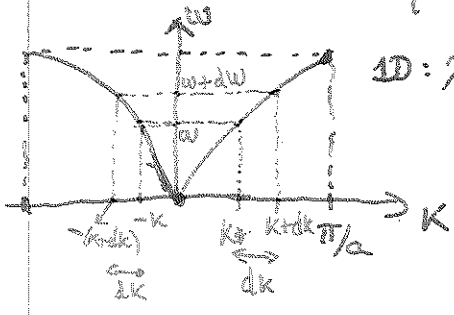
$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial K} = \omega_{max} \frac{a}{2} \cos \left(\frac{Ka}{2} \right) \stackrel{\text{Taylor, aproximamos}}{\approx} \omega_{max} \frac{a}{2} (1 - \dots) = \omega_{max} \frac{a}{2}$

↳ $v_s \equiv v_g = \omega_{max} \cdot \frac{a}{2}$

b) Cadena monoatómica lineal, a, ω(K)

Densidad lineal: λ(ω) dω: n° de fonones con energía entre (ω, ω+dω) por unidad de longitud

Procedimiento para contar estados:



1D: λ(ω) · dω ≡ Longitud espacio K (eje x) entre las líneas de ω y ω+dω por $\frac{1}{2\pi}$

↓
 $\lambda(\omega) \cdot d\omega = \frac{1}{2\pi} \cdot 2dK = \frac{1}{\pi} dK$

En 2D: $\left(\frac{1}{2\pi} \right)^2$ Área espacio K intersectado ≡ σ(ω) dω

En 3D: $\left(\frac{1}{2\pi} \right)^3$ Volumen " " " " ≡ ρ(ω) · dω

↳ $\lambda(\omega) \cdot d\omega = \frac{1}{\pi} dK$

Como $\omega^2 = \omega_{max}^2 \sin^2 \frac{Ka}{2} \rightarrow 2\omega d\omega = \omega_{max}^2 \cdot 2 \sin \frac{Ka}{2} \cos \frac{Ka}{2} \cdot \frac{a}{2} \cdot dK$

$\omega d\omega = \omega_{max}^2 dK \sin \frac{Ka}{2} \sqrt{1 - \sin^2 \left(\frac{Ka}{2} \right)} = a \omega_{max}^2 \sin \frac{Ka}{2} \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{max}^2}} dK$

$= a \omega_{max} \sin Ka \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2} dK = a \omega \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2} dK = \omega d\omega$

↳ $dK = \frac{2d\omega}{a \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}}$

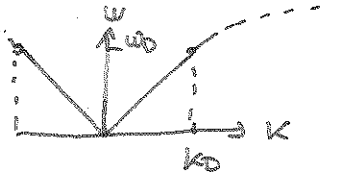
$\lambda(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi} dK = \frac{2}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}} \cdot d\omega$

↳ $\lambda(\omega) = \frac{2}{\pi a} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}}$

9) $\lambda_D(\omega) \rightarrow$ aproximación de Debye: $\omega \propto k$

$\hookrightarrow \omega = vk = \frac{v_{max} a}{2} k \rightarrow$ recta

$d\omega = \frac{v_{max} a}{2} dk$



$\lambda_D(\omega) \cdot d\omega = \frac{2}{2\pi} dk = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{2}{v_{max} a} d\omega$

$\hookrightarrow \lambda_D = \frac{2}{\pi v_{max} a} = \frac{1}{\pi v}$

con $\omega \in [0, \omega_0]$; ω_0 es la ω mayor del sistema

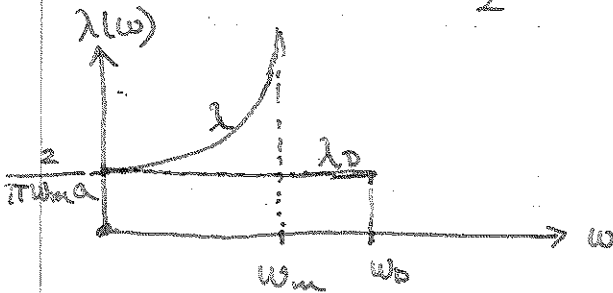
¿cuál es la ω_0 ?

Integramos densidad de estados. N : nº de ondas
 L : longitud cristal $\equiv N \cdot a$

$\frac{N}{L} = \int_0^{k_0} \frac{2 \cdot 1}{2\pi} dk = \frac{k_0}{\pi} \Rightarrow k_0 = \pi \cdot \frac{N}{L} = \frac{\pi N}{N \cdot a} = \frac{\pi}{a}$

\hookrightarrow En este caso es borde de zona. (debido también a las aproximaciones)

$\omega_0 = v k_0 = \frac{v_{max} a}{2} \cdot \frac{\pi}{a} = \frac{\pi v_{max}}{2}$



del principio ($\omega=0$) coinciden, etc.

Áreas que subtienen cada curva son iguales (normalizado a $\frac{N}{L}$)

En borde de zona para el caso exacto

hay una gran densidad de estados. En la aproximación de Debye es constante $\forall \omega$, y $\omega_0 > \omega_m$.

4.2

3D, T, ω_0

$\omega = vk$

Boltzmann $\langle n \rangle_\omega = e^{\frac{1}{k_B T} - 1}$

$P(\omega) = \langle n \rangle_\omega \cdot N(\omega)$

3 ramas (dimensiones) \rightarrow volumen esfera en espacio k entre ω y $\omega + d\omega$ (ver 4.1)

$P(\omega) \cdot d\omega = \frac{3}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{3 \cdot 2 \omega^2 / v^2}{(2\pi)^2} \cdot \frac{d\omega}{v} = \frac{3 \omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega$

$\int_0^{\omega_0} P(\omega) \cdot d\omega = \int_0^{\omega_0} \frac{3 \omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega = \frac{\omega_0^3}{2\pi^2 v^3} = 3 \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3}$ \rightarrow nº de modos del sistema.
 dimension

$\frac{3N}{V} = \frac{V \omega_0^3}{3 \cdot 2\pi^2 v^3} = \frac{V k_0^3}{6\pi^2} \rightarrow k_0^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V}; \omega_0^3 = 6\pi^2 v^3 \frac{N}{V}$

o bien $\frac{3}{V} \cdot \frac{N}{V} \equiv$ Volumen esfera espacio recíproco $= \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_0^3$ equivalente

$$T \rightarrow 0$$

$$k_B \omega_D = k_B \Theta_D \quad (4)$$

(4) → da idea de dureza, rigidez de estructura, energía de enlace
1 fonón \equiv 1 modo de vibración \rightarrow oscilador armónico: $\tilde{E}_n = k_B \omega (n + \frac{1}{2})$

$$\tilde{E}_0 = \frac{k_B \omega}{2}$$

- Probabilidad de ocupación de ese estado:

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{k_B \omega}{k_B T}} - 1}$$

$$\downarrow \times \omega \quad \omega_D$$
$$\frac{E_0}{V} = \int_0^{\omega_D} \tilde{E}_0 \cdot g(\omega) d\omega$$

Partimos de 4.2: $g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \quad (c \equiv 0) ; \omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{zN}{V}$

$$\frac{E_0}{V} = \int_0^{\omega_D} \frac{k_B \omega}{2} \cdot \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \cdot d\omega = \frac{3k_B}{16\pi^2 c^3} \omega_D^4 = \frac{3k_B \omega_D}{16\pi^2} \cdot 6\pi^2 \frac{zN}{V}$$

$$\hookrightarrow E_0 = \frac{9}{8} k_B \omega_D \cdot zN = \frac{9}{8} k_B \Theta_D \cdot zN$$

Energía por átomo:

$$\frac{E_0}{zN} = \frac{9}{8} k_B \Theta_D = \begin{cases} (\Theta_{He} = 24K) \rightarrow = 2,3 \text{ meV/átomo} \\ (\Theta_{diam} = 2250K) \rightarrow = 218 \text{ meV/átomo} \rightarrow \text{más duro} \end{cases}$$

(4.4) → Ver hoja aparte

(4.5) sc, $a = 5\text{Å}$, $T = 300K$, $v(T) = 7000 \text{ m/s}$

a) $k_B \Theta_D = k_B \omega_D$

$$\omega_D \text{ (ver 4.2)} = \left(6\pi^2 v^3 \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad \frac{N}{V} \text{ (red sc)} = \frac{1}{a^3}$$

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \right)^{1/3} \left(\frac{v}{a} \right) = 54,57 T s^{-1} \leftrightarrow \text{b) } \Theta_D = \frac{k_B \omega_D}{k_B} = 417K$$
$$= 54,57 \cdot 10^{12} s^{-1}$$

$\omega_D(T)$ ya que $v(T)$ y $\omega(\omega) = \omega(v(T)) = \omega(T)$
→ Es decir, depende de T.

c) $C_0 = \text{(ver 4.4)} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad [J/Kmol]$

$$= 725 J/Kmol$$

4.4

Densidad de estados $f_d(\omega)$, $d = 1, 2, 3$ (dimensión)

$f_1 \equiv \lambda$, $f_2 = \sigma$, $f_3 = \rho$
 espacio ω densidad en el espacio k

$f_1(\omega) \cdot d\omega = \frac{2 \cdot 1}{2\pi} \cdot dk$ → cristal unidimensional → k
 ↳ dk y en $-k$ (simétrico) ↳ dk

Aproximación de Debye (para las tres dimensiones):

$\omega = c \cdot k$; $c = c_{te}$; $\omega \in [0, \omega_D]$ ω máxima: frecuencia de Debye

↳ $f_d(\omega) d\omega = \frac{2 \cdot c^{-d}}{2\pi} d\omega$ ↳ distinto según d , y en globa modos transversales y long.
 ↳ en 2D y 3D tomas una velocidad efectiva y no distinguas (longitudinal o transversal)

↳ Normalizamos para obtener c :

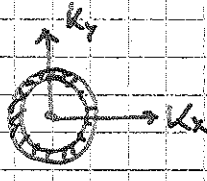
$\int_0^{\omega_D} f_d(\omega) \cdot d\omega = \frac{N}{L}$ ↳ N : n° de celdas primitivas del cristal, de longitud L .

densidad de estados por unidad de longitud en espacio ω :

↳ $\int_0^{\omega_D} \frac{2 \cdot c^{-d}}{2\pi} d\omega = \frac{2 \cdot c^{-d} \omega_D}{2\pi} = \frac{N}{L}$

~~¿Y si el cristal tiene más de un abno por celda unidad? (más abno?)~~

↳ $f_2 = \frac{N}{L} \cdot \frac{1}{\omega_D}$ ✓

$f_2(\omega) d\omega = \frac{2 \cdot 1}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi k dk$ ↳ anillo 

$= \frac{2 \cdot k dk}{2\pi} = \frac{2 \cdot c^{-2} \omega d\omega}{2\pi}$ ↳ 2 modos de vibración (longitudinal y transversal)

$\int_0^{\omega_D} f_2(\omega) d\omega = \frac{2 \cdot c^{-2}}{2\pi} \cdot \frac{\omega_D^2}{2} = \frac{N}{L}$ ↳ $f_2 = \frac{4N}{L} \cdot \frac{\omega}{\omega_D^2}$ ✓

cristal 2D de superficie S

$f_3(\omega) d\omega = 3 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} c^{-3} \cdot \omega^2 d\omega$ ↳ casquete esférico

$\int_0^{\omega_D} f_3(\omega) d\omega = 3 \cdot \frac{1}{2\pi^2} c^{-3} \cdot \frac{\omega_D^3}{3} = \frac{3 \cdot N}{L}$ ↳ -2 transversales + 1 longit.

↳ $f_3(\omega) = \frac{9N}{L} \cdot \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$ ✓

Vemos que $\rho_d(\omega)$ se puede escribir de forma general:

$$\rho_d(\omega) = d^2 \cdot n_d \cdot \frac{\omega^{d-1}}{\omega_0^d}; \quad n_2 = N/2; \quad n_3 = N/3; \quad n_3 = N/V$$

↳ densidad de celdas por dimensión

Si base polatómica, multiplicar por n_0 átomos base (ω) $\rightarrow n_d \approx n \cdot n_d \cdot V$

$$V_2 = L; \quad V_2 = S; \quad V_3 = V$$

El calor específico por unidad de "volumen" V_d de cada dimensión:

$$\frac{C_V}{V_d} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} d\omega \rho_d(\omega) \cdot \hbar \omega \left(n(\omega, T) + \frac{1}{2} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} d\omega \cdot d^2 \cdot n_d \cdot \frac{\omega^{d-1}}{\omega_0^d} \cdot \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$n_d = \frac{N}{V_d}$

El calor total:

El calor molar: ($N = N_A$)

$$C_V = \frac{\hbar N d^2}{\omega_0^d} \int_0^{\omega_0} d\omega \omega^d \left(n + \frac{1}{2} \right) \rightarrow C_M = \frac{\hbar N_A d^2}{\omega_0^d} \int_0^{\omega_0} d\omega \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^d \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

fóones \rightarrow estadística de Bose

$$n = \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)}$$

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad \hbar \omega_0 = k_B \Theta \quad \frac{\omega}{\omega_0} = x \cdot \frac{\Theta}{T}$$

↳ temperatura de Debye

$$\begin{aligned} C_M &= \frac{\hbar N_A d^2}{\omega_0^d} \int_0^{\omega_0} d\omega \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^d \left(\frac{\partial n}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar N_A d^2}{\omega_0^d} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^d \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\ &= \frac{\hbar N_A d^2}{\omega_0^d} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^d x^d \cdot \frac{k_B T}{x} dx = \frac{N_A k_B d^2}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{d+1} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^d}{e^x - 1} dx \end{aligned}$$

↳ gas universal

Si suponemos bajas temperaturas ($T \ll \Theta \rightarrow \Theta/T \gg 1$), podemos aproximar la integral extendiendo el límite superior hasta el infinito, con lo que la derivada respecto a T sólo aplicará sobre $\frac{T^{d+1}}{\Theta^d}$

$$C_M = R \cdot d^2 (d+1) \left(\frac{T}{\Theta} \right)^d \int_0^{\infty} \frac{x^d}{e^x - 1} dx$$

↳ serie geométrica razón $e^{-x} < 1$ porque $x \in (0, \infty)$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} \frac{x^d \cdot e^{-x}}{(e^x - 1) \cdot e^{-x}} dx = \int_0^{\infty} \frac{x^d \cdot e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} x^d \cdot e^{-x} (e^{-x})^n dx \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^d e^{-(n+1)x} dx \rightarrow y = (n+1)x \end{aligned}$$

$$I = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{y^d dy}{(n+1)^{d+1}} e^{-y} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^{d+1}} \cdot d!$$

$$= d! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{d+1}}$$

función zeta de Riemann $\zeta(d+1)$

- Si $d+1$ es par $\rightarrow \exists$ solución analítica ($d=1;3$)
(gracias a Euler)

$$I = \frac{d! (-1)^{\frac{d+1}{2}-1} (2\pi)^{d+1} B_{d+1}}{2 (d+1)!}$$

B_n : $n^{\text{ésimo}}$ de Bernoulli
 $B(d=1) = B_2 = 1/6$
 $B(d=3) = B_4 = -1/30$

$$\downarrow$$

$$C_v = R \cdot d^2 (d+1) \cdot \frac{T^d}{d!} \cdot \frac{d!}{(d+1)!} \cdot \frac{(2\pi)^{d+1}}{2} B_{d+1} \cdot (-1)^{\frac{d+1}{2}-1}$$

$$= R d^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^d \frac{(2\pi)^{d+1}}{2} B_{d+1} (-1)^{d/2-1/2}$$

$$\hookrightarrow C_v (d=1) = R \left(\frac{T}{\Theta}\right) \cdot \frac{4\pi^2}{2} \cdot \frac{1}{6} \cdot 1 = \frac{R\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\Theta}\right) \propto T \quad \checkmark$$

$$\hookrightarrow C_v (d=3) = 9R \cdot 2^3 \cdot \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \left(-\frac{1}{30}\right) \cdot (-1) = 3R\pi^4 \cdot \frac{4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

$$= \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \propto T^3 \quad \checkmark$$

Para $d=2$, buscamos el valor tabulado de la zeta de Riemann $\zeta(3) \approx 1.20205690$

$$C_v (d=2) = R \cdot 4 \cdot 3 \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \cdot 2! \zeta(3) = 24 \cdot \zeta(3) R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \quad \checkmark$$

$$\approx 28,8494 \cdot R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \propto T^2$$

C_v : calor molar $\left(\frac{J}{K \cdot mol}\right)$

Determina la densidad de estados de un cristal tridimensional, uno bidimensional y otro unidimensional en la aproximación de Debye. Utilizando estos resultados, encuentra la dependencia con la temperatura del calor específico de los tres tipos de cristales en el límite de muy bajas temperaturas.

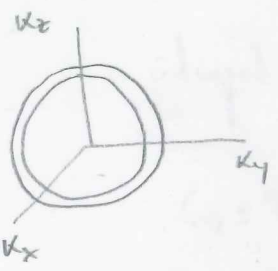
- Densidad de estados:

3D

Aprox. Deby

$v = cK$ en toda zB.

3 modos acústicos



$$\rho(\omega) d\omega = \frac{3}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k^2}{c} d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega$$

$$\rho(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

ω_0 ?
 número de unidades
 número de unidades

$$2 \frac{N}{V} = \int_0^{\omega_0} \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_0^3 = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{3} \frac{\omega_0^3}{c^3}$$

$$\omega_0^3 = 6\pi^2 c^3 2 \frac{N}{V} = 6\pi^2 c^3 2 \cdot \frac{1}{\theta}$$

↑ ud. cada unidad

$$c^3 = \frac{\omega_0^3 \theta}{6\pi^2 2}$$

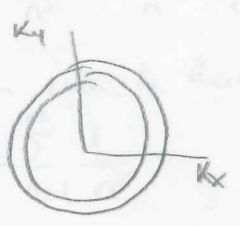
densidad por unidad de volumen

$$\rho(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{6\pi^2 2}{\omega_0^3 \theta} \omega^2 = \frac{9z}{\theta} \frac{\omega^2}{\omega_0^3}$$

$\omega \leq \omega_0$

$\rho(\omega) = 0$ si $\omega > \omega_0$

2D



2 modos acústicos

$$\rho(\omega) d\omega = \frac{2}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi k dk = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{c} \frac{d\omega}{c} = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{c^2} d\omega$$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{c^2}$$

ω_0 ?

$$2 \frac{N}{S} = \frac{1}{(2\pi)^2} \pi k_0^2 = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_0^2}{c^2}$$

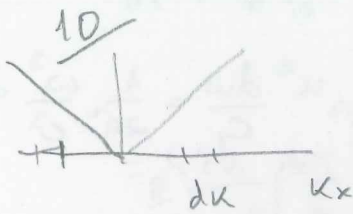
$$\omega_0^2 = 4\pi c^2 \geq \frac{N}{S} = 4\pi c^2 \frac{z}{a}$$

significaba abn. unidad

Determina la unidad de estados de un cristal tridimensional, uno bidimensional y otro unidimensional en la aproximación Debye. Utilizando estos resultados, encuentra la dependencia de la temperatura del calor específico de los tipos de cristales en el límite de muy bajas temperaturas.

por unidad de superficie

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{c^2} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{4\pi z}{\omega_0^2} \omega = \frac{4z}{\omega_0^2} \frac{\omega}{\pi}$$



$$\chi(\omega) d\omega = 2 \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot dk = \frac{1}{\pi} \frac{d\omega}{c}$$

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\pi c}$$

ω_0^2

$$2 \frac{N}{L} = \frac{1}{\pi} \cdot k_D = \frac{1}{\pi} \frac{\omega_D}{c}$$

$$\omega_0 = \pi c z \frac{N}{L} = \frac{\pi c z}{a}$$

parámetro red

$$c = \frac{a \omega_D}{\pi z}$$

por unidad de long.

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\pi z}{a \omega_D} = \frac{z}{a \omega_D}$$

$$\frac{1}{5} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{4\pi z}{\omega_0^2} \frac{\omega}{\pi} \right]$$

- Calor específico:

3D

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} d\omega \rho(\omega) n(\omega) k\omega = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{9z}{\omega} \frac{\omega^2}{\omega_0^3} \frac{1}{e^{\frac{k\omega}{kT}} - 1} k\omega$$

Si $\frac{k\omega_0}{kT} \gg 1$ ($T \rightarrow$ bajas), puedo substituir el límite superior de la integral por infinito.

$$C_V = \frac{9z k}{\omega_0^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} d\omega \omega^3 \frac{1}{e^{\frac{k\omega}{kT}} - 1} = \left. \begin{array}{l} x = \frac{k\omega}{kT} \\ \omega = \frac{kT}{k} x \\ d\omega = \frac{kT}{k} dx \end{array} \right| =$$

$$= \frac{9z k}{\omega_0^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} dx \left(\frac{kT}{k}\right)^4 \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{9z k}{\omega_0^3} \frac{k^4}{k^4} kT^3 \int_0^{\infty} dx \cdot x^3 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} =$$

NOTA:

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n = \frac{1}{1-z}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} - 1 = \frac{1}{1-e^{-x}} - 1 = \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = \left. \begin{array}{l} y = nx \\ dy = n dx \end{array} \right| =$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{y^3}{n^3} e^{-y} \frac{dy}{n} = \frac{1}{n^4} \Gamma(4) = \frac{3!}{n^4} = \frac{6}{n^4}$$

$$= \frac{9z k}{\omega_0^3} \frac{k^4}{k^4} kT^3 \cdot 6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} =$$

$$\frac{6\pi^4}{90}$$

$$= \frac{12\pi^4}{5} \frac{z}{\omega} k \left(\frac{kT}{k\omega_0}\right)^3$$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} \frac{z}{\omega} k \left(\frac{kT}{k\omega_0}\right)^3$$

* Función zeta de Riemann

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad \text{Real}(x) < 1$$

$$\zeta(2) = \pi^2/6$$

$$\zeta(3) = 1.202$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} \frac{z}{\omega} \frac{k^4 T^3}{k^3} \frac{1}{6\pi^2 c^3 \epsilon} =$$

$$= \frac{2\pi^2}{5} \frac{k^4}{k^3 c^3} T^3$$

20

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} p(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar^2 \omega}{\omega^2} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \hbar \omega d\omega =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar^2 \hbar}{\omega_0^2} \int_0^{\omega_0} \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega = \left. \begin{array}{l} x = \frac{\hbar \omega}{kT} \\ \omega = \frac{kT x}{\hbar} \\ d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx \end{array} \right| = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar^2 \hbar}{\omega_0^2} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\omega_0} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar^2 \hbar}{\omega_0^2} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\omega_0} x^2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} dx = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar^2 \hbar}{\omega_0^2} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\omega_0} x^2 e^{-nx} dx =$$

$$= \left. \begin{array}{l} y = nx \\ dx = \frac{dy}{n} \end{array} \right| = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar^2 \hbar}{\omega_0^2} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \pi(3) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 24 \zeta(3) \frac{\hbar}{\omega_0} k \left(\frac{kT}{\hbar \omega_0} \right)^2$$

$$C_v = 24 \zeta(3) \frac{\hbar}{\omega_0} \left(\frac{kT}{\hbar \omega_0} \right)^2$$

$$C_v = 24 \zeta(3) \frac{\hbar}{\omega_0} k \left(\frac{kT}{\hbar \omega_0} \right)^2$$

$$C_v = 24 \zeta(3) \frac{\hbar^3 T^2}{\omega_0^2 \hbar^2 \omega_0} =$$

$$= \frac{6 \zeta(3)}{\pi^2 \hbar} k^3 T^2$$

1D

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} p(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar}{a \omega} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \hbar \omega d\omega = \left. \begin{array}{l} x = \frac{\hbar \omega}{kT} \end{array} \right|$$

$$= \frac{\hbar^2}{a \omega_0} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\frac{\hbar \omega_0}{kT}} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^2 \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{2 \hbar^2}{a \omega_0} \frac{k^2}{\hbar^2} T \int_0^{\frac{\hbar \omega_0}{kT}} x \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} dx = \left. \begin{array}{l} y = nx \end{array} \right|$$

$$= \frac{2 \hbar^2 k^2 T}{a \omega_0 \hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi(2)}{n^2} = \frac{2 \hbar^2}{a \omega_0} k \cdot \frac{kT}{\hbar \omega_0} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$C_v = \frac{\pi^2}{3} \frac{\hbar^2}{a} k \left(\frac{kT}{\hbar \omega_0} \right) =$$

$$C_v = \frac{\pi^2}{3} \frac{\hbar^2}{a} \frac{k^2 T}{\hbar} \frac{1}{\pi(2)} = \frac{\pi k^2 T}{3 \hbar c}$$

4.6

$$w(k) = A \sqrt{k} ; 2D$$

a) $Q(w) \cdot dw = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 2\pi k dk \cdot 1$
 Superficie anillo una vana longitudinal

$$dw = \frac{1}{2} \frac{A}{\sqrt{k}} dk = \frac{A^2}{2} \cdot \frac{1}{w} dk ; dk = \frac{2w dw}{A^2}$$

$$k = \frac{w^2}{A^2}$$

$$Q(w) dw = \frac{1}{2\pi} \frac{w^2}{A^2} \cdot \frac{2w dw}{A^2} = \frac{1}{\pi A^4} w^3 dw$$

$$Q(w) = \frac{w^3}{\pi A^4} = \frac{k^{3/2}}{\pi A}$$

b)

- Ver 4.4 \rightarrow lo hacemos análogamente, con $\int_0^{w_b}$ ya que $T \rightarrow 0$

$$\frac{d}{S} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{w_b} \sigma(w) \frac{1}{\pi A^4} w^3 dw \quad \text{(las constantes en realidad no hacen falta calcularlas)}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{w_b} dw \cdot \frac{w^3}{\pi A^4} \cdot \frac{1}{2} w^2 = \frac{1}{2\pi A^4} \int_0^{w_b} dw \cdot w^5 \cdot \frac{\partial}{\partial T} = \frac{1}{2\pi A^4} \int_0^{w_b} dw \cdot w^4 \cdot \frac{dw}{e^{kw/kT} - 1}$$

Cambio variable $\frac{kw}{kT} = x ; dw = dx \frac{kT}{k}$

$$\frac{d}{S} = \frac{kT}{\pi A^4} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{x_b} dx \frac{kT}{k} \cdot \left(\frac{kT}{k}\right)^4 \cdot x^4 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{kT}{k}\right)^5 \int_0^{x_b} \frac{x^4}{e^x - 1} dx$$

Como $kw_b = k_B \theta \rightarrow \frac{k_B}{k} = \frac{w_b}{\theta} \rightarrow C_V = \frac{k_B w_b^5}{\pi A^4 k_B T} \left(T^5 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \right)$
 $N_A k_B = R$

$$\frac{d}{S} = \frac{R}{\pi A^4 N_A} \left(\frac{k_B}{k}\right)^4 \frac{\partial}{\partial T} \left(T^5 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \right) = \frac{R w_b^5}{N_A \pi A^4} \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \int_0^{\theta/T} x^4 dx e^{-x} \right)$$

Como $T \rightarrow 0, \frac{\theta}{T} \rightarrow \infty \rightarrow \frac{\partial}{\partial T}$ no afecta a la integral.

$$\frac{d}{S} = \frac{R w_b^5}{N_A \pi A^4} \cdot 5 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^4 e^{-(n+1)x} dx \rightarrow \text{Cambio variable } y = (n+1)x$$

$$\frac{C_v}{S} = \frac{5R W_0}{\pi A^4 N_A} \left(\frac{T}{\Theta}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{W_0} \frac{y^4}{(n+1)^5} e^{-y} dy = K \cdot \underbrace{\rho(5)}_{K'} \cdot \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^5}}_{\text{zeta de Riemann } \zeta(5)}$$

$= K'$ \leftarrow no hay solución analítica $\zeta(5) = 1,03692$

Por otro lado: $\int_0^{W_0} \sigma(w) \cdot dw = \int_0^{W_0} \frac{w^3}{\pi A^4} \cdot dw = \frac{W_0^4}{4\pi A^4} = \frac{N}{S}$ \uparrow resta

$$\sigma(w) = \frac{N}{S} \cdot \frac{4}{W_0^4} \cdot w^3$$

Calor total: ~~por radiación~~ ~~de un cuerpo negro~~

$$Q_v = \frac{Q_r}{S} = \frac{5R W_0^4}{\pi A^4 N_A} \cdot \frac{S \cdot N}{N} \cdot \rho(5) \cdot \zeta(5) \frac{T^4}{\Theta^4} = \frac{5R}{N_A} \cdot \frac{N}{S} \cdot 4 \cdot \rho(5) \zeta(5) \frac{T^4}{\Theta^4}$$

$$= \frac{20R}{N_A} \cdot N \cdot 4! \cdot \zeta(5) \frac{T^4}{\Theta^4}$$

Calor molar ($N = 1 \text{ mol} = N_A$)

$$C_v = 480R \cdot \zeta(5) \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \rightarrow \propto T^4 \rightarrow S = Y //$$

4.7

$$d = 3 \text{ mm}$$

$$v = 5 \times 10^3 \text{ m/s} \rightarrow K?$$

$$\rho = 4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\Theta = 1000 \text{ K}$$

$$p_M = 102 \text{ g/mol}$$

$$T = 1 \text{ K}$$

$$K \text{ (ver teoría)} = \frac{1}{3} z \cdot v^2 C_v$$

$$\text{con } z = \frac{v}{\ell}$$

ℓ = recorrido libre medio $\rightarrow \approx d$

$$\hookrightarrow K = \frac{1}{3} z C_v = \frac{1}{3} d \cdot v \cdot C_v$$

$$C_v \text{ (ver 4.4)} = \frac{12}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 R ; C_v = C_v \cdot \frac{\rho}{p_M}$$

$$\hookrightarrow K = \frac{1}{3} d \cdot v \cdot \frac{\rho}{p_M} \cdot \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = 0,38 \pm \frac{\text{W}}{\text{mK}} //$$

4.8



Supones oscilador armónico, aunque no sea real ϕ aplicable en $T \sim T_p$ \rightarrow estimar orden magnitud lejos equilibrio \rightarrow cristal se desestabiliza + fonde

$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = C_L \cdot d$ d : distancia de enlace
 $C_L = 9\%$

Energía de N osciladores en promedio
 enis. potencial (cinética) \neq V (elástica) = en promedio temporal
 $\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = 2 \cdot \langle V \rangle = 2 \cdot N \cdot \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 = Nm \omega^2 x^2 = \frac{1}{2} k_B (n + \frac{1}{2})$

$$x_0^2 = \frac{k_B (n + \frac{1}{2})}{Nm \omega^2} = \frac{k_B}{Nm \omega} \left(\frac{1}{e^{\frac{k_B T}{\hbar \omega}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \stackrel{\checkmark}{=} \frac{k_B}{\hbar \omega} \ll 1 ; T = T_p \gg 1$$

 \rightarrow Taylor

$$\approx \frac{k_B}{Nm \omega} \left(\frac{1}{1 + \frac{k_B T}{\hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) = \frac{k_B}{Nm \omega} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} + \frac{1}{2} \right) \approx \frac{k_B}{Nm \omega} \cdot \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

$$= \frac{k_B T}{Nm \omega^2}$$

Por 4.4 $\rightarrow \rho(\omega) = \frac{9 \cdot N}{V} \frac{\omega^2}{\omega_0^3}$

$$\langle x_0^2 \rangle = \int_0^{\omega_0} \rho(\omega) x_0^2 \cdot d\omega = \int_0^{\omega_0} \frac{9 \cdot N}{V} \frac{\omega^2}{\omega_0^3} \cdot \frac{k_B T}{Nm \omega^2} = \int_0^{\omega_0} \frac{9 k_B T}{m \omega_0^3} \cdot \omega \cdot d\omega$$

$$= \frac{9 k_B T}{m \omega_0^2} \Rightarrow C_L^2 \cdot d^2 = \frac{9 k_B \cdot T_p}{m \omega_0^2}$$

$$\hookrightarrow T_p = \frac{m \omega_0^2 C_L^2 d^2}{9 k_B} = \frac{m k_B \Theta^2 C_L^2 d^2}{9 \hbar^2}$$

$a_c = 3,615 \text{ \AA} \rightarrow d_{ca} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_c$
 $\Theta_{ca} = 343 \text{ K} = a_c \omega_c / \sqrt{2}$

$\mu_{ca} = 63,546 \text{ u}$
 $M_{ca} = \mu_{ca} \cdot \frac{m_p}{u} = 64 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$\hookrightarrow T_{p,ca} = \frac{\mu_{ca} \cdot m_p^* \cdot k_B \cdot \Theta_{ca}^2 \cdot C_L^2 \cdot a_{ca}^2}{9 \hbar^2} = 911 \text{ K}$$

$T_{exp} = 1360 \text{ K}$ \leftarrow Desviación debido a aproximaciones $\left\{ \begin{array}{l} \text{Debye} \\ \text{armónico} \\ \text{en } T_p \\ \text{orden} \end{array} \right.$

\hookrightarrow Si desprecias C_L y usas T_{exp}

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

$\langle x \rangle \neq 0$ debido a término anarmónico (g)

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x \cdot e^{-\beta U}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot e^{-\beta U}} \rightarrow \beta: \text{factor de Boltzmann } \beta = 1/kT$$

desarrollo Taylor de términos anarmónicos: $f, g \ll c$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x \cdot e^{-\beta cx^2} \cdot e^{\beta(gx^3 + fx^4)} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x \cdot e^{-\beta cx^2} (1 + \beta gx^3 + \beta fx^4)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x \cdot \underbrace{(1 + \beta fx^4)}_{\text{impar}} \cdot e^{-\beta cx^2} + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot \underbrace{\beta gx^4}_{\text{par}} \cdot e^{-\beta cx^2} = 2 \int_0^{\infty} \beta g x^4 e^{-\beta cx^2} dx$$

$\beta c 2x dx = dy$

$$= 2\beta g \int_0^{\infty} \frac{y^2}{(\beta c)^2} \cdot \frac{e^{-y} \cdot dy}{2\beta c (y/\beta c)^{1/2}} = \frac{g}{\beta^{3/2} c^{5/2}} \int_0^{\infty} y^{3/2} \cdot e^{-y} dy$$

$$= \frac{g\beta}{(\beta c)^{5/2}} \cdot \Gamma(5/2) = \frac{g\beta}{(\beta c)^{5/2}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{3g\beta\sqrt{\pi}}{4(\beta c)^{5/2}}$$

→ término cúbico responsable de la dilatación

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot e^{-\beta cx^2} \cdot e^{\beta(gx^3 + fx^4)} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta cx^2} (1 + \beta gx^3 + \beta fx^4) dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{e^{-\beta cx^2}}_{\text{par}} / \beta g x^3 dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{e^{-\beta cx^2} (1 + \beta fx^4)}_{\text{par}} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\beta cx^2} (1 + \beta fx^4) dx$$

$\beta c 2x dx = dy$

$$\approx 2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-y} \cdot dy}{\beta c 2 (y/\beta c)^{1/2}} + \beta f \int_0^{\infty} y^{-1/2} e^{-y} dy = (\beta c)^{1/2} \cdot \beta \left(\frac{1}{2}\right)$$

$$= \sqrt{\beta c} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta c}} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}} = \sqrt{\frac{\pi kT}{c}}$$

$$\rightarrow \langle x \rangle = \frac{3g\beta\sqrt{\pi}}{4(\beta c)^{5/2}} \cdot \sqrt{\frac{c\beta}{\pi}} = \frac{3g}{4} \cdot \frac{\beta}{(\beta c)^2} = \frac{3}{4} \frac{g}{\beta c^2} = \frac{3}{4} \frac{g kT}{c^2}$$

Conocemos coeficiente de dilatación térmica: $\alpha = 4,7 \times 10^{-5} K^{-1}$

↳ Estimar g/c para Cu, $T_{fus} = 1360K$ (problema 4.8).

$$\alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dT} = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} \sim \frac{1}{R} \frac{\langle x \rangle}{T} = \frac{1}{R} \frac{\frac{3}{4} \frac{gKT}{c^2}}{T} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} \frac{K}{R}$$

↳ isotropo, y distancia $L \frac{\Delta R}{\Delta T}$

$$\hookrightarrow g = \frac{4c^2 R \alpha}{3}$$

$$\rightarrow \frac{gx^3}{cx^2} = \frac{gx}{c} \sim \frac{g \langle x \rangle}{c} = \frac{g}{c} \frac{3}{4} \frac{gKT}{c^2} = \frac{3}{4} \frac{g^2 KT}{c^3}$$

$$= \frac{3}{4} \frac{KT}{c^3} \cdot \frac{16c^4 R^2 x^2}{9K^2} = \frac{4}{3} \frac{T}{K} R^2 x^2 c$$

Red jac $\rightarrow R \equiv$ distancia celular $= \frac{a}{\sqrt{2}}$; $a = 3,615 \text{ \AA}$

Estimemos c : $c \sim \frac{1}{2} m \omega^2$ (oscilador) $\rightarrow c = \frac{1}{2} m \omega_0^2$

$$m = \rho \mu \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\omega_0^2}$$

frecuencia característica

$$\frac{gx^3}{cx^2} = \frac{4}{3} \frac{T}{K} \cdot \frac{a^2}{2} \cdot x^2 \cdot \frac{1}{2} m \omega_0^2 = \frac{1}{3} \frac{T}{K} a^2 x^2 \omega_0^2 \rho \mu \cdot m^*$$

$$= \frac{1}{3} \frac{KT}{\hbar^2} \omega_0^2 a^2 x^2 \rho \mu m^* = 195 \cdot 10^{-6} \cdot T = \begin{cases} [T_{ab} = 235K] = 6\% \\ [T_{gs} = 1360K] = 27\% \end{cases}$$

4.10

$$U(x) = \frac{1}{2} Kx^2 - gx^3; \quad x = d-a$$

a) Si g fuera 0, cadena lineal armónica:

$$\omega \propto \sqrt{K} \rightarrow d\omega = \frac{1}{2} \frac{dK}{\sqrt{K}} = \frac{\omega \cdot dK}{2K} \rightarrow \frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{2} \frac{dK}{K} \Rightarrow \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta K}{2K}$$

En est modo, $g \neq 0$

↳ al estirar muelle, cambias posiciones de equilibrio! $x_0 \neq 0$

- Cte de fuerza original $K = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right|_0$

- Cte " " con muelle estirado: $K' = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right|_{\Delta x}$; Nueva posición de Δ .

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = K - 3 \cdot 2g \cdot x \rightarrow K' = K - 6g\Delta x \rightarrow \text{mueva cte muelle, más débil por efecto armónico.}$$

$\hookrightarrow \Delta x = x_0 - 0$

b) Recordando ahora $\omega \propto \sqrt{K}$, asociamos ΔK con $K' - K$:

$$\hookrightarrow \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{2} \frac{\Delta K}{K} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{6g\Delta x}{K} = -\frac{3g\Delta x}{K}$$

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial x} = -\frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial x} \sim -\frac{1}{\omega} \frac{\Delta\omega}{\Delta x} = -\frac{1}{\omega} \cdot \frac{\Delta\omega}{\Delta x} = -\frac{1}{\omega} \cdot \frac{(-3g\Delta x)}{\Delta x}$$

En $\Delta x = \partial(\text{est})$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad ; \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T}$$

a) $C_p = (1 + 3\alpha\gamma T) C_v$ α : coeficiente lineal de expansión térmica

$$\alpha = - \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} = - \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$$

γ : parámetro de Grüneisen $\rightarrow \gamma = - \frac{\partial \ln W}{\partial \ln L} = - \frac{L}{W} \frac{\partial W}{\partial L}$

↓

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

⇒ relación de Maxwell (ver asignatura termodinámica)

apunte de Mañaneros T.4 pág. 23

Por otro lado, la regla de la cadena:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Por definición: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

↓ Multiplicamos por T

↓ reglas de Maxwell

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$= C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

⇒ fórmula del enunciado demostrada

Empleamos ahora la relación de la:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T$$

$$\rightarrow C_p = C_v - T \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

caso lineal

$$= C_v - T \frac{\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial L}{\partial P} \right)_T}$$

$$= C_v - T \cdot (-L)^2 \cdot \alpha^2$$

b)

$$m \ddot{x} + 2Cx - 3gx^2 = 0 \quad ; \quad \omega_0^2 = \frac{2C}{m}$$

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{in\omega_0 t}$$

↓ Sustituimos; usamos convenio de Einstein (índices repetidos)

$$m a_n e^{in\omega_0 t} \cdot (in\omega_0)^2 + 2C a_n e^{in\omega_0 t} - 3g a_n a_m e^{i(n+m)\omega_0 t} = 0$$

$$a_n e^{in\omega_0 t} \left(-n^2 \omega_0^2 m + \frac{2C}{m\omega_0^2} \right) - 3g a_n a_m e^{i(n+m)\omega_0 t} = 0$$

Mejor despejar así:

$$a_n e^{in\omega_0 t} m\omega_0^2 (1 - n^2) = 3g a_n a_m \cdot e^{i(n+m)\omega_0 t} \quad n, m, k = 1, \dots, \infty$$

$$n=1: a_1 \cdot 0 = 0 \rightarrow \text{A términos de a la derecha, mínimo } e^{2i\omega_0 t}$$

$$n=2: a_2 \cdot e^{2i\omega_0 t} m\omega_0^2 (-3) = 3g (a_1)^2 \cdot e^{2i\omega_0 t}$$

$$\hookrightarrow a_2 = - \frac{g a_1^2}{m\omega_0^2} \quad \text{idem } \forall n > 2, \text{ crece términos } a_i.$$

Los fonones representan vibraciones \rightarrow estados estacionarios del hamiltoniano

$\hookrightarrow \omega_0, 2\omega_0, 3\omega_0$; a_i : distintos factores

Si incidiese ω_0 y $\omega_2 \rightarrow$ saldría $\begin{cases} \omega_0 + \omega_1 \\ \omega_0 - \omega_1 \end{cases}$

Término anarmónico \rightarrow perturbación que implica vida finita de los fonones. Aniquilación $(\omega_0 - \omega_0)$ o creación $(\omega_0 + \omega_0)$ de fonones $(\omega_0 - \omega_1)$ $(\omega_0 + \omega_1)$

b) Hay que cumplir conservar E, p

En centro de zona: $\vec{q} = 0 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ (opuestos)

En borde de zona: curvas casi planas, alta densidad de estados, probabilidad alta de que se dé esa desintegración.

$$E_g(p) = A \vec{q} \cdot (T) + E_u(-T)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 4,8 \text{ cm}^{-1} & 347 & 71 \end{array}$$

$$E_g(p) = \{ B_n^3(x), A_n^2(x) \} + \{ A_n^1(-x), B_n^1(-x) \}$$

$$345 \leftrightarrow 326$$

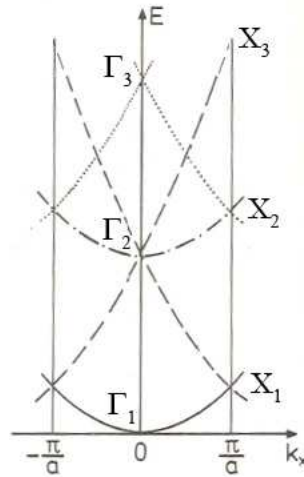
$$1014 \leftrightarrow 103$$

2 posibilidades \rightarrow 4 combinaciones totales

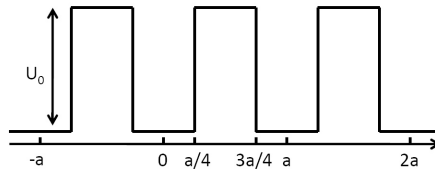
7

5. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA: BANDAS Y ENLACES

5. 1. En la figura se representan las curvas de dispersión electrónicas correspondientes a una estructura cúbica simple en el límite de potencial de interacción nulo. Identifica el origen de cada banda y calcula las energías Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 y X_1, X_2, X_3 .



5. 2. Considérese un cristal unidimensional. Dentro del modelo de electrones cuasi-libres, el potencial cristalino puede describirse de acuerdo con el potencial unidimensional de la figura, donde $U_0 = 1$ eV y $a=5$ Å.



Determinar:

- El parámetro de red del cristal y el de la red recíproca.
 - La primera zona de Brillouin.
 - Determinar los coeficientes de Fourier del potencial. ¿Para qué vectores de la red recíproca los coeficientes son no nulos?
 - Determinar para qué vectores de la red recíproca tienen lugar los tres primeros intervalos de energía prohibida, así como la anchura de estos intervalos.
 - Compara la anchura de los intervalos prohibidos con la energía de la banda en el punto de la zona de Brillouin donde aparece el intervalo.
 - Si cada átomo del cristal aporta un electrón, ¿ante qué tipo de compuesto estamos (aislante, conductor...) ¿Y si cada átomo aportara dos electrones libres?
5. 3. Comenta de forma razonada si las siguientes afirmaciones sobre el efecto de un potencial periódico débil sobre los estados electrónicos son verdaderas o falsas:
- El potencial sólo actúa de forma significativa sobre los estados electrónicos cuyo vector de onda coincide con un vector de la red recíproca.

- b) El potencial cambia fuertemente aquellos estados electrónicos que tienen una energía que coincide con la de otros estados.
- c) El *gap* aparece para las fronteras de zona (planos Bragg).
5. 4. Razona si son ciertas las siguientes afirmaciones sobre el carácter conductor o aislante de un cristal:
- a) Un cristal con un número impar de electrones de valencia por átomo siempre será un conductor.
- b) Un cristal con un número par de electrones de valencia por celda primitiva siempre será un aislante.
5. 5. Considera un cristal con estructura cúbica simple de parámetro de red $a = 1 \text{ \AA}$, tres de cuyos electrones tienen como vectores de onda $\vec{k}_1 = (10^{-2}, 0, 0) \text{ \AA}^{-1}$, $\vec{k}_2 = (1, 1, 0) \text{ \AA}^{-1}$, $\vec{k}_3 = (\pi, \pi/3, 0)$ y $\vec{k}_4 = (2\pi, 0, 0) \text{ \AA}^{-1}$. En la aproximación de electrones cuasilibres, ¿cuáles de ellos son los más afectados por el potencial periódico en comparación con lo que obtendríamos para electrones libres?
5. 6. Considera una red bidimensional en la que los iones ejercen un potencial periódico débil sobre los electrones de la forma

$$U(x, y) = -4U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) .$$

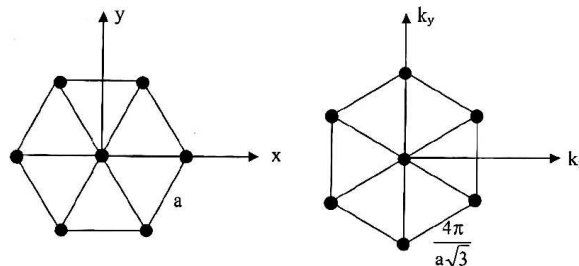
- a) Describe los parámetros de la red bidimensional con la periodicidad de este potencial.
- b) Dibuja la red recíproca correspondiente, así como la primera zona de Brillouin.
- c) Considera un electrón con vector de ondas $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a)$. ¿Corresponde al borde de zona? Su energía, ¿se verá afectada por el potencial U ? Dibuja este punto en la red recíproca.
- d) Determina los coeficientes de Fourier del potencial.
- e) Encuentra los vectores \vec{G}_i de la red recíproca que cumplen

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{G}_i) ,$$

donde $\varepsilon_0(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / (2m)$, y $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a)$. Dibújalos en la primera zona de Brillouin.

- f) Encuentra la anchura de la banda prohibida de energía en el punto $(\pi/a, \pi/a)$.

5. 7. Considera una red monoatómica hexagonal bidimensional de parámetro de red a . Su red recíproca también es hexagonal, y su parámetro de red es $4\pi/(a\sqrt{3})$, tal como aparece en la figura.



a) Dibuja la primera, segunda y tercera zonas de Brillouin.

Considera que los átomos ejercen sobre los electrones un potencial débil que viene dado por la expresión:

$$U(x, y) = U_0 \left\{ \cos \left[\frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \right] + \cos \left[\frac{2\pi}{a} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \right] + \cos \left(\frac{4\pi y}{a\sqrt{3}} \right) \right\}$$

b) Calcula el *gap* de energía en el centro de los lados de la primera zona de Brillouin.

c) Calcula el *gap* de energía en una esquina de la primera zona de Brillouin (basta con plantear el sistema de tres ecuaciones lineales que conduce al resultado).

5. 8. Una estructura cristalina bidimensional, de red cuadrada y parámetro de red a tiene una base formada por dos átomos idénticos en $(0, 0)$ y $(\frac{a}{2}, \frac{a}{4})$.

a) En la aproximación de electrones cuasilibres, encuentra los planos de Bragg para los que *no* se observará el *gap* de energía.

b) Comentar si existe alguna relación entre los *ceros* del factor de estructura de la base encontrado en la difracción de rayos X y el apartado anterior.

c) Dibujar las tres primeras zonas de Brillouin, así como los planos de Bragg para los que no se observará el *gap* de energía.

5. 9. Considera un cristal unidimensional con átomos espaciados regularmente.

a) Calcula y representa la relación de dispersión de la primera banda, $\varepsilon(k)$ utilizando la aproximación de electrones fuertemente ligados. Considera sólo orbitales s e interacción con primeros vecinos.

b) Calcula y representa la densidad de estados correspondiente.

5. 10. La primera banda de conducción de un sólido con estructura cúbica se puede describir, en el contexto de la teoría del electrón fuertemente ligado, y considerando únicamente orbitales de tipo s e interacción a primeros vecinos, con una relación de dispersión:

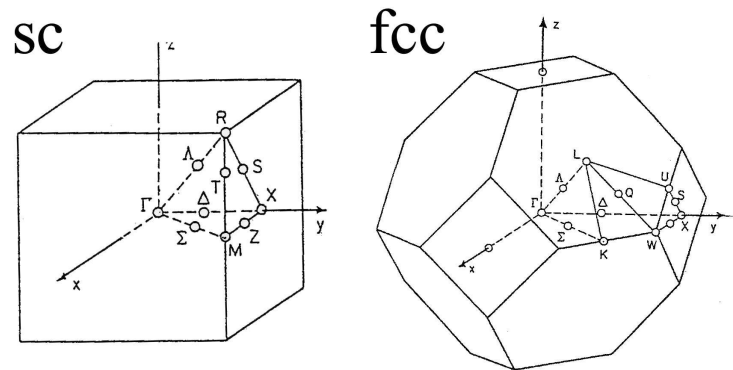
$$E_c(\vec{k}) = E_0 - \beta - \gamma \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

donde E_0 , β y γ son constantes, \vec{k} es el vector de onda y \vec{R}_m es el vector de posición del m -vecino más próximo al de referencia, que tendrá posición $\vec{R}_0 = 0$. Teniendo en cuenta esta expresión, representa $E_c(\vec{k})$ para los puntos y direcciones de simetría especificados de la zona de Brillouin de un cristal cuyos átomos estén dispuestos según:

a) Una red cúbica simple (sc). Considerad el camino $\Gamma RMX\Gamma M$ de la figura.

b) Una red cúbica centrada en caras (fcc). Estudiad el camino $\Gamma XW\Gamma L$.

En los dos casos calcula cuánto vale el ancho de banda, localiza el mínimo de la banda y calcula la masa efectiva alrededor de dicho punto.



5. 11. Las superficies de energía constante en el silicio son elipsoides cerca del mínimo de la banda de conducción. Si el eje z se hace coincidir con una de las direcciones $\langle 001 \rangle$, la relación de dispersión se puede escribir:

$$E_c(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_t}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_l}k_z^2$$

donde m_t y m_l son las masas efectivas transversal y longitudinal, respectivamente. La simetría del cristal hace que hayan $M = 6$ elipsoides equivalentes.

- a) Demuestra que el número de estados por unidad de volumen con energía comprendida entre E y $E + dE$ viene dado por:

$$g(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} m_d^{3/2} \sqrt{E - E_0}$$

donde $m_d = M^{2/3}(m_t^2 m_l)^{1/3}$ es una masa efectiva equivalente.

- b) Calcula el número de estados que existen en el *Si* entre E_0 y $E_0 + kT$, donde k es la constante de Boltzmann y $T=300$ K.

DATOS: $m_t = 0.19 m_e$, $m_l = 0.98 m_e$

SOL: $m_d = 1.08 m_e$, $n_{est} = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ est/cm}^3$

5.1)

se \rightarrow recíproca: se con $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{i}, \dots$

$E(\vec{k}) = E(\vec{k} - \vec{G})$ \rightarrow periodicidad \rightarrow etiquetamos las distintas parábolas

$E_1(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$; $E_2(k_x) = E_2(k_x - \frac{2\pi}{a})$; $E_3 = E_2(k_x \hat{i} - \frac{2\pi}{a} \hat{i})$

$E(\rho_1) = 0 = E_1(0)$; $E(x_2) = E_1(\frac{\pi}{a}) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = E(\rho_2) + E_1(k_x)$

$E(\rho_2) = E_3(0) = E_2(0)$
 $\hookrightarrow E(\rho_2) = E_2(0 - \frac{2\pi}{a}) = E_2(\frac{2\pi}{a}) = \frac{\hbar^2 4\pi^2}{2ma^2} = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^2} = 4 E(x_1)$

$E(x_3) = E_2(\frac{-\pi}{a}) = E_2(-\frac{3\pi}{a}) = 9 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = 9 E(x_1)$

$E(x_2) = E_3(\frac{\pi}{a}) = E(\rho_2) + E_1(\frac{\pi}{a}) = E(\rho_2) + E(x_2) = 5 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$

$E(\rho_3) = E_3(-\frac{2\pi}{a}) = E_3(\frac{2\pi}{a}) = E(\rho_2) + E_2(\frac{2\pi}{a}) = E(\rho_2) + E(\rho_2)$
 $= 2 E(\rho_2) = 8 E(x_2) = 4 \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^2}$

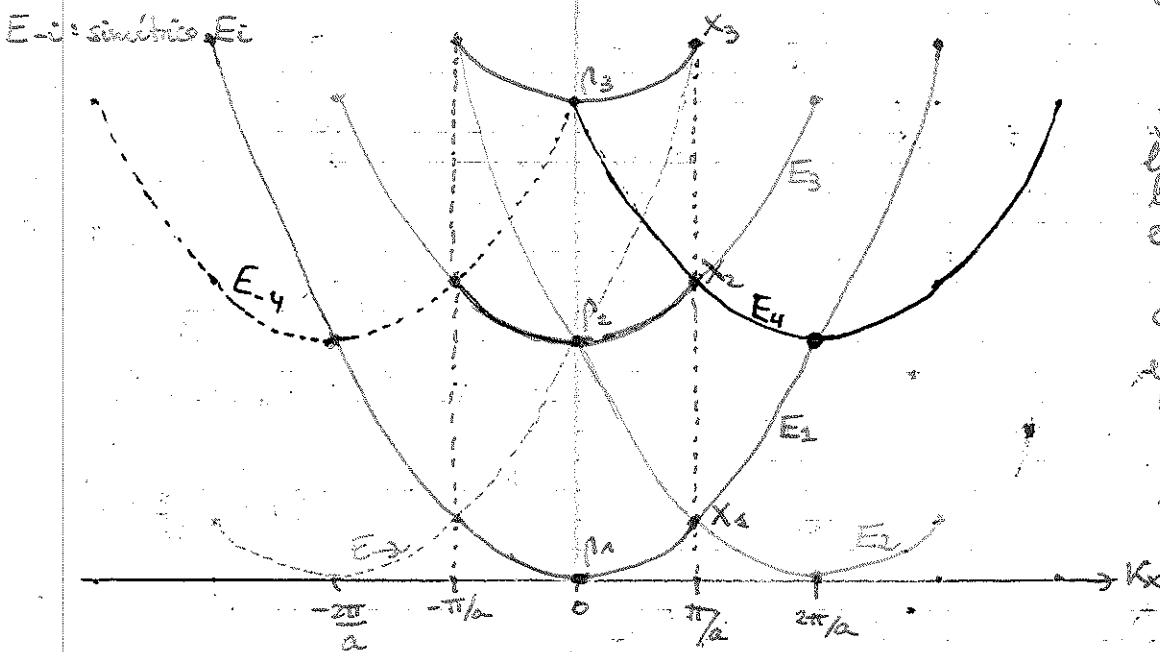
Se ha seguido la siguiente notación:

$E(\vec{k}) = E_i(\vec{k} - \vec{G}_i)$

- con $\vec{G}_i = \begin{cases} 1: \vec{0} \rightarrow E_1 = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \\ 2: -\vec{a}^* \rightarrow E_2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x - \frac{2\pi}{a})^2 \\ 3: -\vec{b}^* \\ 4: -(\vec{a}^* + \vec{b}^*) \end{cases}$

multivaluado \vec{k} univaluado \vec{G}_i

$E_3 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + a^{*2})$
 $E_4 = \frac{\hbar^2}{2m} ((k_x - \frac{2\pi}{a})^2 + a^{*2})$



Nos interesa, saber las bandas solo en la 1^a Z.B, pues en otras zonas se repite por periodicidad. Vemos que el origen de las bandas se produce al desplazar la parábola E_1 según $|\vec{k}_0 - \vec{G}_i|$ dando lugar a un nuevo origen y parábola.

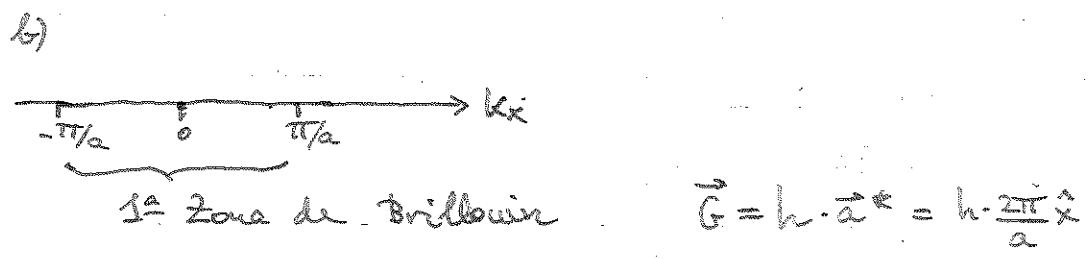
Hay un supuesto \vec{E} libre. Si no, se rompe la degeneración en x_1, x_2, \dots de los planos de Bragg \rightarrow se desdobra.

\rightarrow corrección perturbativa según $2|V_0|$ \rightarrow componente de Fourier V_0

5.2

$U_0 = 1 \text{ eV}$ \rightarrow cristal 1D $u = U_0 \cdot (\text{función cuadrada})$
 $a = 5 \text{ \AA}$ $\rightarrow 0 \leq x < a$

a) $\vec{a} = a \hat{x}$; a : parámetro de red directa
 $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{x} = a^*$; a^* : " " " " recíproca



c)

$$U_G = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-iGx} U(x) \cdot dx = \frac{U_0}{a} \int_0^a e^{-i \frac{2\pi h}{a} x} dx = \frac{U_0}{a} \frac{1}{-i \frac{2\pi h}{a}} \left[e^{-i \frac{2\pi h}{a} x} \right]_0^a$$

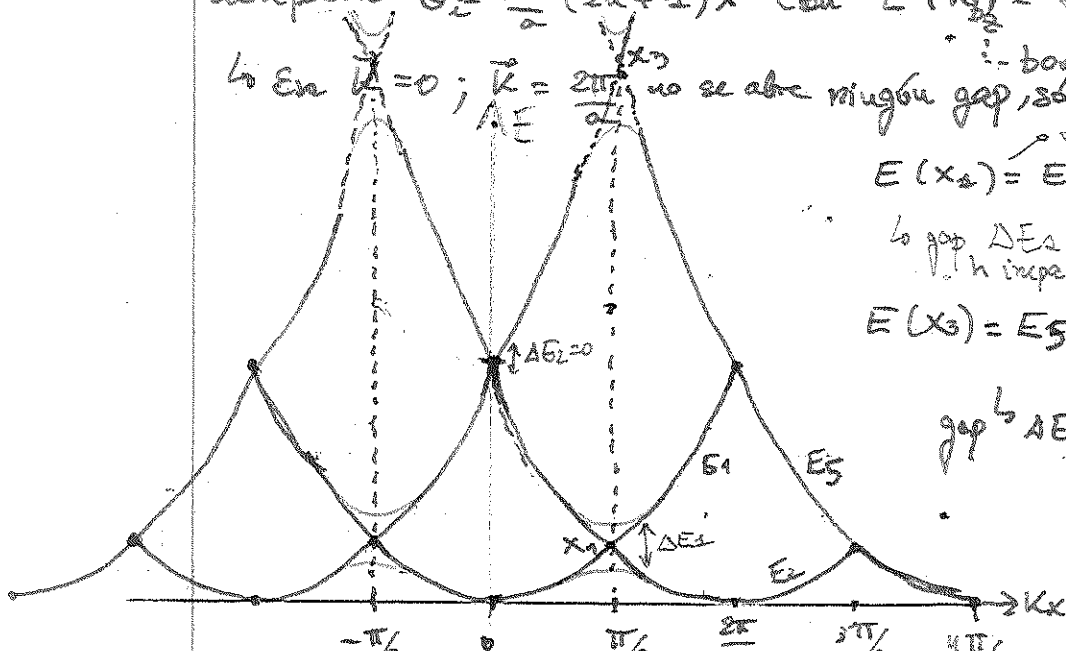
$$= -\frac{U_0}{a} \cdot \frac{a}{2\pi h} \frac{1}{i} \cdot \left(e^{-i \frac{2\pi h}{a} a} - e^{-i \frac{2\pi h}{a} \cdot 0} \right) = -\frac{U_0}{\pi h} \frac{e^{-i h \pi}}{2i} \left(e^{-i h \pi} - e^0 \right)$$

$$= \frac{U_0}{\pi h} e^{-i h \pi} \cdot \sin \frac{h \pi}{2} = \frac{U_0}{\pi h} (-1)^h \cdot \begin{cases} 0 & \text{si } h \text{ par} \\ (-1)^{\frac{h-1}{2}} & \text{si } h \text{ impar} \end{cases}$$

$U_G = \begin{cases} 0 & \text{si } h \text{ par} \rightarrow \text{Se anula para } G = 2n a^* \text{ con } n \in \mathbb{Z} = \frac{4\pi}{a} n \\ \frac{U_0}{\pi h} (-1)^{\frac{h+1}{2}} & \text{si } h \text{ impar} \end{cases}$

$\Rightarrow \frac{U_0}{\pi h} (-1)^{h+1} = U_0 (-1)^{2n+1}$
 $\hookrightarrow G = (2n+1) a^* = \frac{2\pi}{a} (2n+1)$

d) e^- débilmente ligado \rightarrow se rompe degeneración de las bandas, aparece **gap** de tamaño $2U_0$ en puntos que cumplan $\vec{G} = \frac{2\pi}{a} (2n+1) \hat{x}$ con $E(\vec{k}_2) = E_1(\vec{k}_2 - \vec{G})$ ó $E_2(\frac{\pi}{a} - \frac{2\pi}{a})$ $G = a^*$; $n=0$



\hookrightarrow En $k_x = 0$; $\vec{k} = \frac{2\pi h}{a} \hat{x}$ no se abre ningún gap, sólo en b) \rightarrow borde de zona

$E(x_2) = E_2(\frac{\pi}{a}) = E_2(\frac{\pi}{a}) = E_2(\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{a})$
 \hookrightarrow gap $\Delta E_2 = 2|U_{20}| = \frac{2U_0}{3\pi} = 0,63 \text{ eV}$ $h \text{ impar}$

$E(x_0) = E_5(\frac{\pi}{a}) = E_5(\frac{\pi}{a} + \frac{6\pi}{a})$
 \hookrightarrow gap $\Delta E_3 = |2U_{30}| = \frac{2U_0}{3\pi} = 0,21 \text{ eV}$ $h=2 \text{ par}$

$E(k_0) = E_2(0) = E_2(0 - (-\frac{4\pi}{a}))$

$$E\left(\frac{\pi}{a}\right) = E_0\left(\frac{\pi}{a} - \left(-\frac{10\pi}{a}\right)\right)$$

$$\hookrightarrow k = -5 \rightarrow |2V_{5a^*}| = \Delta E_5 = \frac{2U_0}{5\pi} = 0,13 \text{ eV}$$

2)

$$E_{x_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = 1,5 \text{ eV}$$

$$\rightarrow \frac{\Delta E_1}{E_2} = 42\%$$

$$E_{x_3} = E_2\left(-\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi \cdot 3}{a}\right)^2 = 13,5 \text{ eV}$$

$$\frac{\Delta E_2}{E_2} = 1,6\%$$

$$E_{x_5} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{5\pi}{a}\right)^2 = 37,6 \text{ eV}$$

$$\frac{\Delta E_3}{E_3} = 0,34\%$$

8) Un electrón libre por átomo \rightarrow monovalente

Cabeen $2e^-$ por celda unidad (espin, Pauli)

\hookrightarrow Se llena hasta la mitad \rightarrow es un conductor

Si apunta 2 \rightarrow bivalente

\hookrightarrow Se llena toda la banda \rightarrow podría ser un aislante pero \rightarrow Como $E_g \sim 1 \text{ eV}$ es un semiconductor.

5.3

a) Falso si el potencial es débil (e^- casi libres)

\hookrightarrow 5.2, sólo perturba cerca de borde de zona $\vec{k} = \frac{\pi}{a} \hat{x} = \frac{G}{2} \hat{x}$
factor de G

b) No siempre, y suele ser débilmente. En ciertos casos se rompe la degeneración. (ver 5.2)

c) Verdadero, (ver 5.2).

5.4

a) Conductor \checkmark

b) Número par \rightarrow bandas llenas \rightarrow Si \exists un gap pequeño $E_g < 4 \text{ eV}$, no será aislante sino semiconductor. Si $E_g \rightarrow 0$ será un semimetal.
 \hookrightarrow ver 5.2 f)

5.5

sc

$$a = 1 \text{ \AA}$$

$$\vec{k}_1 = (0, 0, 0); \vec{k}_2 = (\pi, \pi, 0); \vec{k}_3 = (\pi, \pi/3, 0); \vec{k}_4 = (2\pi, 0, 0)$$

$$a^* = \frac{2\pi}{a} = 2\pi \text{ \AA}^{-1}$$

Los más afectados están en borde de zona (planos de Bragg)

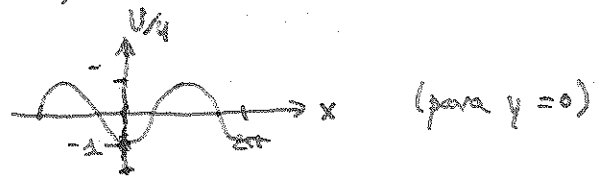
$$\hookrightarrow k_i = \frac{\pi}{a} + k \frac{2\pi}{a} = \pi(1+2k) \text{ (en alguna de sus componentes)}$$

↳ El más afectado es \vec{k}_3

5.6

$$U(x,y) = -4U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$

a) red cuadrada; $\vec{a} = a\hat{x}$
 $\vec{b} = a\hat{y}$



b) $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$; $\vec{b}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$

c) $\vec{k} = \frac{\pi}{a}(1, 1)$

↳ sí, corresponde a borde de zona, se cruzan 4 planos de Bragg.



↳ se verá afectado por el potencial, que rompe la degeneración y provoca que aparezcan gaps

↳ Cuádruple degeneración (esfera de Ewald)

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}-\vec{G})$$

d)

$$U(x,y) = -4U \cdot \frac{e^{i\delta x} + e^{-i\delta x}}{2} \cdot \frac{e^{i\delta y} + e^{-i\delta y}}{2}$$

$$= -U (e^{i\delta(x+y)} + e^{-i\delta(x+y)} + e^{i\delta(x-y)} + e^{-i\delta(x-y)})$$

$$= -U (e^{i(\vec{a}^* + \vec{b}^*) \cdot \vec{r}} + e^{-i(\vec{a}^* + \vec{b}^*) \cdot \vec{r}} + e^{i(\vec{a}^* - \vec{b}^*) \cdot \vec{r}} + e^{-i(\vec{a}^* - \vec{b}^*) \cdot \vec{r}})$$

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*; U = \sum V_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

$$V_{\vec{G}} = V_{h,k} \rightarrow V_{1,1} = V_{-1,-1} = V_{1,-1} = V_{-1,1} = -U$$

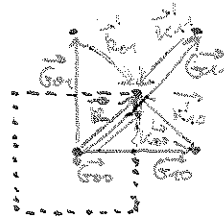
$$\epsilon_0(k) = \epsilon_0(k - G_i)$$

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}_i|^2}{2m} \rightarrow \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \cdot 2 = \left(\frac{\pi}{a} - \frac{2\pi k_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{a} - \frac{2\pi k_y}{a}\right)^2$$

$$\hookrightarrow 2\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + k_x^2 \frac{\pi^2}{a^2} - 2k_x \frac{\pi^2}{a^2} + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + k_y^2 \frac{\pi^2}{a^2} - 2k_y \frac{\pi^2}{a^2}$$

$$\hookrightarrow \boxed{k_x^2 + k_y^2 = k_x + k_y} \quad k_x, k_y \in \mathbb{Z}$$

- $\rightarrow \vec{G}_{11} = (1, 1)$
- $\rightarrow \vec{G}_{00} = (0, 0)$
- $\rightarrow \vec{G}_{01} = (0, 1)$
- $\rightarrow \vec{G}_{10} = (1, 0)$



$$\vec{k}_i = \vec{k} - \vec{G}_i$$

$$f) E\vec{k} = E\vec{k} - \vec{G}$$

$$\boxed{(E\vec{k} - E)\vec{k} - E\vec{k} + \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}} C_{\vec{k} - \vec{G}'} V_{\vec{G}' - \vec{G}} = 0} \quad \text{con 4 } G_s \text{ posibles}$$

\hookrightarrow sistema 4×4

$$\vec{G} = \vec{G}_{00}: (E_k - E) C_k + C_{k-(1,1)} V_{11} + C_{k-(0,1)} V_{01} + C_{k-(1,0)} V_{10} = 0$$

$$\vec{G} = \vec{G}_{11}: (E_k - E) C_{k-(1,1)} + C_k V_{-1,-1} + C_{k-(0,1)} V_{-10} + C_{k-(1,0)} V_{0,-1} = 0$$

$$\vec{G} = \vec{G}_{01}: (E_k - E) C_{k-(0,1)} + C_k V_{0,-1} + C_{k-(1,1)} V_{10} + C_{k-(1,0)} V_{1,-1} = 0$$

$$\vec{G} = \vec{G}_{10}: (E_k - E) C_{k-(1,0)} + C_k V_{-10} + C_{k-(1,1)} V_{01} + C_{k-(0,1)} V_{-11} = 0$$

Sistema
es lin.
homogéneo
 4×4

solución no
trivial si $|I| = 0$

determinante
matriz
de coeficientes

$$\begin{pmatrix} E_k - E & V_{11} & V_{01} & V_{10} \\ V_{-1,-1} & E_k - E & V_{-10} & V_{0,-1} \\ V_{0,-1} & V_{10} & E_k - E & V_{1,-1} \\ V_{-10} & V_{01} & V_{-11} & E_k - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_k \\ C_{k-(1,1)} \\ C_{k-(0,1)} \\ C_{k-(1,0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

• Por d) $\hookrightarrow V_{01} = V_{10} = V_{0,-1} = V_{-10} = 0$

$\hookrightarrow V_{11} = V_{-1,-1} = V_{-1,-1} = V_{1,-1} = -U$

$$\hookrightarrow \begin{vmatrix} E_k - E & -U & 0 & 0 \\ -U & E_k - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_k - E & -U \\ 0 & 0 & -U & E_k - E \end{vmatrix}$$

mejor de vectores sub:

$$\begin{vmatrix} E_k - E & & & -U \\ & E_k - E - U & & \\ & -U & E_k - E & \\ & & -U & E_k - E \end{vmatrix}$$

$$= 0 = (E_k - E)^2 [(E_k - E)^2 - U^2] + U(-U) \cdot [(E_k - E)^2 - U^2] = 0$$

$$\hookrightarrow (E_k - E)^2 - U^2 = 0 \rightarrow E_{\pm} = E_k \pm U$$

$$\hookrightarrow G_{10} \Delta E = E_+ - E_- = 2U //$$

Considera una red bidimensional en la que los iones ejercen un potencial periódico débil sobre los electrones de la forma

$$U(x, y) = -4U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$


- a) Describe los parámetros de la red bidimensional con la periodicidad de este potencial.
- b) Dibuja la red recíproca correspondiente, así como la primera zona de Brillouin.
- c) Considera un electrón con vector de ondas $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a)$. ¿Corresponde al borde de zona? Su energía, ¿se verá afectada por el potencial U ? Dibuja este punto en la red recíproca.
- d) Determina los coeficientes de Fourier del potencial.
- e) Encuentra los vectores \vec{G}_i de la red recíproca que cumplen

$$\epsilon_0(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k} - \vec{G}_i)$$

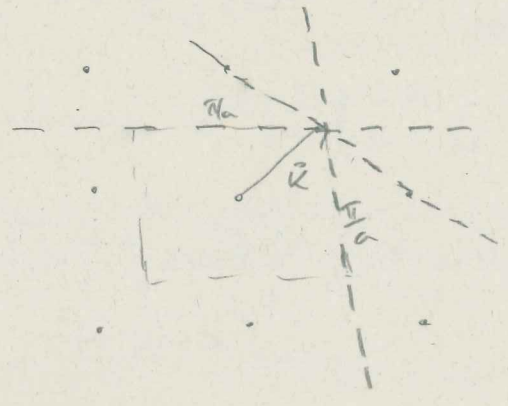
donde $\epsilon_0(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / (2m)$, y $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a)$. Dibújalos en la primera zona de Brillouin.

- f) Encuentra la anchura de la banda prohibida de energía en el punto $(\pi/a, \pi/a)$.

a) $\vec{a} = a\vec{i} \quad \vec{b} = a\vec{j}$



b) $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}\vec{i} \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a}\vec{j}$



$$\vec{k} = \frac{\pi}{a}\vec{i} + \frac{\pi}{a}\vec{j}$$

--- Planos Bragg

$\epsilon(\vec{k})$ se ve afectada por U .

$$\begin{cases}
 (E_0 - E) C_k + V_{10} C_{k-b_{10}} + V_{01} C_{k-b_{01}} + V_{11} C_{k-b_{11}} = 0 \\
 (E_0 - E) C_{k-b_{10}} + V_{-10} C_k + V_{-11} C_{k-b_{01}} + V_{01} C_{k-b_{11}} = 0 \\
 (E_0 - E) C_{k-b_{01}} + V_{0-1} C_k + V_{+11} C_{k-b_{10}} + V_{+10} C_{k-b_{11}} = 0 \\
 (E_0 - E) C_{k-b_{11}} + V_{-11} C_k + V_{0-1} C_{k-b_{10}} + V_{-10} C_{k-b_{01}} = 0
 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix}
 E_0 - E & 0 & 0 & V_{11} \\
 0 & E_0 - E & V_{-11} & 0 \\
 0 & V_{+11} & E_0 - E & 0 \\
 +V_{-11} & 0 & 0 & E_0 - E
 \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0 - E) \left\{ (E_0 - E) \cdot [(E_0 - E)^2 - V_{11}^2] \right\} + V_{11} V_{11} \cdot \{ (E_0 - E)^2 - V_{11}^2 \} = 0$$

$$[(E_0 - E)^2 - V_{11}^2] [(E_0 - E)^2 - V_{11}^2] = 0$$

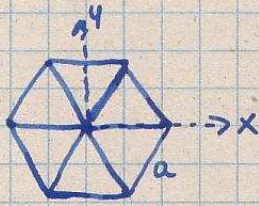
$$(E_0 - E)^2 = V_{11}^2$$

$$E_0 - E = \pm V_{11} = \pm u$$

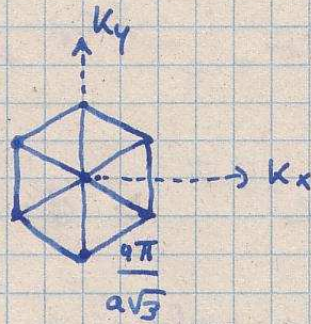
Energy gap is 2u

5.7

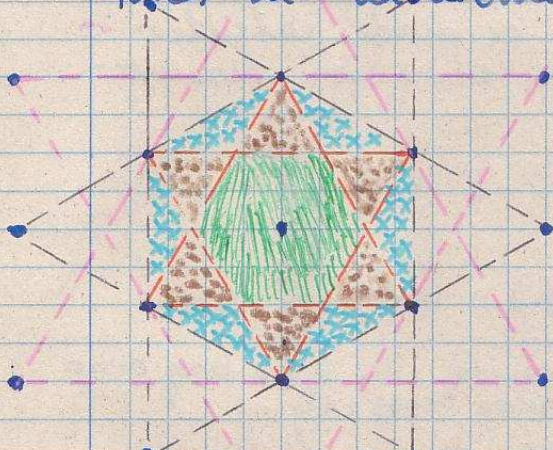
Red monoatómica hexagonal



→ Recíproca



a) 1ª zona de Brillouin → celda de Wigner-Seitz de la red recíproca → área encerrada por planos bisectores de un átomo con sus 1ºs vecinos.



Primera zona de Brillouin
— 1ºs vecinos (planos bisectores)

Segunda zona de Brillouin

— 2ºs vecinos

Tercera zona de Brillouin

— 3ºs vecinos

2ª zona → Dibujar planos bisectores (Bragg) con 2ºs vecinos. El área de dicha superficie debe estar contenida entre dichos planos y debe ser accesible cruzando 1 solo plano de Bragg desde la zona anterior (1ª ZB) (de las zonas anteriores).

3ª zona → Análogo para 3ºs vecinos, con un solo plano de Bragg de divisible con la 2ª ZB.

Todas las zonas deben tener la misma área, como se verifica visualmente.

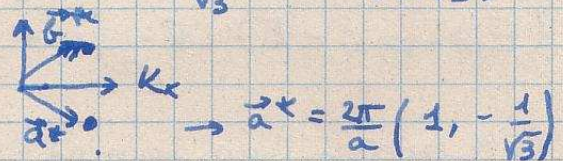
Potencial débil:

$$U(x, y) = U_0 \left\{ \cos \left[\frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \right] + \cos \left[\frac{2\pi}{a} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \right] + \cos \left(\frac{4\pi y}{a\sqrt{3}} \right) \right\}$$

Red recíproca:

$$\vec{a}^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} - \frac{1}{2} \hat{y} \right)$$

vector unitario \hat{k}_x \hat{k}_y



$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\vec{G}^* = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) ; \vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* \equiv (h, k)$$

$$\vec{r} = (x, y)$$

$$\rightarrow U(x, y) = U_0 \left\{ \cos(\vec{b} \cdot \vec{r}) + \cos(\vec{a} \cdot \vec{r}) + \cos[(\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{r}] \right\}$$

$$= \frac{U_0}{2} \left\{ e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{b} \cdot \vec{r}} + e^{i\vec{a} \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{a} \cdot \vec{r}} + e^{i(\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{r}} + e^{-i(\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{r}} \right\}$$

$$= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Rightarrow \vec{G} = (h, k)$$

↳ Comparando ambas ecuaciones, sólo tendremos estos términos:

$$V_{0,0} = V_{0,-1} = V_{0,0} = V_{-1,0} = V_{-1,-1} = V_{1,-1} = \frac{U_0}{2} \quad \checkmark$$

Utilizando la ecuación de Schrödinger, se puede calcular la energía de la banda según la ecuación desarrollada en teoría:

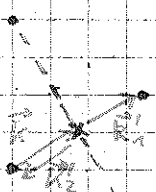
$$\left[(E_{\vec{k}-\vec{G}} - E) C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}} V_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0 \right]$$

Por la periodicidad de la red (Bloch), sabemos que

$E_{\vec{k}-\vec{G}} = E_{\vec{k}}$; El n.º de \vec{G}_s distintos depende de \vec{k} (si hay o no degeneración en el punto de cálculo (planos Bragg + 1)).

b) Si calculamos la energía en el centro de un lado de la 1.ª Z.B., que escogemos por simetría el lado:

$$\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{G} \quad (\text{el resto son iguales, conducen a mismo resultado})$$



Se debe cumplir $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ (esfera de Ewald)

↳ 2 soluciones:

$$\vec{G}_1 = (0, 0) = \vec{0}$$

$$\vec{G}_2 = (0, 1)$$

↳ procedimiento útil con los vecinos porque $V_{hk} = 0$ si $h, k > 2$

→ Sistema de dos ecuaciones lineales

$$(E_{\vec{k}-(0,0)} - E) C_{\vec{k}-(0,0)} + V_{(0,1)-(0,0)} C_{\vec{k}-(0,1)} = 0 \quad \checkmark$$

$$(E_{\vec{k}-(0,1)} - E) C_{\vec{k}-(0,1)} + V_{(0,0)-(0,1)} C_{\vec{k}-(0,0)} = 0 \quad \checkmark$$

↳ Solución no trivial cuando determinante de la matriz de coeficientes es cero.

$$\begin{cases} (E_{\vec{r}} - E) C_{\vec{r}} + V_{0,2} C_{\vec{r}-(0,2)} \\ V_{0,-2} C_{\vec{r}} + (E_{\vec{r}} - E) C_{\vec{r}-(0,-2)} \end{cases}$$

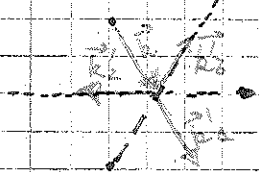
$$\begin{vmatrix} E_{\vec{r}} - E & V_{0,2} \\ V_{0,-2} & E_{\vec{r}} - E \end{vmatrix} = (E_{\vec{r}} - E)^2 - V_{0,2} V_{0,-2} = 0$$

2 soluciones

$$(E_{\vec{r}} - E)^2 = \frac{U_0^2}{4} \rightarrow E_{\pm} = E_{\vec{r}} \pm \frac{U_0}{2}$$

Gap $\Delta E = E_1 - E_2 = U_0$ ✓

c) Si calculamos en esquina del lado de la 1ª ZB, se cruzan dos planos de degeneración, hay $2+1=3$ soluciones.



$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= (0, 0) \\ \vec{G}_2 &= (1, 0) \\ \vec{G}_3 &= (1, -1) \end{aligned}$$

Sistema de 3 ecuaciones:

$$\begin{cases} (E_{\vec{r}} - E) C_{\vec{r}-(0,0)} + V_{(0,0)-(0,0)} C_{\vec{r}-(1,0)} + V_{(1,-1)-(0,0)} C_{\vec{r}-(1,-1)} = 0 \\ (E_{\vec{r}} - E) C_{\vec{r}-(1,0)} + V_{(0,0)-(1,0)} C_{\vec{r}-(0,0)} + V_{(1,-1)-(1,0)} C_{\vec{r}-(1,-1)} = 0 \\ (E_{\vec{r}} - E) C_{\vec{r}-(1,-1)} + V_{(0,0)-(1,-1)} C_{\vec{r}-(0,0)} + V_{(1,0)-(1,-1)} C_{\vec{r}-(1,0)} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} (E_{\vec{r}} - E) & V_{0,0} & V_{1,-1} \\ V_{-1,0} & (E_{\vec{r}} - E) & V_{0,-1} \\ V_{-1,-1} & V_{0,2} & (E_{\vec{r}} - E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\vec{r}-(0,0)} \\ C_{\vec{r}-(1,0)} \\ C_{\vec{r}-(1,-1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

↳ Sol. no trivial \rightarrow determinante = 0

$$\begin{vmatrix} E_{\vec{r}} - E & \frac{U_0}{2} & \frac{U_0}{2} \\ \frac{U_0}{2} & E_{\vec{r}} - E & \frac{U_0}{2} \\ \frac{U_0}{2} & \frac{U_0}{2} & E_{\vec{r}} - E \end{vmatrix} = \left(\frac{U_0}{2}\right)^3 \begin{vmatrix} \frac{2(E_{\vec{r}} - E)}{U_0} & 1 & 1 \\ 1 & \frac{2(E_{\vec{r}} - E)}{U_0} & 1 \\ 1 & 1 & \frac{2(E_{\vec{r}} - E)}{U_0} \end{vmatrix} = 0$$

$$\rightarrow \alpha = 2(E - E_K) / U_0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha & 1 & 1 \\ 1 & \alpha & 1 \\ 1 & 1 & \alpha \end{vmatrix} = \alpha^3 - 3\alpha + 2 = 0$$

Por Ruffini:

$$\begin{array}{r|rrrr} 1 & 0 & -3 & 2 \\ 1 & 0 & 1 & -2 \\ \hline 1 & 1 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & -2 \\ \hline 1 & 2 & 0 & \end{array}$$

$$= (\alpha - 1)(\alpha^2 + \alpha - 2)$$

$$= (\alpha - 1)^2 (\alpha + 2) = 0$$

2 soluciones (una doble)

$$\alpha_1 = 1 \text{ (doble)} \rightarrow E_1 = E_K + \frac{U_0}{2}$$

$$\alpha_2 = -2 \text{ (simple)} \rightarrow E_2 = E_K - U_0$$

$$\text{Gap: } \Delta E = E_1 - E_2 = \frac{3}{2} U_0 \quad \checkmark$$

(10)

5.40 Banda W

$$W (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$$

$$L (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

$$\vec{k}_{WL} = \vec{k}_W + t(\vec{k}_L - \vec{k}_W); t \in [0, 1]$$

$$= \frac{\pi}{a} [(1, 2, 0) + t(0, -1, 1)] = \frac{\pi}{a} (1, 2-t, -t)$$

$$E_{\vec{k}_{WL}} = E_0 - \beta - 4\gamma \left[-\cos \frac{\pi}{2} (2-t) \cdot \cos \left(-\frac{\pi}{2} t\right) + \cos \frac{\pi}{2} \cos (2-t) \frac{\pi}{2} + \cos \frac{\pi}{2} \cos \frac{-t\pi}{2} \right]$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma \cos \left(\pi - \frac{\pi}{2} t\right) \cos \left(-\frac{\pi}{2} t\right)$$

$$= E_0 - \beta + 4\gamma \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} t\right)$$

$$\hookrightarrow E_{\vec{k}_W} = E(t=0) = E_0 - \beta + 4\gamma$$

$$\vec{k}_L = E(t=1) = E_0 - \beta$$

} coincide con el gráfico de bandas

Funciones de onda en los vecinos:

W \rightarrow No son fácilmente representables porque aparecen desfases de $\frac{\pi}{2}$, ($e^{i\pi/2} \notin \mathbb{R}$)

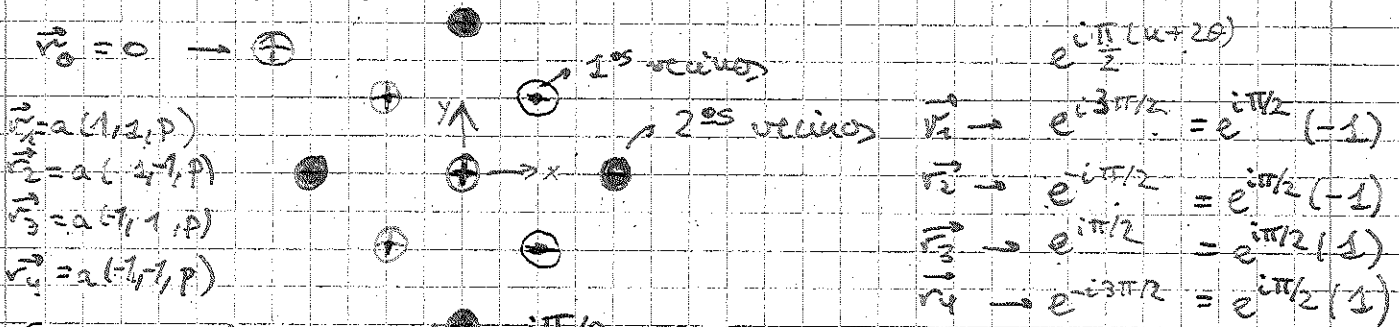
\hookrightarrow Haremos un razonamiento con bases complejas que se cancelan para verlo más claro, y que reproduce el resultado correcto.

Fonda $\vec{\alpha} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

1^{os} vecinos fcc: $\vec{r}_2 = \frac{a}{2} \cdot (n, \sigma, p)$ con $n, \sigma, p \in \mathbb{Z} = \dots, -1, 0, 1, \dots$
 $\hookrightarrow 12$ combinaciones

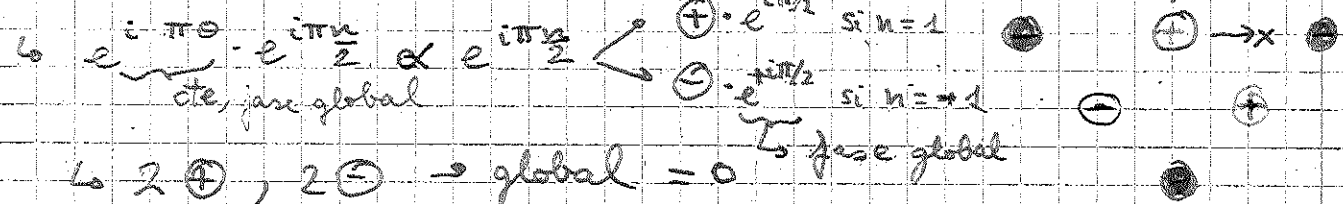
$$e^{i \frac{\pi}{2} (\pm 2, 0) \cdot (n, \sigma, p) \frac{a}{2}} = e^{i \frac{\pi}{2} (n + 2\sigma)} = e^{i\pi\sigma} \cdot e^{i \frac{\pi}{2} n}$$

Plano XY ($z = \text{cte}$)

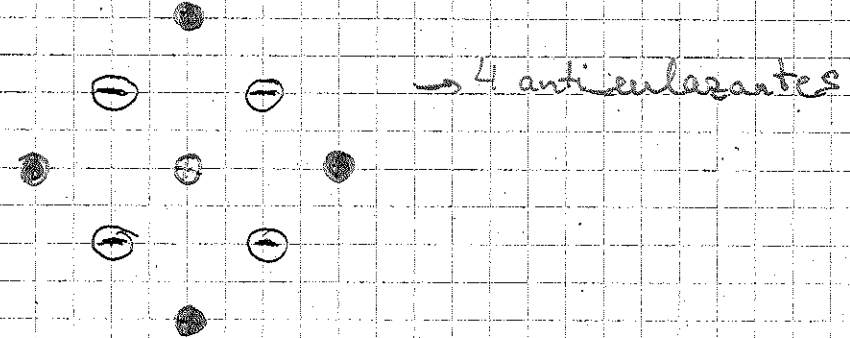
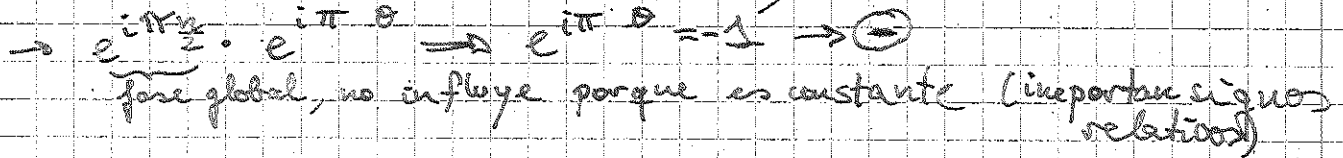


Extraemos fase global $e^{i\pi/2} \rightarrow \Sigma = 0$
 $\hookrightarrow 2$ enlazantes + 2 anti-enlazantes \rightarrow global = 0.

Plano XZ ($y = \text{cte}$)



Plano YZ ($x = \text{cte}$)



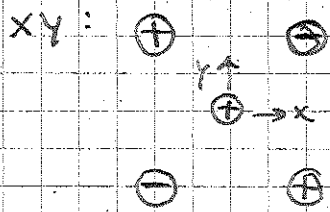
En total: 4 enlazantes + 8 anti-enlazantes = 4 ^{anti} enlazantes

\rightarrow sistema menos ligado, mayor energía \rightarrow $\pm 4\beta$

En efecto: $E_{\vec{k}\omega} = E_0 - \beta + 4\beta^2$ ✓

Para K_z : y 10^5 vecinos $\vec{r} = \frac{a}{2} (n, 0, p)$

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = e^{i \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) \frac{a}{2} (n, 0, p)} = e^{i \frac{\pi}{2} (n + 0 + p)}$$



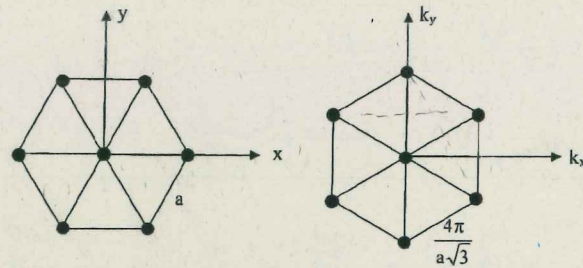
→ Contribución nula

→ Análogo en el resto de planos

→ Por tanto, no se modifica: $\vec{E} \cdot \vec{O} = 0$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \beta \parallel \checkmark$$

Considera una red monoatómica hexagonal bidimensional de parámetro de red a . Su red recíproca también es hexagonal, y su parámetro de red es $4\pi/(a\sqrt{3})$, tal como aparece en la figura.

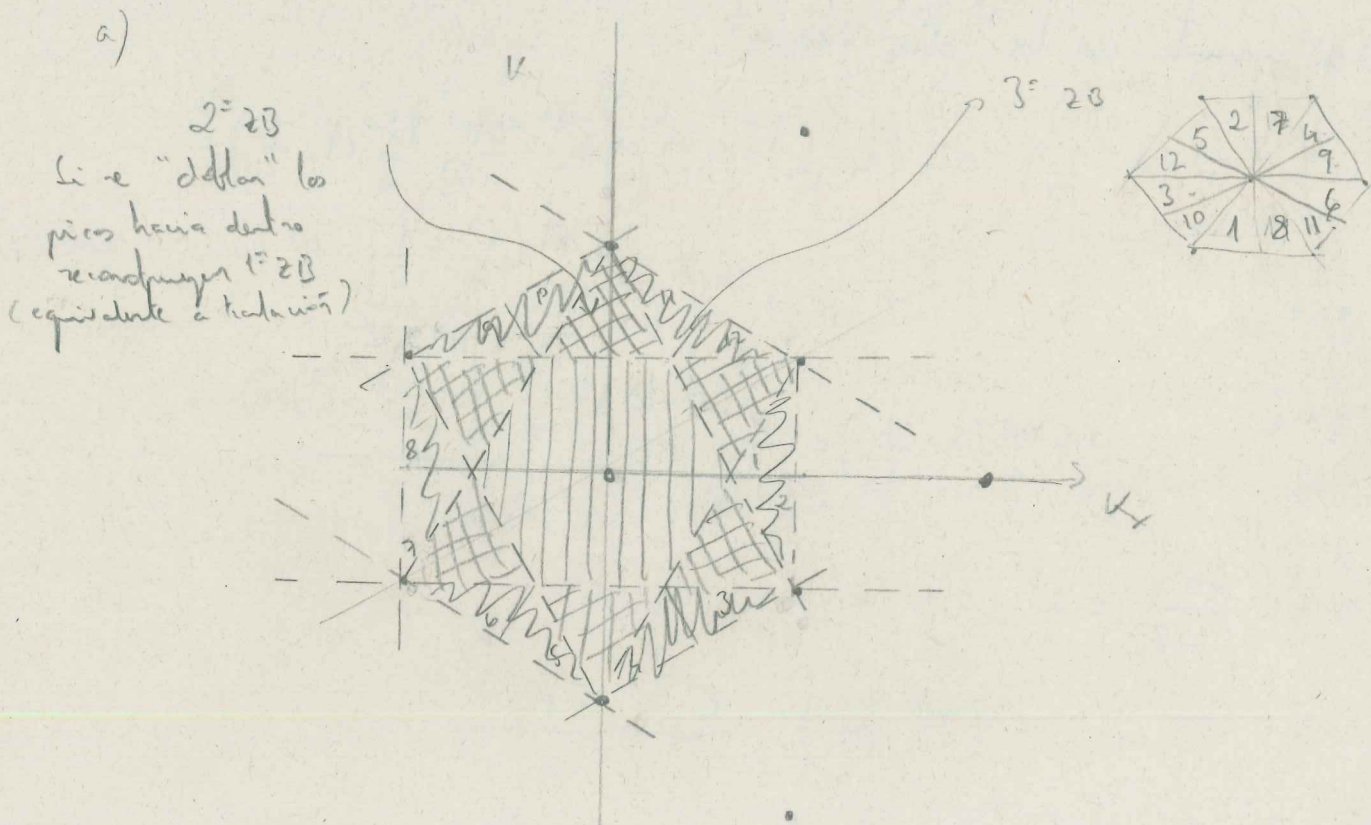


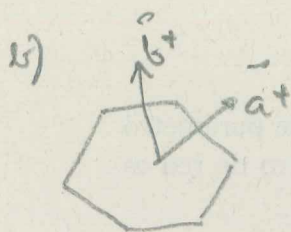
a) Dibuja la primera, segunda y tercera zonas de Brillouin.

Considera que los átomos ejercen sobre los electrones un potencial débil que viene dado por la expresión:

$$U(x, y) = U_0 \left\{ \cos \left[\frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \right] + \cos \left[\frac{2\pi}{a} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \right] + \cos \left(\frac{4\pi y}{a\sqrt{3}} \right) \right\}$$

- b) Calcula el *gap* de energía en el centro de las ^{lados} caras de la primera zona de Brillouin.
- d) Calcula el *gap* de energía en una esquina de la primera zona de Brillouin (basta con plantear el sistema de tres ecuaciones lineales que conduce al resultado).





En un lado $\Delta E = 2|U_0|$

$iU_0?$

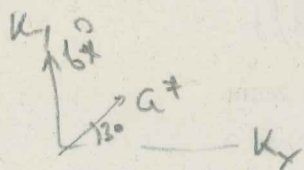
En lugar de hacer FT escribimos el potencial

$$\cos \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) = \frac{1}{2} \left[e^{i \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right)} + e^{-i \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right)} \right]$$

$$\vec{G}_1 \cdot \vec{r} \equiv \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) = \frac{2\pi}{a} \left[i + \frac{1}{\sqrt{3}} j \right] \left[x i + y j \right] \Rightarrow \vec{G}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(i + \frac{1}{\sqrt{3}} j \right) =$$

$$= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(i + \frac{1}{\sqrt{3}} j \right) =$$

$$= a^+ (\cos 30^\circ i + \sin 30^\circ j) = \vec{a}^+$$



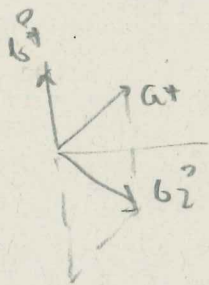
$$\cos \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) = \frac{e^{i \vec{a}^+ \cdot \vec{r}} + e^{-i \vec{a}^+ \cdot \vec{r}}}{2}$$

Análogamente con los otros cosenos:

$$\vec{G}_2 \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{a} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right) = \frac{2\pi}{a} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} j \right) \left(x i + y j \right) \Rightarrow \vec{G}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} j \right) =$$

$$= a^+ \left(\frac{\sqrt{3}}{2} i - \frac{1}{2} j \right) = a^+ (\cos(-30^\circ), \sin(-30^\circ)) =$$

$$= \vec{a}^+ - \vec{b}^+$$



$$\cos \frac{2\pi}{a} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right) = \frac{e^{i (\vec{a}^+ - \vec{b}^+) \cdot \vec{r}} + e^{-i (\vec{a}^+ - \vec{b}^+) \cdot \vec{r}}}{2}$$

$$\vec{G}_3 \cdot \vec{r} = \frac{4\pi y}{a\sqrt{3}} = a^+ (0, 1) \left(x i + y j \right) \Rightarrow \vec{G}_3 = \vec{b}^+$$

$$\cos \left(\frac{4\pi}{a} \frac{y}{\sqrt{3}} \right) = \frac{e^{i \vec{b}^+ \cdot \vec{r}} + e^{-i \vec{b}^+ \cdot \vec{r}}}{2}$$

$$U = \frac{U_0}{2} (e^{ia^*z} + e^{-ia^*z} + e^{i(a^*-b^*)z} + e^{-i(a^*-b^*)z} + e^{ib^*z} + e^{-ib^*z})$$

Componentes de U:

$$U_{10} = U_{-10} = U_{01} = U_{0-1} = U_{1-1} = U_{-11} = \frac{U_0}{2}$$

El resto de componentes de U es cero.

- A gap en el centro del lado es $\Delta E = 2|U_{10}| = U_0$.

c) Esquina:

Es un pto. triplemente degenerado:

$$(E_0 - E)C_k + \sum_b V_b C_{k-b} = 0$$

$$(E_0 - E)C_k + V_{10} C_{k-a^*} + V_{01} C_{k-b^*} = 0$$

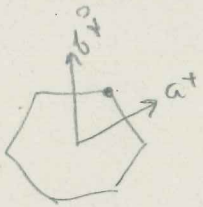
$$(E_0 - E)C_{k-a^*} + V_{-10} C_k + V_{-11} C_{k-b^*} = 0$$

$$(E_0 - E)C_{k-b^*} + V_{0-1} C_k + V_{1-1} C_{k-a^*} = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & V_{10} & V_{01} \\ V_{-10} & E_0 - E & V_{-11} \\ V_{0-1} & V_{1-1} & E - E_0 \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0 - E)^3 + V_{10}^2 + V_{10}^3 - (E_0 - E)V_{10}^2 - (E_0 - E)V_{10}^2 - (E_0 - E)V_{10}^2 = 0$$

$$(E_0 - E)^3 - 3(E_0 - E)V_{10}^2 + 2V_{10}^3 = 0$$



$$x = \frac{E - E_0}{V_{10}}$$

$$x^3 - 3x + 2 = 0$$

$$\begin{array}{c|cccc} & 1 & 0 & -3 & 2 \\ 1 & & 1 & 1 & -2 \\ \hline & 1 & 1 & -2 & 0 \\ 1 & & 1 & 2 & \\ \hline & 1 & 2 & 0 & \end{array}$$

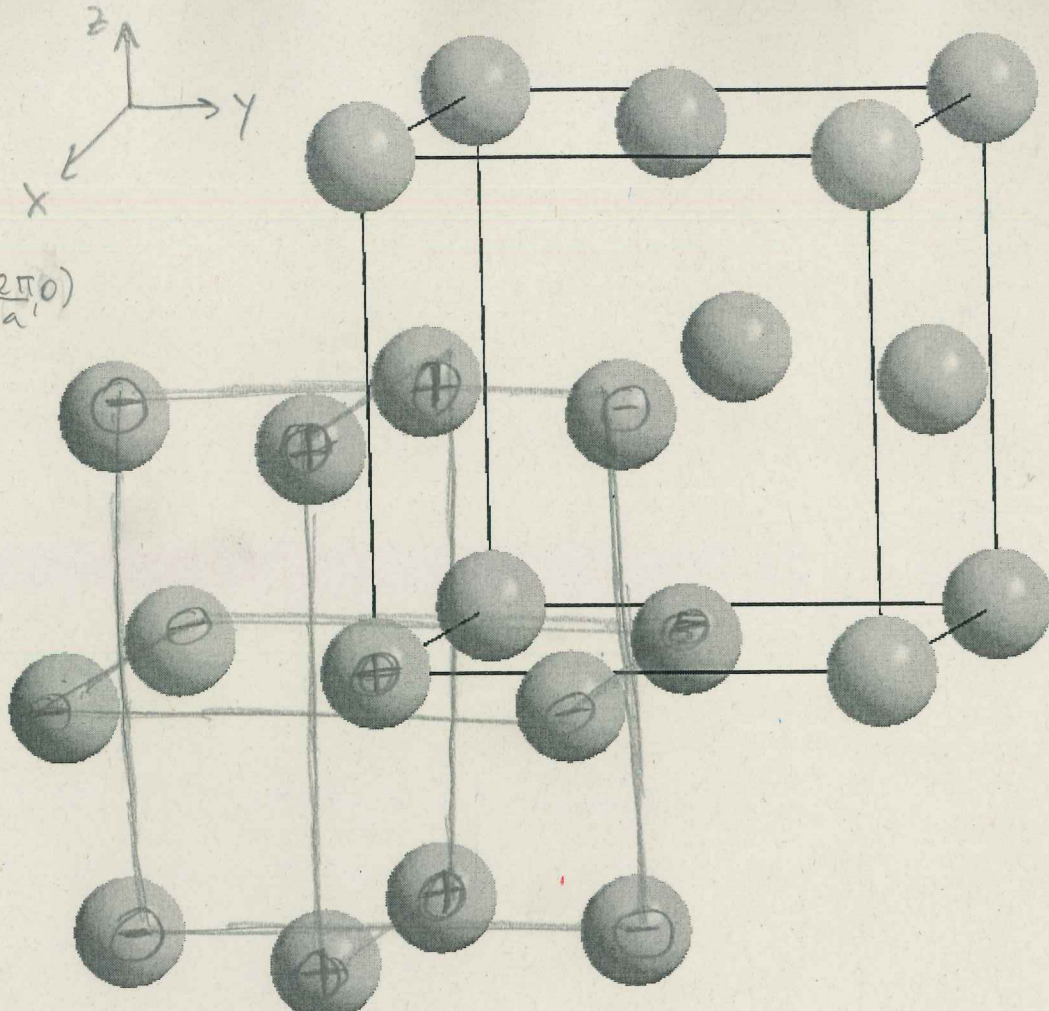
$$(x-1)^2(x+2) = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} E - E_0 = V_{10} = \frac{U_0}{2} \\ E - E_0 = -2V_{10} = -U_0 \end{array} \right\} \Delta E = \frac{3}{2} U_0$$

$$\text{--- } E_0 + \frac{U_0}{2}$$

$$\text{--- } E_0$$

$$\text{--- } E_0 - U_0$$



$$X \equiv (0, \frac{2\pi}{a}, 0)$$

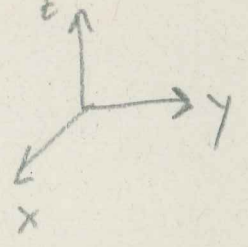
$$\vec{k}_x \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{a} y$$

$$E = E_0 - \beta +$$

$$+ 4\delta - 4\delta - 4\delta =$$

$$= E_0 - \beta - 4\delta$$

$$L \equiv (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$



$$\vec{k}_L \cdot \vec{r} = \frac{\pi}{a} (x + y + z)$$

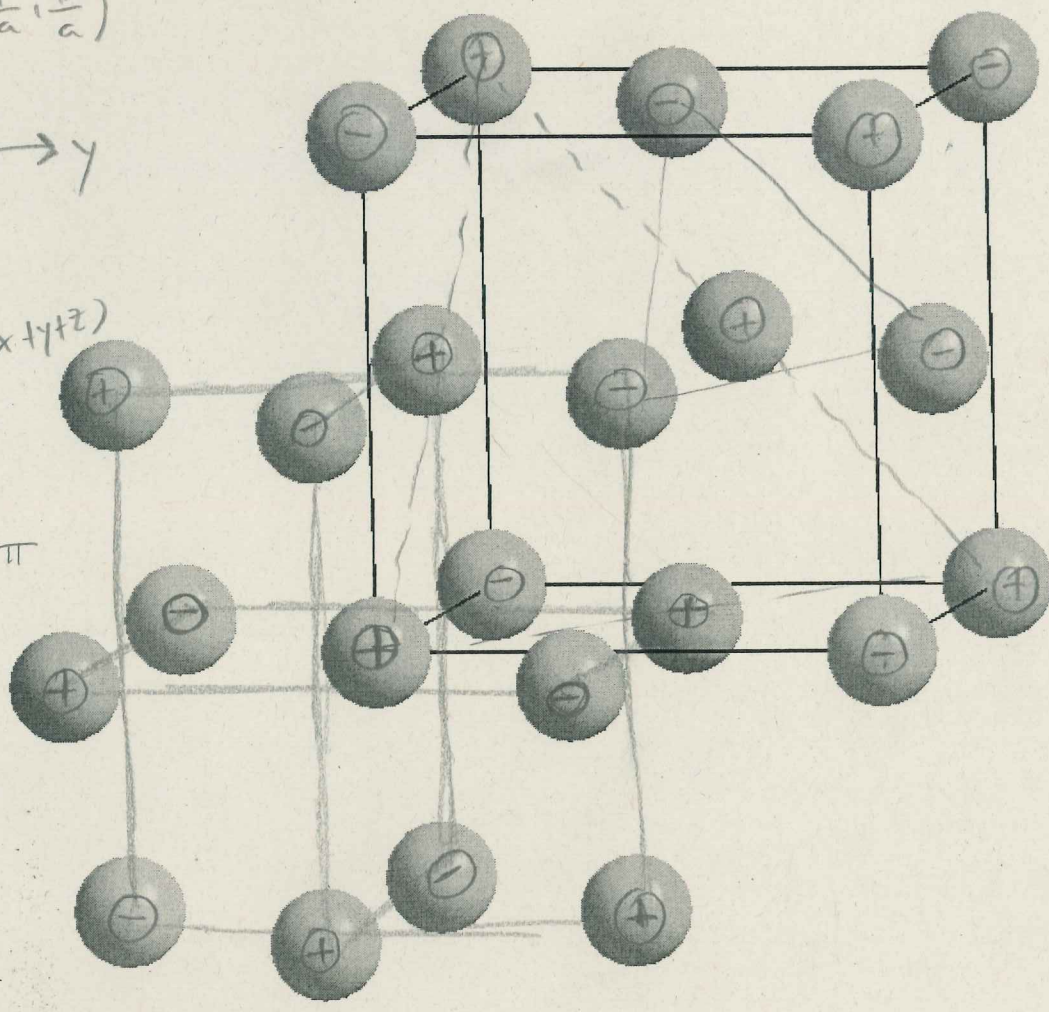
$$\vec{k}_L \cdot (\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}) =$$

$$= \frac{\pi}{a} \frac{a}{2} (1+1) = \pi$$

$$\vec{k}_L \cdot (\frac{\vec{a}}{2} - \frac{\vec{b}}{2}) =$$

$$= \frac{\pi}{a} \frac{a}{2} (\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) = 0$$

$$\vec{k}_L \cdot \vec{a} = \frac{\pi}{a} a$$

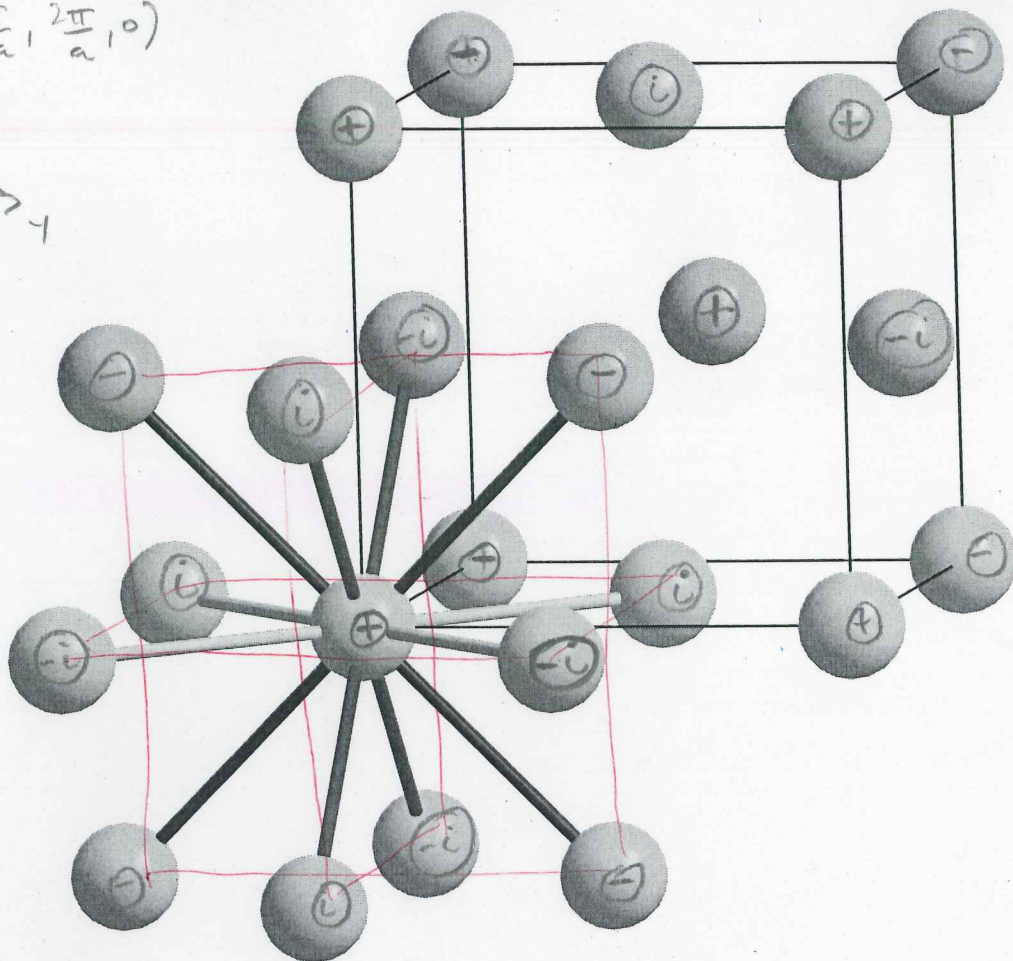
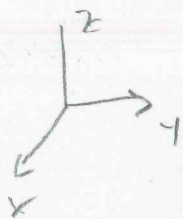


$$E = E_0 - \beta +$$

$$3(2\delta - 2\delta) =$$

$$= E_0 - \beta$$

$$\mathbf{k} \equiv \left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right)$$



Cu

$$k^2 \left(\frac{a^2}{2} + \frac{b^2}{2} \right) = \frac{\pi}{a} \left(1 \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{2} \right) a = \frac{3\pi}{2a}$$

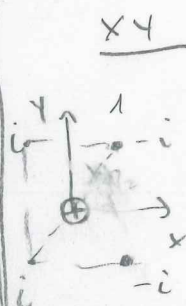
$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \left(\frac{a^2}{2} + \frac{b^2}{2} \right) = -i$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(-\mathbf{a})} = -\frac{\pi}{a} \cdot a (1,1) = -\pi$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}} = e^{\frac{2\pi}{a} \cdot a}$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{a}{2}} = e^{\frac{\pi}{a} \cdot \frac{a}{2}}$$

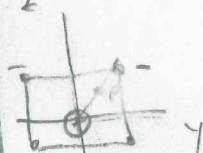
$$e^{i\mathbf{k}\cdot\frac{b}{2}} = e^{\frac{2\pi}{a} \cdot \frac{a}{2}}$$



Para ①

$$\psi^* \Delta \psi = \psi^*(i) \Delta \psi + \psi^*(i) \Delta \psi(-i)$$

$$= 2 \int |\psi|^2 \Delta \psi$$



$$\psi_p = \psi(i) - \psi(-i)$$

$$\psi^* \Delta \psi = \psi^*(i) \Delta \psi + \psi^*(-i) \Delta \psi$$

$$= -\delta$$

$$E = E_0 - \beta - \frac{1}{2} \delta + 2 [2\delta - \frac{1}{2}\delta] = E_0 - \beta + \frac{1}{2} \delta$$

5.7 → Verkauf aparte

5.8



a)



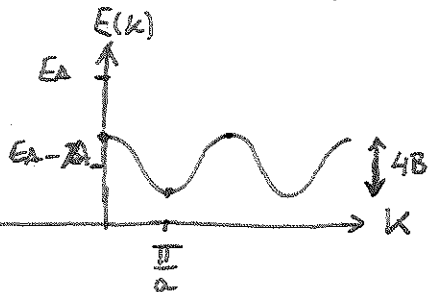
$$E(\vec{R}) = E_A - A - \sum_{m \neq n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} B_{nm} \quad (\text{modelo LCAO})$$

1^{os} vecinos $\Rightarrow \vec{R}_m - \vec{R}_n = (m \cdot a - n \cdot a)\hat{c} = a(m-n)\hat{c} \stackrel{1^{os} \text{ vecinos}}{=} \pm a\hat{c}$

$$\vec{R} = K\hat{A}$$

$\hookrightarrow B_{nm} \equiv B$ ($= x_a$ 1^{os} vecinos), orbitales

$$E(K) = E_A - A - B(e^{ika} + e^{-ika}) = E_A - A - 2B \cos Ka$$



$$\left. \begin{aligned} E_{min} &= E_A - A - 2B \\ E_{max} &= E_A - A + 2B \end{aligned} \right\} \Delta E = 4B$$

$$\lambda(\omega) \cdot d\omega = \frac{1}{2\pi} \cdot dk \quad \text{con } \omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{E_A - A - 2B \cos Ka}{\hbar}$$

$$\hookrightarrow \omega = \frac{E}{\hbar} \Rightarrow d\omega = \frac{2B \cdot a \sin Ka}{\hbar} dk \quad ; \quad \left[\omega - \frac{(E_A - E)}{\hbar} \right] \cdot \frac{\hbar}{2B} = \cos Ka$$

$$\lambda(\omega) \cdot d\omega = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\hbar}{2B a \sin Ka} d\omega \quad \rightarrow \quad \lambda(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi B a \sin Ka}$$

$$\hookrightarrow \sin^2 Ka = 1 - \cos^2 Ka = 1 - \left[\hbar\omega - (E_A - E) \right]^2 \frac{1}{4B^2}$$

5.10

$$E(\vec{k}) = E_0 - \beta - \gamma \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

a) red sc: 6 primeros vecinos (coordinación octaédrica) \therefore

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_0 &= \vec{0} \\ \vec{R}_{12} &= \pm a\hat{c} \\ \vec{R}_{34} &= \pm a\hat{j} \\ \vec{R}_{56} &= \pm a\hat{i} \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_0 - \beta - \gamma (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \\ &\quad + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= E_0 - \beta - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned}$$

Camino ΓR : $\vec{k}_{\Gamma R} = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) \cdot t \rightarrow$ zona de Brillouin con $t \in [0, 1]$

$$E(\vec{k}_{\Gamma R}) = E_0 - \beta - 2\gamma \cdot 3 \cos \pi t = E_0 - \beta - 6\gamma \cos \pi t$$

$\vec{k}_R = 0 \rightarrow e^{i\vec{k}_R \cdot \vec{r}} = 1 \Rightarrow$
 $\Rightarrow -6\gamma$

Interpretación:

 $\vec{k}_R = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) \rightarrow e^{i\vec{k}_R \cdot \vec{r}} =$
 $= \begin{cases} +1 \text{ si } r=0 \\ -1 \text{ para } \text{vecinos} \end{cases}$

 6 antinodales $\Rightarrow +6\gamma$

• Camino RM:

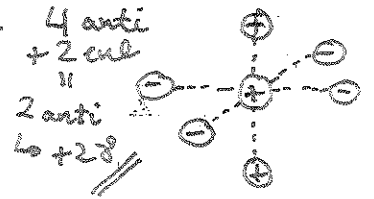
$$\vec{k}_{RM} = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) + (0, 0, -\frac{\pi}{a}) \cdot t \quad \text{con } t \in [0, 2]$$

$$E(\vec{k}_{RM}) = E_0 - \beta - 2\gamma (-2 + \cos(\pi(1-t))) \quad ||$$

$$= E_0 - \beta + 2\gamma (2 - \cos(\pi(1-t)))$$

$$\vec{k}_u = \frac{\pi}{a} (1, 1, 0)$$

$$e^{i\vec{k}_u \cdot \vec{r}} = \{$$



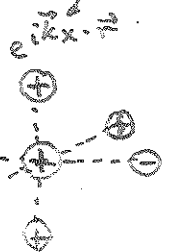
• MX:

$$\vec{k}_{MX} = \frac{\pi}{a} (1, 1, 0) - \frac{\pi}{a} (t, 0, 0)$$

$$E(\vec{k}_{MX}) = E_0 - \beta - 2\gamma (\cos(\pi(1-t)) - 1 + 1)$$

$$= E_0 - \beta - 2\gamma \cos(\pi(1-t)) = E_0 - \beta + 2\gamma \cos \pi t$$

$$\vec{k}_x = \frac{\pi}{a} (0, 1, 0)$$



• XP:

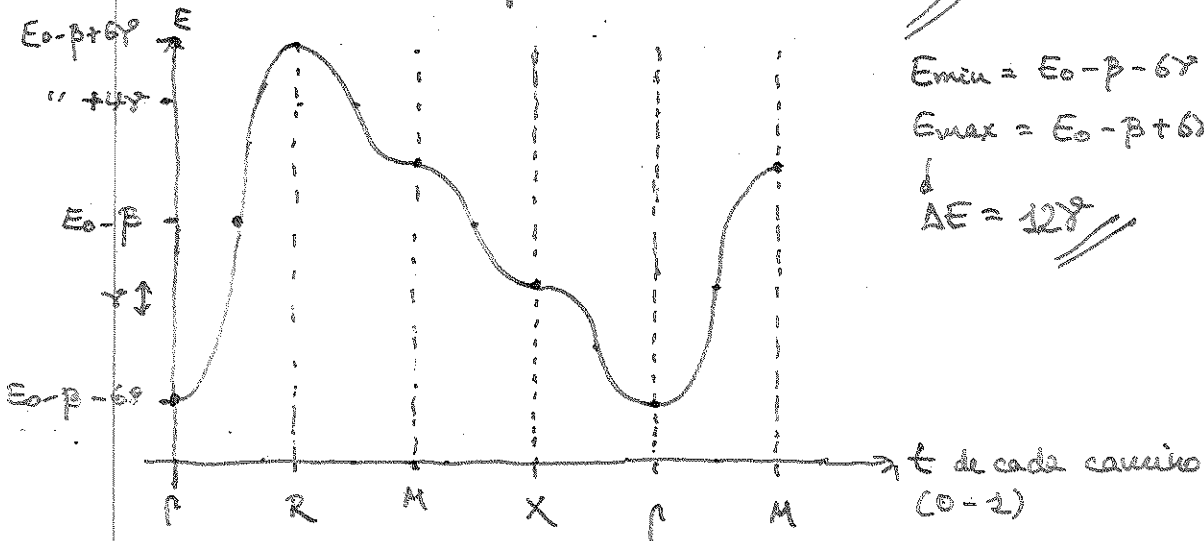
$$\vec{k}_{XP} = \frac{\pi}{a} (0, 1, 0) - \frac{\pi}{a} (0, t, 0)$$

$$E(\vec{k}_{XP}) = E_0 - \beta - 2\gamma (2 + \cos(\pi(1-t)))$$

• PM:

$$\vec{k}_{PM} = \frac{\pi}{a} (t, t, 0)$$

$$E(\vec{k}_{PM}) = E_0 - \beta - 2\gamma (1 + 2\cos \pi t)$$



Masa efectiva?

$$\rightarrow E_k = \underbrace{E_0 - \beta - 6\gamma}_{E_{min}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}; \quad \text{a comparar con } E_k = E_0 - \beta - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

Como pide desarrollo cerca del mínimo, es válido desarrollo Taylor:

$$E_k \approx E_0 - \beta - 2\gamma \left(1 - \frac{(k_x a)^2}{2} + 1 - \frac{(k_y a)^2}{2} + 1 - \frac{(k_z a)^2}{2} \right)$$

$$= E_0 - \beta - 6\gamma + \gamma k^2 a^2 \leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m^*} = \gamma a^2$$

$$\rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$$

red fcc \rightarrow 12 1^{os} vecinos $\left\{ \begin{array}{l} \vec{R}_{123456} = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1) \rightarrow \dots \\ \vec{R}_{789101112} = \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1) \dots \end{array} \right\}$ 12 vecinos

Procedimiento análogo a a)

$$E_{\vec{k}} = E_0 - \beta - \gamma \left(e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y)} + \dots \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{hasta } 12 \text{ términos} \\ e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \end{array} \right.$$

$$= E_0 - \beta - 2\gamma \left[\cos\left(\frac{(k_x+k_y)a}{2}\right) + \cos\left(\frac{(k_x-k_y)a}{2}\right) + \cos\left(\frac{(k_x+k_z)a}{2}\right) + \cos\left(\frac{(k_x-k_z)a}{2}\right) + \cos\left(\frac{(k_y+k_z)a}{2}\right) + \cos\left(\frac{(k_y-k_z)a}{2}\right) \right] \rightarrow \text{desarrollar cosenos}$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right] \rightarrow \text{6a cancelar senos}$$

$$E_{\min} = E_0 - \beta - 12\gamma // ; E_{\max} = E_0 - \beta + 4\gamma //$$

$$\Delta E = 16\gamma //$$

m^* ?

$$E_{\vec{k}} \approx E_0 - \beta - 4\gamma \left[\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{k_x a}{2}\right)^2\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{k_y a}{2}\right)^2\right) + \dots \text{idem} \right] \approx$$

$$\approx E_0 - \beta - 4\gamma \left[1 + 1 + 1 - 2\frac{k^2 a^2}{8} \right] = E_0 - \beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2$$

$$\hookrightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \gamma k^2 a^2 \iff m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} //$$

• Camino \vec{k}_x

$$\vec{k}_{px} = \frac{2\pi}{a}(0, t, 0)$$

$$E_{\vec{k}}(t) = E_0 - \beta - 12\gamma //$$

$$E_{\vec{k}}(t) = E_0 - \beta - 4\gamma(-1 + 1 - 1) = E_0 - \beta + 4\gamma //$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma(1 + 2\cos\pi t) //$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma - 8\gamma \cos\pi t //$$

$t \in [0, 1]$

\hookrightarrow Ver anexos en hoja aparte //

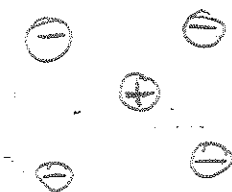
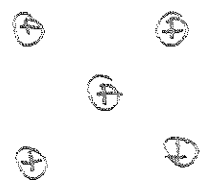
en β : $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = +1 \rightarrow$ 12 vecinos $\begin{matrix} + & - & + \\ + & + & + \\ - & + & - \end{matrix}$ (4 x 3 planos)

\hookrightarrow 12 enlaces $\rightarrow -12\gamma$

en X : $\vec{k}_x = (0, \frac{2\pi}{2}, 0)$

Plano XZ

Plano $XY \equiv$ Plano YZ



$\rightarrow 4 \times 2$ anti

$\rightarrow \Sigma = 4$ anti-
 \downarrow
 $+4\gamma //$

4 enlaces.

• XW: $X(0, \frac{2\pi}{a}, 0); W(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0)$

$$\vec{r}_{XW} = (0, \frac{2\pi}{a}, 0) + t(\frac{\pi}{a}, 0, 0) \quad t \in [0, 1]$$

$$= \frac{\pi}{a}(t, 2, 0)$$

$$E_k = E_0 - \beta - 4\gamma \left(-\cos \frac{\pi t}{2} + \cos \frac{\pi t}{2} - 1 \right) = E_0 - \beta + 4\gamma$$

W: → Ver hoja aparte la interpretación de orbitales

• WP:

$$\vec{r} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0\right) - t\left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0\right) = (1-t)\frac{\pi}{a}(1, 2, 0)$$

$$E_k = E_0 - \beta - 4\gamma \left(\cos(1-t)\frac{\pi}{2} \cdot \cos(1-t)\pi + \cos(1-t)\frac{\pi}{2} + \cos(1-t)\pi \right)$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma \left(\sin \frac{\pi}{2} t \cdot (-\cos t\pi) + \sin \frac{\pi}{2} t - \cos t\pi \right)$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma \left(\sin \frac{\pi}{2} t (1 - \cos t\pi) - \cos t\pi \right)$$

$$= E_0 - \beta - 4\gamma (\dots) \rightarrow \text{se puede simplificar más}$$

• PL → Interpretación L en hoja aparte

$$L\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \rightarrow \vec{r}_{PL} = \frac{\pi}{a} \cdot t(1, 1, 1)$$

$$E_k = E_0 - \beta - 4\gamma \left(3\cos^2 \frac{\pi t}{2} \right) = E_0 - \beta - 12\gamma \cos^2 \frac{\pi t}{2} \quad t \in [0, 1]$$

5.11

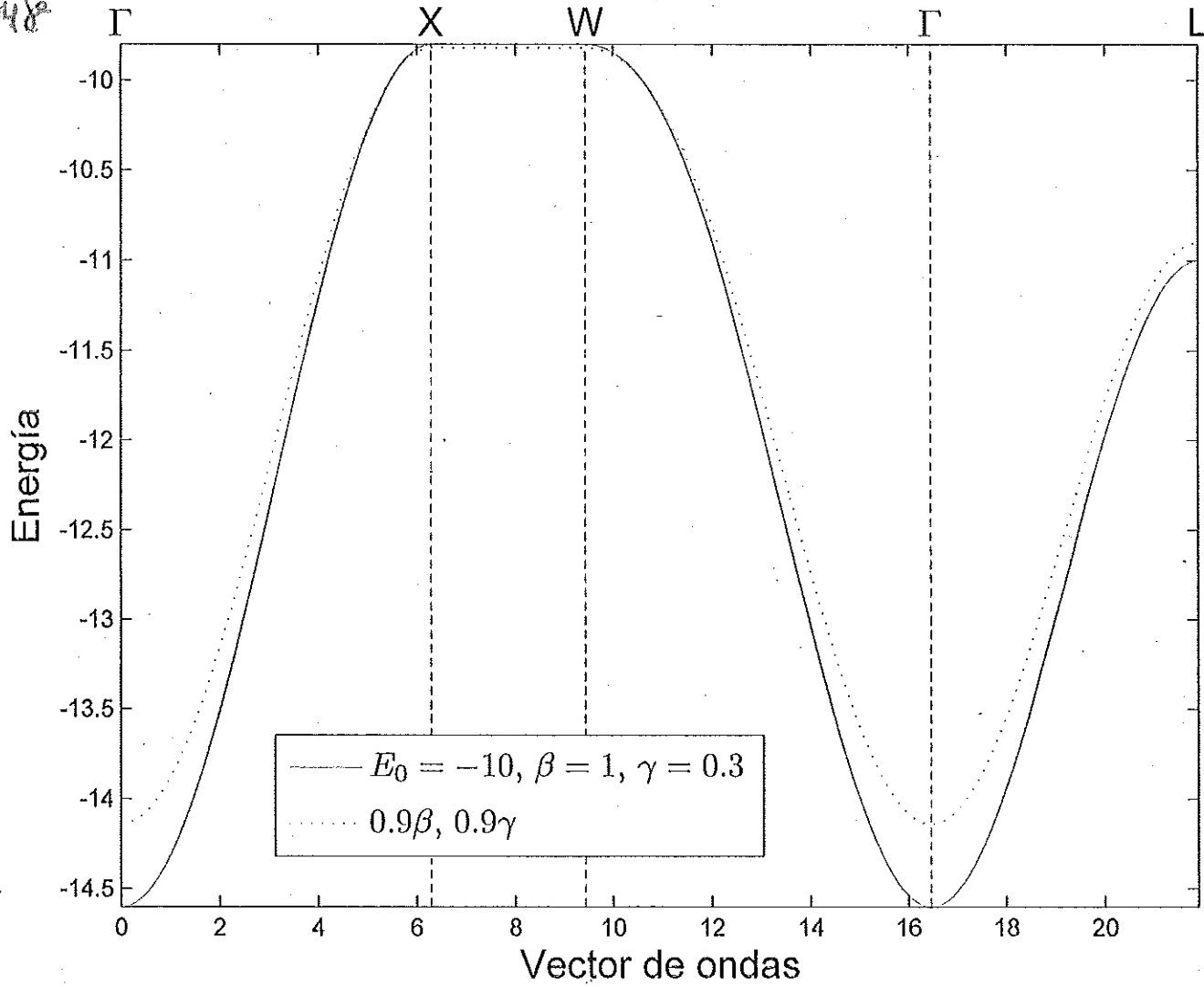
a) $\rho(E) \cdot dE =$ Volumen "corte" del elipsoide → $E(K) \Leftrightarrow dK \Leftrightarrow dE$

$$b) \int_{E_0}^{E_0+KT} \rho(E) \cdot dE = \int_{E_0}^{E_0+KT} c \cos \cdot \sqrt{E-E_0} \cdot dE = c \cos \cdot \frac{2}{3} \left[(E-E_0)^{3/2} \right]_{E_0}^{E_0+KT}$$

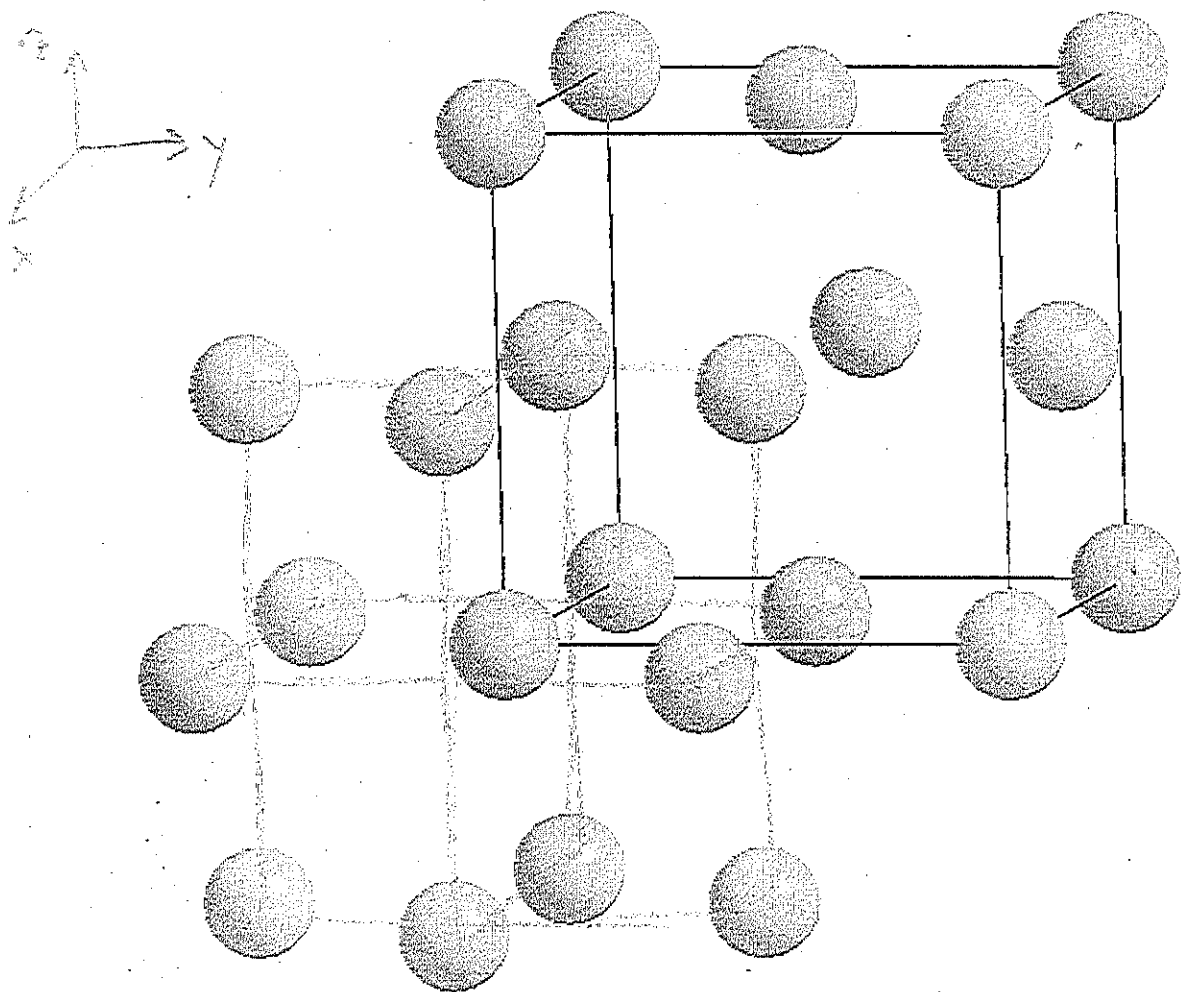
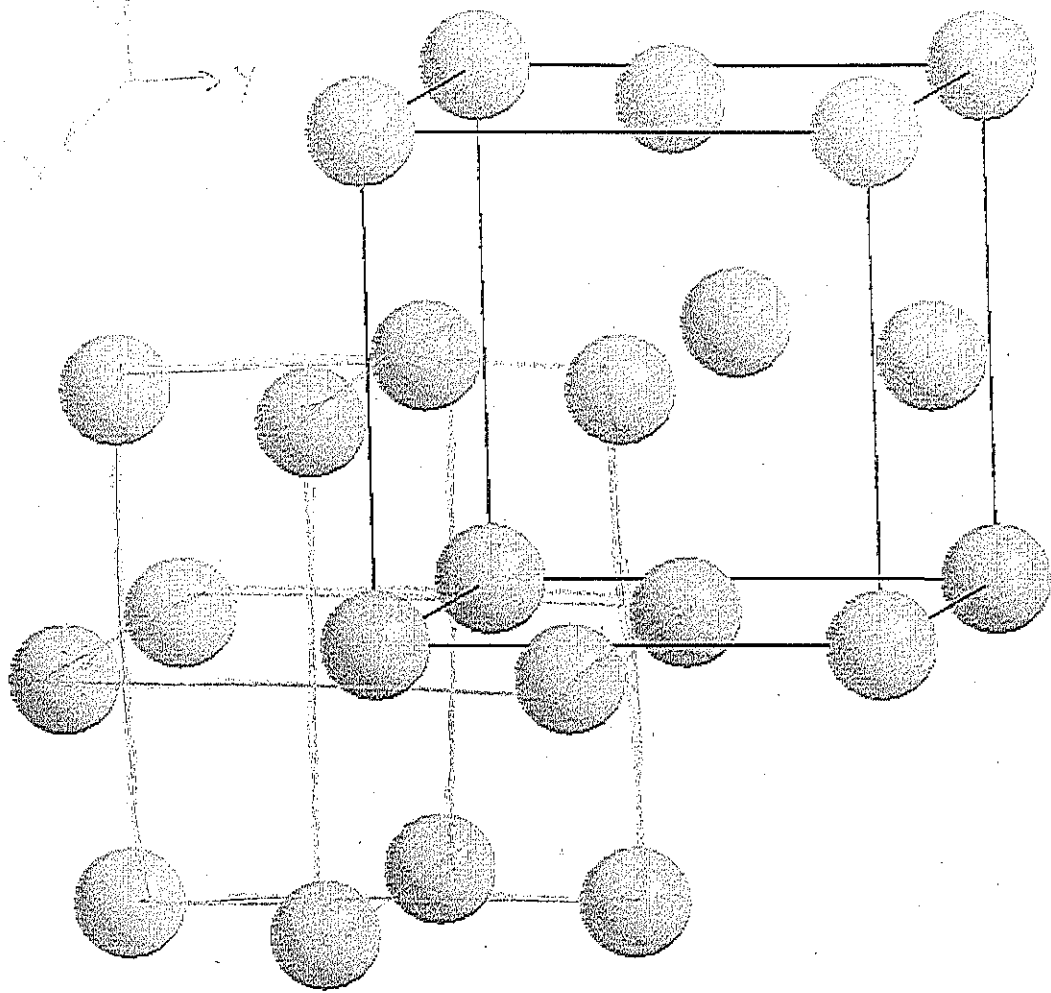
$$= c \cos \cdot \frac{2}{3} \cdot \left[(KT)^{3/2} - 0 \right] = \frac{2}{3} (KT)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{2} m_d^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$

$$= \frac{2}{3} (KT)^{3/2} \sqrt{2} m_d^{3/2} \dots$$

$E_0 - \beta = 148$



$E_0 - \beta = 128$



6. METALES

6. 1. Considera la estadística de Fermi:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}.$$

- Prueba que la probabilidad de que un estado con la energía de Fermi esté ocupado es $1/2$, independientemente de la temperatura.
 - Determina la recta tangente a f para una energía igual a la de Fermi.
 - Prueba que la función f , a temperatura constante, tiene un punto de inflexión para la energía de Fermi.
 - Determina la energía para la cual la recta corta a $f = 1$ y $f = 0$. Evalúa f en estos puntos y compara el valor con los límites $f = 1$ y $f = 0$.
 - Demuestra que la probabilidad de ocupación de los estados por debajo del nivel de Fermi disminuye en la misma medida que aumenta la probabilidad de ocupación por encima de esta energía.
 - Teniendo en cuenta los resultados anteriores, aproxima la distribución de Fermi para $T \ll T_F$ por tres tramos rectos de forma adecuada.
 - Utilizando esta aproximación, estima la fracción de electrones de un gas de electrones libres con energía mayor que la de Fermi.
 - Calcula de forma simplificada la contribución del gas de electrones libres al calor específico de los metales.
6. 2. La aleación binaria $CuZn$ sufre cambios estructurales a medida que se aumenta la concentración de Zn. La estructura del cobre puro es fcc . Esta fase se mantiene hasta una cierta concentración de Zn, a partir de la cual aparece la fase bcc .

Para entender esta transformación conviene calcular el número medio n de electrones libres por átomo. A partir de la estructura electrónica del Cu y el Zn se sabe que el Cu aporta un electrón libre, mientras que el Zn aporta dos. Se encuentra que a unos $600^\circ C$ la fase bcc comienza a aparecer cuando $n = 1.36$, y cuando $n \geq 1.50$ la fase bcc se desestabiliza. Para interpretar estos cambios, determina:

- El valor de n para que la esfera de Fermi toque la frontera de la primera zona de Brillouin de un cristal fcc .
- El valor de n para el que la esfera de Fermi toque la frontera de la primera zona de Brillouin en un cristal bcc .

Comenta tus resultados para explicar el cambio de fase de la aleación teniendo en cuenta el modelo de electrones cuasilibres.

6. 3. Considérense tres hipotéticos sólidos bidimensionales con concentraciones electrónicas $n_1 = 1.30 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $n_2 = 1.20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y $n_3 = 2.49 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Su estructura cristalina es una red rectangular de parámetros $a = 0.625 \text{ nm}$ y $b = a/2$. Suponiendo que las superficies de Fermi son circulares:

- Dibuja la red recíproca y las dos primeras zonas de Brillouin.
- Calcula el radio del círculo de Fermi y dibujarlo sobre las zonas de Brillouin.
- Discute si cada uno de estos sólidos es conductor o aislante, y si conducirá por electrones, huecos o por ambos tipos de portadores.

6. 4. Para estudiar las propiedades del cobre se le aplica una presión hidrostática, de forma que el material se comprime.
- Encuentra la variación de la energía de Fermi con el volumen del cristal.
 - Determina el módulo de compresibilidad del gas de electrones de conducción del cobre cuando la temperatura tiende al cero absoluto.
 - Sabiendo que el módulo de compresibilidad del cobre, medido experimentalmente, vale 134 GPa , discute la importancia de la contribución de los electrones libres.

DATOS: peso atómico 63.5 g/mol , densidad $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

6. 5. Un gas bidimensional de electrones es un gas de electrones libres de moverse en un plano, pero fuertemente confinados en la dirección perpendicular a él. Este tipo de comportamiento se encuentra habitualmente en transistores y pozos cuánticos. Considera un gas bidimensional de electrones que se encuentra confinado en un plano de espesor d por un potencial infinito en la superficie del plano y 0 en su interior.
- Calcula los niveles de energía del gas de electrones incluyendo el efecto del confinamiento cuántico.
 - Dibuja un esquema de la estructura de bandas resultante. Para ello considera $d = 20 \text{ \AA}$ y calcula la energía de las tres primeras *subbandas* en centro de zona. Determina además la energía de la primera *subbanda* en borde de zona, teniendo en cuenta que la periodicidad de la red bidimensional está descrita por una red cuadrada con parámetro de red $a = 4 \text{ \AA}$.
 - Obtén la densidad de estados del gas bidimensional de electrones.
 - Determina la densidad de electrones necesaria para que la segunda *subbanda* empiece a llenarse a $T = 0$.
 - ¿Cuánto valdrá la energía media por electrón si el material tiene la densidad de electrones del apartado anterior?

6. 6. En ciertos materiales con dimensiones del orden del nanómetro, como nanotubos de carbono, hilos cuánticos o nanocolumnas semiconductoras, los electrones son libres de moverse en una dirección, pero se encuentran fuertemente confinados en la dirección radial. Podemos asimilar el comportamiento de estos electrones al de un gas de unidimensional de electrones libres de moverse a lo largo del eje z y cuya energía viene dada por:

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_n ,$$

donde n es un entero y ε_n representa la energía del n -ésimo nivel.

- En un modelo sencillo, en el que el gas de electrones está confinado en una caja de paredes infinitas, los niveles de energía ε_n vienen dados por:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2) ,$$

donde L es la dimensión de la caja. Se considera que el gas de electrones está confinado cuando la separación entre niveles es superior a la energía térmica. Estima el tamaño de la caja para que el gas de electrones esté confinado

- a) $T = 4.2 \text{ K}$ (temperatura del helio líquido), $T=77 \text{ K}$ (nitrógeno líquido) y a $T=300 \text{ K}$ (temperatura ambiente).
- b) Determina la energía de los dos primeros niveles de energía si $L = 50 \text{ \AA}$.
- c) Calcula la densidad de estados por unidad de energía del gas de electrones unidimensional.
- d) Se estudia un nanotubo con una concentración electrónica de 10^7 cm^{-1} . ¿Dónde está situado el nivel de Fermi a 4.2 K ?
- e) ¿Cuál será la contribución electrónica al calor específico de una nanoestructura en las condiciones del apartado anterior?
6. 7. El aluminio es un metal trivalente cuyos electrones de valencia pueden describirse mediante el modelo de gas de electrones libres. La densidad del aluminio es de 2700 kg/m^3 , su peso atómico 27 y su temperatura de Debye 428 K. Encuentra:
- a) La densidad de electrones libres.
- b) La temperatura de Fermi.
- c) El cociente entre la capacidad calorífica fonónica y la capacidad calorífica electrónica a $T = 1 \text{ K}$, 4.2 K , 77 K , 300 K y 933 K (temperatura de fusión).
6. 8. Determina en un modelo de electrones libres el recorrido libre medio de los electrones de conducción en una muestra de *Cu* cuyo tiempo de relajación es $\tau = 10^{-9} \text{ s}$. El parámetro de la celda (centrada en caras) es $a = 3.61 \text{ \AA}$.
6. 9. Se considera una muestra de *Cu* que se ha impurificado de manera controlada con un 0.2% de átomos de *Ag*. A una temperatura lo suficientemente baja para que la contribución de las vibraciones sea despreciable, la resistividad de la muestra es $2 \times 10^{-10} \Omega \cdot m$. Suponiendo que los electrones se comportan como libres, calcula la sección eficaz de difusión de los electrones por las impurezas de *Ag*.
La energía de Fermi del *Cu* es de $E_F = 7 \text{ eV}$
6. 10. Se aplica un campo magnético B sobre una muestra metálica cuyo tiempo de relajación es $\tau = 3 \times 10^{-10} \text{ s}$. Determina el valor del campo para que el electrón describa una órbita completa, en la aproximación de los electrones libres.
6. 11. Las propiedades de transporte de una muestra se ven afectadas por su tamaño cuando éste es lo suficientemente pequeño para ser comparable al recorrido libre medio de los electrones. Considera una muestra metálica de longitud L y de sección transversal d^2 (con $d \ll L$). La densidad de electrones de conducción es n y el camino libre medio, debido a las impurezas, λ . Utilizando el modo de Drude, realiza un cálculo aproximado de la dependencia de las siguientes magnitudes con la dimensión transversal de la muestra:
- a) El camino libre medio electrónico $l(d)$.
- b) La resistividad eléctrica $\rho(d)$.
- c) La resistencia eléctrica $R(d)$.

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

$$a) f(E_F, T) = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E_F}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{2} // kT$$

$$b) \frac{df}{dE} = - \frac{1}{\left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^2} \cdot \frac{1}{kT} \cdot e^{\frac{E-E_F}{kT}}$$

$$\left. \frac{df}{dE} \right|_{E=E_F} = - \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{kT} \cdot 1 = - \frac{1}{4kT} \rightarrow \text{pendiente de la recta tangente a } f \text{ en } E=E_F, f(E_F) = \frac{1}{2}$$

$$\text{Ecuación de la recta tangente: } f'_E = \frac{1}{2} - \frac{1}{4kT} (E - E_F) //$$

$$c) \left. \frac{d^2f}{dE^2} \right|_{E=E_F} = \frac{2/kT \cdot e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{\left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^3} \cdot \frac{1}{kT} e^{\frac{E-E_F}{kT}} - \frac{1/kT}{\left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^2} \cdot \frac{1}{kT} e^{\frac{E-E_F}{kT}}$$

$$\left. \frac{d^2f}{dE^2} \right|_{E=E_F} = \frac{1}{(kT)^2} \cdot \frac{2}{2^3} - \frac{1}{(kT)^2} \cdot \frac{1}{2^2} = 0 \checkmark$$

↳ Punto de inflexión //

$$d) f'_E = \frac{1}{2} - \frac{1}{4kT} (E - E_F)$$

$$f'_E(E_1) = 1 = \frac{1}{2} - \frac{1}{4kT} (E_1 - E_F) \rightarrow E_1 = E_F - 2kT //$$

$$f'_E(E_0) = 0 = \frac{1}{2} - \frac{1}{4kT} (E_0 - E_F) \rightarrow E_0 = E_F + 2kT //$$

$$\text{↳ } f(E_1) = \frac{1}{e^{-\frac{2kT}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{-2} + 1} = 0,88 // \sim 1$$

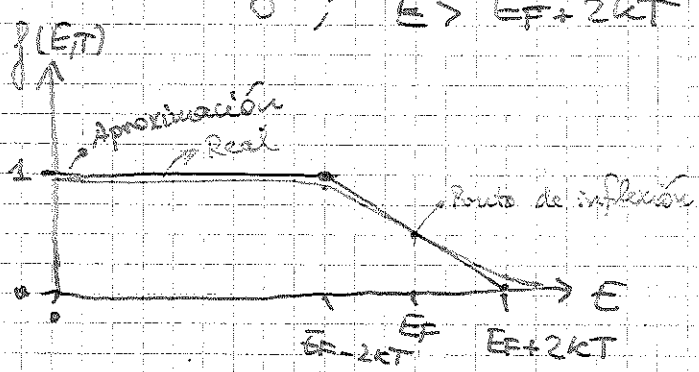
$$\text{↳ } f(E_2) = \frac{1}{e^{\frac{2kT}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^2 + 1} = 0,12 // \sim 0$$

Estos valores indican que es útil aproximar f por tres tramos rectos (ver siguiente página).

Las variaciones significativas están en $E = E_F \pm 2kT$.

Aproximamos } por:

$$f(E, T) \approx \begin{cases} 1 & ; E < E_F - 2kT \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{4kT} (E - E_F) & ; E_F - 2kT < E < E_F + 2kT \\ 0 & ; E > E_F + 2kT \end{cases}$$



→ esta superior, facilita cálculos,
 $E_{max} = E_F + 2kT$
 $f(E > E_{max}) = 0 \rightarrow$ no hay estados

e) con la aproximación, entre $E = E_F - 2kT$ y $E = E_F$
 $\frac{df}{dE} \Big|_{E < E_F} = -\frac{1}{4kT}$ → Probabilidad de ocupación disminuye si aumento E entre $E_F - 2kT$ y E_F conforme me acerco a E_F

$\frac{df}{dE} \Big|_{E > E_F} = -\frac{1}{4kT}$ → Probab. ocup. disminuye conforme me alejo de $E_F \leftrightarrow$ aumenta " me acerco a $E_F \rightarrow$ al mismo ritmo ($\frac{1}{4kT}$) que decrece para $E < E_F$ al acercante a E_F (factor $\frac{1}{4kT} =$)

Es decir

$$\frac{df}{dE} \Big|_{E < E_F} = \frac{df}{dE} \Big|_{E > E_F} //$$

↳ lógico al ser una recta.

Esto es válido entre $E_F \pm 2kT$. En el caso sin aproximar sólo es válido en las proximidades del punto de inflexión, ya que:

$$\frac{d^2f}{dE^2} \Big|_{E = E_F} = 0 = \frac{df}{dE} \Big|_{E_F + \delta E} - \frac{df}{dE} \Big|_{E_F - \delta E} \Rightarrow \frac{df}{dE} \Big|_{E_F + \delta E} = \frac{df}{dE} \Big|_{E_F - \delta E} //$$

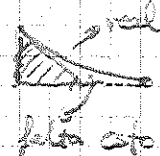
f) Ver apartado d) → respuesta al apartado. Por completitud, si además $T \ll T_F \Rightarrow kT \ll E_F$, la recta tangente es prácticamente vertical $\frac{1}{kT} \gg 1$, con lo que aproximamos:

$$\lim_{\substack{T \ll T_F \\ kT \ll E_F}} f(E, T) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ \frac{1}{2} & E = E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases} = \Theta(E_F - E) \rightarrow \text{función es como}$$

$N \int_{E_F}^{\infty} D(E) \cdot f(E, T) \cdot dE$
densidad de estados
 $E_F + 2KT$
 $\approx \int_{E_F} V \cdot D(E) \cdot f_{\text{prox}} \cdot dE$
 $D(E) = \frac{3}{2} \frac{N'}{V} \frac{1}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}} \propto \sqrt{E}$ → varía muy lenta
 $\approx D(E_F) \cdot \int_{E_F}^{E_F + 2KT} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4KT} (E - E_F) \right) \cdot dE$
aproximamos por ser $E_F + 2KT \approx E_F$ (orden 0)
 $= V \cdot D(E_F) \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot 2KT - \frac{1}{4KT} \cdot \frac{1}{2} (2KT)^2 \right)$
 $= V \cdot D(E_F) \cdot (KT)$
 $= V \cdot D(E_F) \cdot \frac{KT}{2} = \frac{3}{2} \frac{KT}{2E_F} \cdot N' \rightarrow \frac{N}{N'} = \frac{3}{4} \frac{KT}{E_F}$ → fracción de electrones con $E > E_F$

h) $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \approx \left. \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right|_V \approx \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} \frac{KT}{E_F} \cdot \frac{3}{4} \frac{KT}{E_F} \right) = \frac{3}{2} \frac{K^2 \cdot 2T}{E_F} = 3 \frac{K^2 T}{E_F}$ fracción que contribuye

Fórmula exacta (ver teoría)

$C_v = \frac{\pi^2}{2} \frac{K^2 T}{E_F} \leftarrow \frac{\pi^2}{2} \approx 4,9 > 3 \rightarrow$ Nos hemos dejado electrones por arriba. 

6.2

CuZn



- Cu: monovalente
- Zn: bivalente

T = 600°C, bcc aparece cuando $x = 1,26$; $x > 1,50$: bcc se desestabiliza

a) $1 \approx 2,3 \rightarrow$ ver ilustración enunciado 5.10

$k_{\text{min}} (\text{caja}) = \left| \vec{k} \right| = \sqrt{3} \frac{\pi}{a} = k_F$

$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$ (ver teoría) → punto $\angle (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ $\rightarrow 3\pi^2 n = k_F^3 \rightarrow n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$

$\rightarrow n = \frac{3^{3/2} \pi^3}{a^3 \cdot 3\pi^2} = \frac{\sqrt{3} \cdot \pi}{a^3}$

6.3

$$n_2 = 1,30 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

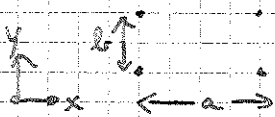
$$n_2 = 1,20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

$$n_3 = 2,49 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

$$a = 0,625 \text{ nm}$$

$$a = 2b \rightarrow b = \frac{a}{2}$$

a) Red directa:



$$\vec{a} = a\hat{i}$$

$$\vec{b} = b\hat{j} = \frac{a}{2}\hat{j}$$

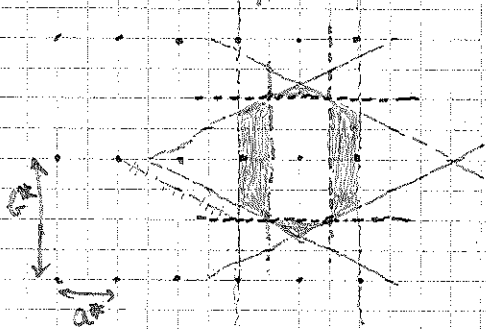
$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{i}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{b}\hat{j} = 2 \cdot \frac{2\pi}{a}\hat{j}$$

$$a = 2b$$

$$a^* = \frac{b^*}{2}$$

Red recíproca:



1^o Z.B. → W-S de la recíproca (planos bisectores 1^{os} vecinos)

2^o Z.B. → " " 2^{os} " (no marcados en x-y)

↳ mismo área (visualmente: plegando 2^o Z.B. hacia dentro con bisagra en planos Bragg 1^o Z.B.)

b) Círculo de Fermi → radio K_F

Círculos límite

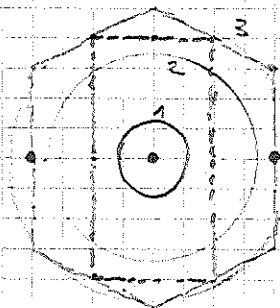
1) Toca planos Bragg 1^o Z.B. → $K_{F_I} = \frac{a^*}{2} = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{1}{2} = \frac{\pi}{a} = 5,03 \text{ nm}^{-1}$

2) " " " 2^o Z.B. → $K_{F_{II}} = \frac{b^*}{2} = \frac{2a^*}{2} = a^* = \frac{2\pi}{a} = 10,05 \text{ nm}^{-1}$

Para ni dado, $K_{F_i} = \sqrt{2\pi n_i}$ ya que:

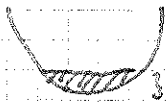
$$2 \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \cdot \pi K_F^2 = n = \frac{K_F^2}{2\pi}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{F_1} = 2,86 \text{ nm}^{-1} \\ K_{F_2} = 8,68 \text{ nm}^{-1} \\ K_{F_3} = 22,5 \text{ nm}^{-1} \end{array} \right.$$



Sólido 1: (proporción área círculo / Z.B te indica el llenado de banda)

$$\frac{A_1}{A_{ZB}} = \frac{\pi K_F^2}{\frac{2\pi}{a} \cdot \frac{4\pi}{a}} = \frac{\pi K_F^2}{8\pi} = \frac{a^2}{8\pi} \cdot 2\pi r = \frac{a^2 r}{4} = 12,7\%$$



banda llena de e^- al 12,7% de "capacidad"
↳ 1ª Z.B.

↳ conducción por electrones!

Sólido 2:

El círculo ocupa más de la mitad de la Z.B → + fácil tratarlo como huecos. 3 huecos responsables de conducción

1ª Z.B → conducción por huecos

En 2ª Z.B, ocupa menos de la mitad (aprox.) → conducción por e^- .

En realidad, depende de la dirección en que te fijas

P.ej. la 1ª Z.B está llena en dirección (0,1) pero no llena del todo en la (1,1). → Importa lo que sea predominante (a ojo)

Sólido 3:

zonas 1 y 2 prácticamente llenas (En 2 algún hueco, sin contribución significativa)
↳ bandas llenas no conducen.

→ Conducción por e^- en 3ª y 4ª Z.B.

(E.4)

$c \rightarrow p$ hidrostática → compresión

a) $E_F(V)$ → teoría

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \underbrace{\left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2}}_c E_F^{3/2} \rightarrow \text{al aplicar } p, \text{ cambia } V \text{ pero no } N.$$

$$\frac{1}{V} = \frac{c}{N} E_F^{3/2} \Rightarrow \frac{1}{V} dN = \frac{3c}{2N} E_F^{1/2} dE_F$$

$$\Rightarrow \frac{dE_F}{dV} = - \frac{2}{3V^2} \cdot \frac{N}{c} E_F^{-1/2}$$

$$\frac{dV}{V} = dp \cdot dp = \frac{1}{\chi_p} dp$$

χ_p : módulo de compresibilidad

$$dE_F = - \frac{dV}{V} \frac{2}{3c} \frac{N}{V} = - \frac{1}{\chi_p} dp \frac{2}{3c} \frac{N}{V}$$

$$\frac{N}{V} = \int_0^\infty D(E) \cdot f(E, T) \cdot dE$$

b) Si $T=0 \rightarrow \rho(E, \pi) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases} \quad ?$

6.5) pozo 00 2D, gas e^- libres, confinados en z



→ Resolver ec. de Schrödinger por separación de variables
(NO es potencial periódico en z)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E \cdot \psi \quad \rightarrow \psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \cdot XY - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \cdot YZ - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \cdot XZ + VXYZ = EXYZ \quad | :XYZ$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + V = E = E_x + E_y + E_z$$

Dentro del pozo: $V=0$

$$\hookrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = E_z \quad \rightarrow \quad + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + E_z Z = 0$$

Ensayamos $Z = A \sin(k_z z + \varphi)$

$$\frac{\hbar^2}{2m} (-k_z^2) + E_z = 0 \quad \rightarrow \quad E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

Cond. contorno (anula en paredes pozo)

$$Z(0) = A \sin \varphi = 0 \quad \rightarrow \quad \varphi = 0$$

$$Z(d) = A \sin(k_z d) = 0 \quad \rightarrow \quad k_z d = n\pi$$

$$\hookrightarrow E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m d^2} n^2 \quad \text{con } n \geq 1 \in \mathbb{N}^+$$

$$\hookrightarrow E_x = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \quad ; \quad E_y = \frac{\hbar^2}{2m} k_y^2$$

$$\hookrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + \frac{\pi^2 n^2}{d^2}) \quad n \in \mathbb{N}^+$$

$$b) \quad d = 20 \text{ \AA}$$

$$a = 4 \text{ \AA}$$

$$E = E_x(\vec{k}) + E_n \quad \rightarrow \text{subbanda} \quad \rightarrow E_n \text{ centro de zona } \vec{k} = 0, E_x(\vec{k}) = 0$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m d^2} = 0,09 \text{ eV} // = E(n_1) \hookrightarrow E = E_n //$$

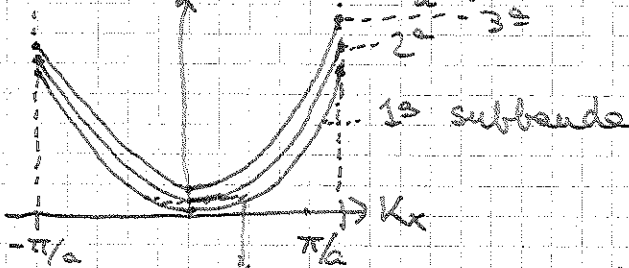
$$E_2 = 4E_1 = 0,38 \text{ eV} // = E(n_2)$$

$$E_3 = 9E_1 = 0,85 \text{ eV} // = E(n_3)$$

$$E(\vec{k}_{02} = \frac{\pi}{a} (2, 1)) = E_x(\vec{k}_{02}) + E_{n_2} = \frac{\hbar^2}{2m a^2} \pi^2 \cdot 2 + E_2$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{2}{a^2} + \frac{1}{d^2} \right) = 4,8 \text{ eV} //$$

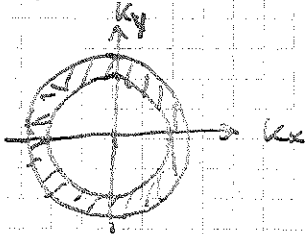
\rightarrow antes de que se llene E_2 , comienza a llenarse E_1, E_2 incluso para $|\vec{k}|$ pequeños.



Comienza llenado 2^a subbanda

c) Para la 1^a subbanda

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + E_1$$



$$\sigma_1(E) \cdot dE = 2 \cdot \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \cdot 2\pi k_1 dk_1$$

\leftarrow Área antes en espacio k

$$dE = \frac{\hbar^2}{2m} 2k_1 \cdot dk_1$$

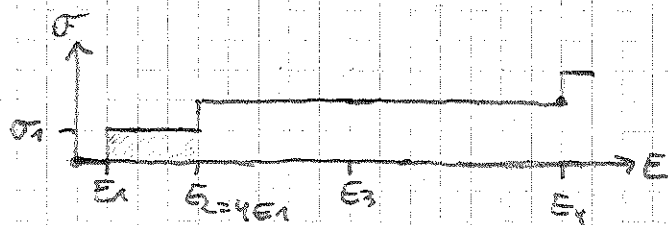
$$\sigma_1(E) \cdot dE = 2 \cdot \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \cdot \frac{2m}{\hbar^2} dE \quad \rightarrow \quad \sigma_1(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} = \text{cte} //$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_1 = \sigma_0$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sum_i \sigma_i \cdot \Theta(E - E_i)$$

donde E_i marca el punto a partir del cual comienzan a llenarse cada subbanda

Función escalón, subbandas, brujas



d) Para llenar 2ª subbanda: $E = E_2 \rightarrow \frac{N}{S} = \int_0^{E_2} \sigma \cdot dE = \sigma_1 \cdot (E_2 - E_1)$

$$\frac{N}{S} = \sigma_2 (E_2 - E_1) = \frac{m}{(\pi \hbar)^2} (4E_1 - E_1) = \frac{3m}{(\pi \hbar)^2} \cdot \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2} = \frac{3}{2d^2}$$

$$= 3,75 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{m}^2$$

$T=0 \rightarrow$ no hay excitación térmica

$$2) \quad U = \int_0^{E_2} S \cdot \sigma \cdot E \cdot dE = S \int_{E_1}^{E_2} \sigma_2 E \cdot dE = \frac{S \sigma_2}{2} (E_2^2 - E_1^2)$$

$$= \frac{S}{2} \cdot \frac{N}{S \cdot (E_2 - E_1)} \cdot (E_2^2 - E_1^2) = \frac{N}{2} \frac{(E_2 + E_1)(E_2 - E_1)}{(E_2 - E_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{U}{N} = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{5}{2} E_1 = 0,47 \text{ eV}$$

Media aritmética, lógico al ser σ constante entre $E_1 - E_2$, igual peso en todo el intervalo.

6.6 \rightarrow Ver hoja aparte

6.7

Al, trivalente, gas e⁻ libres

$$\rho = 2700 \text{ kg/m}^3 \quad N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$A = 27 \text{ g/mol}$$

$$T_D = 428 \text{ K} \equiv \text{④} \quad \rightarrow \quad k_B T_D = k_B \text{ ④}$$

a)

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A \cdot \rho}{A \cdot V} = \rho \cdot \frac{N_A}{A} = 6,023 \cdot 10^{28} \text{ átomos/m}^3$$

$$n = \frac{N_e}{V} = \frac{3N}{V} = 1,81 \cdot 10^{29} \text{ e}^-/\text{m}^3$$

$$\text{b) } E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = k_B \cdot T_F \Leftrightarrow T_F = \frac{\hbar^2}{2m k_B} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$C_{v2} = \frac{\pi^2}{2} n \frac{k_B^2 T}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} n k_B^2 T \cdot \frac{2m}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \quad m = m_e$$

$$C_{v\text{jon}} (\text{ver 4.4}) = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot n_{\text{jon}} \quad \text{con } n_{\text{jon}} = \frac{N}{V} = \frac{N_A \rho}{A}$$

$$\frac{C_{\text{jon}}}{C_{v2}} = \frac{\frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{\frac{\pi^2}{2} \frac{N_A \rho}{A} k_B^2 T \cdot 2m \cdot n_{\text{jon}}} = \frac{12}{5} \frac{\pi^2 A}{\rho m} \frac{\hbar^2}{k_B \Theta} \frac{T^2}{\Theta^2} \left(3\pi^2 \frac{N_A \rho}{A}\right)^{2/3}$$

$$= \frac{4}{5} \frac{A \hbar^2}{\rho m} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \frac{1}{k_B \Theta} \cdot \left(3\pi^2 \frac{N_A \rho}{A}\right)^{2/3} \cdot \frac{1}{n_{\text{jon}}} \quad (\text{adimensional } \checkmark)$$

=

6.8

$$Z = 10^{-9} \text{ s}$$

$$a = 3,61 \text{ \AA}$$

6.6

$$a) E_n(k) = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}_{E_k} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2)}_{E_{n_1 n_2}} \rightarrow \text{degeneración } n_1, n_2$$

Energía térmica E_T

Separación entre niveles $(n; n+p)$, $p \in \mathbb{N}$

$$E_{n+p} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} ((n+p)^2 + n_2^2 - n_1^2 - n_2^2)$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (2nsp + p^2)$$

↳ Separación mínima cuando $n_2 = p = 1$

$$E_2 = E_k + E_{12} \quad ; \quad E_1 = E_k + E_{11}$$

$$\hookrightarrow E_2 - E_1 = E_{12} - E_{11} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2}$$

Condición de confinamiento

$$\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} > E_T = \alpha k_B T, \quad \alpha = \text{cte} = 1$$

(nos importa el orden de magnitud)

$$L^2 < \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m \alpha k_B T}$$

$$L < \left(\frac{3}{2} \frac{1}{m \alpha k_B T} \right)^{1/2} \hbar \pi = \left(\frac{3}{2} \frac{1}{m k_B T} \right)^{1/2} \hbar \pi$$

- $T_1 = 4,2 \text{ K} \rightarrow L_1 < 55,8 \text{ nm} \quad \checkmark$
- $T_2 = 77 \text{ K} \rightarrow L_2 < 13,04 \text{ nm} \quad \checkmark$
- $T_3 = 300 \text{ K} \rightarrow L_3 < 6,61 \text{ nm} \quad \checkmark$

Se utiliza m en lugar de m^* porque consideramos la aproximación de electrones (cuasi-)libres.

b) $L = 5 \text{ nm}$

$$E_{11} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot 2 = \left(\frac{\hbar/2}{L}\right)^2 \frac{1}{m} = 4,82 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,0301 \text{ eV}$$

$$E_{12} = \frac{5}{2} E_{11} = 0,0752 \text{ eV} = E_{21}$$

~~0,150 eV (juntos)~~

$$E_1 = E_k + E_{11}; \quad E_2 = E_k + E_{12}$$



c) Densidad de energía

↳ Contamos estados: $2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot dk = \lambda_i(E) dE$

$\pm k$

$$E = \text{cte} + \hbar^2 k^2 / 2m$$

$$\hookrightarrow dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

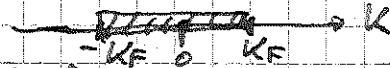
$$\frac{2}{\pi} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} dE = \lambda_i(E) dE$$

$$\hookrightarrow \lambda_i(E) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2mE_k/\hbar^2}} = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E_k}}$$

$$= \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E_k}}$$

$\lambda = \sum \lambda_i \Theta(E - E_i)$ → se va llenando escalonadamente a medida que se alcanzan los distintos niveles discretos de energía.

d) $n = 10^7 \text{ cm}^{-1} = \frac{N}{L}$



En el segmento de Fermi (1D), contamos estados:

$$\frac{N}{L} = 2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot k_F = \frac{2k_F}{\pi} = n \rightarrow k_F = \frac{n\pi}{2} = 1,57 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

Nivel de Fermi (a partir de $E_{min} = E(k=0)$)

$$E_{F_0} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{8m} = \frac{(\hbar/2)^2 n^2}{8m} = \frac{\hbar^2 n^2}{32m} = 3,765 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$1,51 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

$$= 0,0235 \text{ eV} \quad \rightarrow \quad E_F = E_{F_0} + E_{11} \quad \text{⊗} \rightarrow \text{sigue después}$$

$0,0940 \text{ eV}$

$$c) C_v = \frac{\partial [\Delta U(T)]}{\partial T} = \int_0^{\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} \lambda(E) \cdot dE$$

$$= \dots = k_B^2 T \lambda(E_F) \frac{\pi^2}{3}$$

↓ desarrollo hecho en apuntes de teoría

Ya sabemos que sólo contribuye el primer nivel porque $E_1 < E_F < E_2$

$$\lambda(E_F) = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2m}{E_{F0}}} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2m}{h^2 n^2 / 32m}} = \frac{16m}{nh^2}$$

por unidad de longitud

$$\hookrightarrow C_v = k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{16m}{nh^2} = k_B^2 T \frac{1}{3} \frac{4m}{n} \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2$$

$$= \frac{4k_B^2 T}{3} \frac{m}{n} \frac{1}{h^2} = 9,74 \cdot 10^{-17} \frac{J}{Km} = 546 \text{ eV/Km} \checkmark$$

o bien:

por unidad de longitud

$$C_v = k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2m}{E_{F0}}}$$

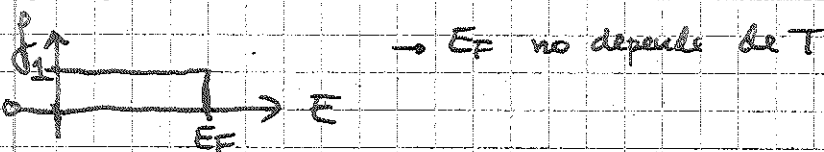
En realidad hay que sumar los estados de los niveles vacíos

$$\lambda_E = \sum \lambda_i \delta(E - E_i) \\ = 3 \cdot \lambda_0 \Rightarrow 1638 \text{ eV/Km}$$

Crystal = 3 · C_{v0}

viene de d)

Como estamos a bajas temperaturas, consideramos que habrá estados hasta el nivel de Fermi como máximo. Por debajo estará lleno completamente y por encima no habrá estados. Es decir, la distribución de Fermi será:



y el segundo y tercero

Por tanto, sólo se llenará parte del primer nivel, es decir,

$$E_F = E_{F0} + E_{s1} = 0,0235 \text{ eV} + 0,0301 \text{ eV} = 0,0536 \text{ eV}$$

$E_F < E_{s2} = 0,0752 \text{ eV}$ Por tanto sólo se llena parte del primer nivel, el ¹/₂ segundo y parte del tercero.

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad E_1, E_2, E_3 < E_F < E_4 \rightarrow E_{s1} + E_{F0} < E_2$$

Fallo en enuncado, hay que cambiar valor para
que sólo se llene una banda \rightarrow ver hoja aparte

En ciertos materiales con dimensiones del orden del nanómetro, como nanotubos de carbono, hilos cuánticos o nanocolumnas semiconductoras, los electrones son libres de moverse en una dirección, pero se encuentran fuertemente confinados en la dirección radial. Podemos asimilar el comportamiento de estos electrones al de un gas de unidimensional de electrones libres de moverse a lo largo del eje z y cuya energía viene dada por:

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_n,$$

donde n es un entero y ε_n representa la energía del n -ésimo nivel.

- a) En un modelo sencillo, en el que el gas de electrones está confinado en una caja de paredes infinitas, los niveles de energía ε_n vienen dados por:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2),$$

donde L es la dimensión de la caja. Se considera que el gas de electrones está confinado cuando la separación entre niveles es superior a la energía térmica. Estima el tamaño de la caja para que el gas de electrones esté confinado a $T = 4.2 \text{ K}$ (temperatura del helio líquido), $T = 77 \text{ K}$ (nitrógeno líquido) y a $T = 300 \text{ K}$ (temperatura ambiente).

- b) Determina la energía de los dos primeros niveles de energía si $L = 50 \text{ \AA}$.
- c) Calcula la densidad de energía del gas de electrones unidimensional.
- d) Se estudia un nanotubo con una concentración electrónica de 10^{10} cm^{-1} . ¿Dónde está situado el nivel de Fermi a 4.2 K ?
- e) ¿Cuál será la contribución electrónica al calor específico de una nanoestructura en las condiciones del apartado anterior?

a)

$$\varepsilon_1 \quad n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad \varepsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (1^2 + 1^2)$$

$$\varepsilon_2 \quad n_1 = 2 \quad n_2 = 1 \quad \varepsilon_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (2^2 + 1^2)$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} 3$$

$$\Delta \varepsilon > kT$$

$$\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} > kT$$

$$L < \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m k T}} = \hbar \pi \sqrt{\frac{3}{2 m k T}}$$

$$T = 4.2 \text{ K} \quad L < \frac{6.6 \cdot 10^{-34}}{2 \pi} \pi \sqrt{\frac{3}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-31} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 4.2}} = 560 \text{ \AA}$$

$$T = 273 \text{ K} \quad L < 130 \text{ \AA}$$

$$T = 300 \text{ K} \quad L < 66 \text{ \AA}$$

b)

$$L = 50 \text{ \AA}$$

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m L^2} \cdot 2 = 30 \text{ meV}$$

$$\epsilon_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m L^2} \cdot 5 = 75 \text{ meV}$$

c)

Para el nivel n

$$\lambda_n(E) = 2 \cdot \frac{1}{2\pi} \frac{d\kappa}{dE} = \frac{2}{\pi} \frac{d\kappa}{dE}$$

$$E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} + \epsilon_n$$

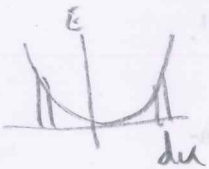
$$dE = \frac{\hbar^2}{2m} 2\kappa d\kappa = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - \epsilon_n)} d\kappa$$

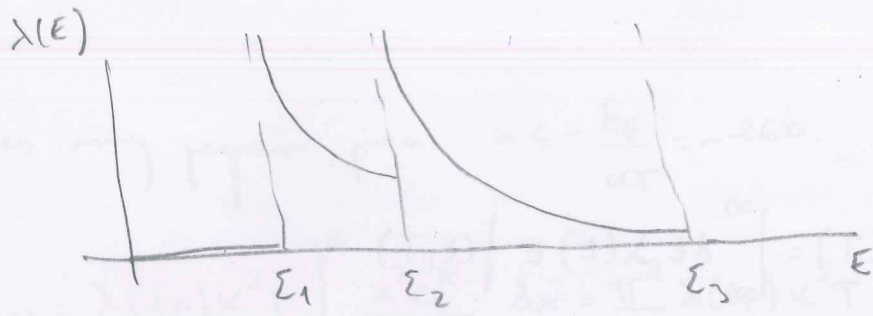
$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - \epsilon_n)}$$

$$\lambda_n = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar} \cdot \frac{1}{\sqrt{2m(E - \epsilon_n)}} = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E - \epsilon_n}}$$

La densidad total es:

$$\lambda(E) = \sum_n \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E - \epsilon_n}} \theta(E - \epsilon_n)$$





d) $T = 4.2 \text{ K}$ $n = 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$

$$n = \int_0^{\infty} dE \lambda(E) f(E, T)$$

a esta temperatura $kT = 8.6 \cdot 10^{-5} \cdot 4.2 = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 0.36 \text{ meV}$.

Menos visto que la energía de los niveles es de al menos decenas de meV, luego está justificado substituir $f(E, T) \approx 1 - \theta(E - E_F)$ (al hacer esto despreciamos la dependencia de E_F con la temperatura)

$$n \approx \int_0^{E_F} dE \lambda(E) \approx \int_{\Sigma_1}^{E_F} dE \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E - \Sigma_1}} = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{2m} \cdot 2 \cdot \left[\sqrt{E - \Sigma_1} \right]_{\Sigma_1}^{E_F} = \frac{2}{\pi \hbar} \sqrt{2m(E_F - \Sigma_1)}$$

Suponemos $E_F < \Sigma_2$

Por lo tanto

$$E_F = \Sigma_1 + \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{4 \cdot 2 \cdot m} = 0.030 \text{ eV} + \frac{\pi^2 (6.6 \cdot 10^{-34})^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot 8.9 \cdot 10^{-31}} \frac{(5 \cdot 10^6)^2}{16 \cdot 10^{19}} = 0.053 \text{ eV}$$

El resultado es consistente con que la segunda banda no empieza a llenarse y también con que

$$\frac{E_F}{kT} = \frac{53}{0.36} \sim 150 \gg 1$$

e)

Vibración térmica $\int U(T) = \int_0^{\infty} dE \lambda(E) E f(E, T)$

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \int_0^{\infty} dE \lambda(E) E \frac{\partial f}{\partial T}$$

$\frac{\partial f}{\partial T}$ sólo es significativa cerca de E_F

$$C_V = \int_0^{\infty} dE \lambda(E_F) E \frac{\partial f}{\partial T}$$

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = - \frac{e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1)^2} \frac{E-E_F}{k} (-) \frac{1}{T^2}$$

$$C_V = \frac{\lambda(E_F)}{kT^2} \int_0^{\infty} dE \frac{E(E-E_F) e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1)^2} = \frac{\lambda(E_F)}{kT^2} \int_0^{\infty} dE \frac{(E-E_F)^2 e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1)^2} +$$

$$+ E_F \int_0^{\infty} \frac{dE e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1)^2} = \left| \begin{array}{l} x = \frac{E-E_F}{kT} \\ dx = \frac{dE}{kT} \end{array} \right| = \frac{\lambda(E_F)}{kT^2} (kT)^2 \int_{-\frac{E_F}{kT}}^{\infty} \frac{dx x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} =$$

ya que $n = \int_0^{\infty} dE \lambda(E) f \rightarrow \frac{\partial n}{\partial T} = 0 = \int_0^{\infty} dE \lambda(E) \frac{\partial f}{\partial T} = \lambda(E_F) \int_0^{\infty} dE \frac{\partial f}{\partial T}$

e^x es muy pequeño para $x \leq -\frac{E_F}{kT} = -260$.

$$C_V = \lambda(E_F) k^2 T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} \lambda(E_F) k^2 T$$

↑
Hacia aquí
visto en clase

Como el nivel de Fermi está entre ϵ_1 y ϵ_2

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{2m} \frac{k^2 T}{\sqrt{E_F - \epsilon_1}}$$

Podemos escribirlo en función de la densidad electrónica:

$$\boxed{C_V = \frac{\pi}{3} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \frac{2 \sqrt{2m}}{\pi \hbar} \frac{k^2 T}{n} = \frac{4}{3} \frac{m}{\hbar^2} \frac{k^2 T}{n}}$$

C_V crece si n decrece porque al decrecer n y acercarse E_F a ϵ_1 la densidad de estados se acerca a la singularidad.

$$C_V = \frac{4}{3} \frac{9.1 \cdot 10^{-31}}{(6.6 \cdot 10^{-34})^2} \frac{\pi^2 \cdot 4 (1.28 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 4.2}{5 \cdot 10^8} = 1.8 \cdot 10^{-16} \frac{J}{K m}$$

6.9

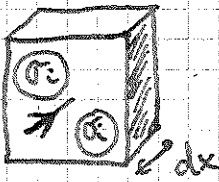
0,2% átomos de Ag

$$\rho(\tau \rightarrow 0) = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}$$

$$E_F = 7 \text{ eV}$$

Teoría: $\frac{1}{\tau} = e n_i \mu = e n \frac{e \tau}{m} = \frac{e^2}{m} n \tau$; $m \equiv m_e$

$\frac{1}{\tau}$: probabilidad de dispersión x unidad de tiempo



$$\frac{dt}{\tau} = \frac{\sigma_i N_i A dx}{A} = \sigma_i N_i dx = \sigma_i N_i v dt$$

↳ Fracción de partículas dispersadas es el cociente entre el área de los blancos y el área total

Blancos: impurezas ; $N_i \equiv$ concentración de impurezas

$$\frac{1}{\tau} = \sigma_i N_i v \quad \sigma_i = \frac{1}{2N_i v}$$

Por otro lado, n viene determinado por E_F :

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$N_i = 0,002 \cdot n$$

$$\tau = \frac{m}{\rho e^2 n}$$

$$v_F \rightarrow \hbar k_F = m v_F \rightarrow v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$$

$$\hookrightarrow v \equiv v_F$$

$$\sigma_i = \frac{\rho e^2 n}{m} \frac{1}{0,002 n} \frac{\sqrt{m}}{2E_F} = \frac{\rho e^2}{\sqrt{2m E_F}} \cdot \frac{1}{0,002} = 2,736 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$$

Lo que corresponde a un círculo de radio $r = \sqrt{\frac{\sigma_i}{\pi}} = 0,23 \text{ \AA}$ → Orden de magnitud correcto (sección transversal del átomo)

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} = 8,41 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \rightarrow N_i = 0,002 n = 1,68 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$$

$$\tau = \frac{m}{\rho e^2 n} = 2,11 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 2,6 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

B

$$\tau = 3 \times 10^{-10} \text{ s}$$



$$q \cdot v \cdot B = m \omega^2 r = q \omega r B \rightarrow m \omega = q B \rightarrow \omega = \frac{q B}{m}$$

\downarrow Larmor $\quad \downarrow$ Círculo

Para que la órbita sea completa, $T = \frac{2\pi}{\omega}$ debe ser menor que τ .

$$L \quad \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi m}{q B} < \tau \iff B > \frac{2\pi m}{q \tau} = 0,449 \text{ T}$$

B límite para que de una vuelta sin ser dispersado, de manera que ya no ~~conduzca~~ $\rightarrow B_{lim} \sim 0,42 \text{ T}$

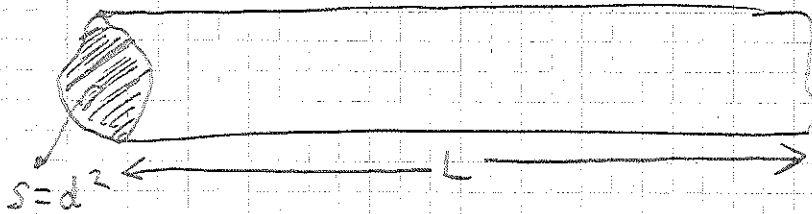
↳ megatovoltaje, con electroimán

6.11

Muestra tamaño $d \sim \lambda$ (recorrido libre medio)

↳ prop. transporte afectadas

Muestra metálica longitud $L \gg d$ (lado), sección d^2



$$m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = e \cdot \vec{E} - \gamma \vec{v} \quad (\text{modelo de Drude})$$

7. SEMICONDUCTORES

7. 1. La estructura del *Si* es del tipo diamante, con parámetro de red $a = 5.43 \text{ \AA}$.
- Calcula la densidad de átomos de *Si* por cm^3 .
 - Se dopa un cristal de *Si* con átomos de *P* con una concentración de $N_d = 10^{16} \text{ cm}^3$. Suponiendo que todos los átomos de *P* substituyen a átomos de *Si*, ¿ qué proporción de átomos de *Si* han sido substituidos? ¿ Cuál es la distancia media entre átomos de *P*? Compara esta distancia con el radio de Bohr asociado a la impureza hidrogenoide. Repite el cálculo para $N_d = 10^{19} \text{ cm}^3$.

DATOS: $\epsilon = 11.7\epsilon_0$, $m_e^* = 0.3m_e$.

SOL: a) $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, b) Uno cada 5 millones, 500 \AA ; Uno cada 50, 10 \AA ; $a_B \sim 20 \text{ \AA}$

7. 2. El antimonio de indio (InSb) tiene una banda de energía prohibida $E_g = 0.17 \text{ eV}$ a una temperatura de 300 K , una permitividad dieléctrica relativa de 18 y una masa efectiva electrónica $m_e^* = 0.015 m_e$. Calcula:

- La energía de ionización de las impurezas dadoras.
- El radio de la órbita del estado fundamental de dichas impurezas.
- Determinar la concentración mínima a la que las funciones de onda de los electrones en estas impurezas comenzarán a solaparse (transición de Mott).

7. 3. Las masas efectivas para electrones y huecos de un semiconductor intrínseco son, respectivamente, de $m_e = 0.2 m_0$ y $m_h = 2 m_0$. Si la banda prohibida es de 2 eV a temperatura ambiente y el coeficiente de temperatura de la misma es de $-5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$:

- Determinarse la posición del nivel de Fermi y la concentración de electrones y huecos a 1000 K
- ¿A qué temperatura alcanzará el nivel de Fermi la banda de conducción?

7. 4. Este problema aborda la conductividad de un substrato de *GaAs* preparado bajo diferentes condiciones. En una aplicación particular se desearía que el substrato fuese aislante.

- Supón que el semiconductor se pudiese preparar puro, sin ningún tipo de impurezas. ¿ Cuál sería su resistividad a 300 K ?
- En la práctica es imposible prepararlo con menos de 10^{14} impurezas por cm^3 . Asume que las impurezas son dadoras e hidrogenoides. ¿ Cuánto vale la energía de enlace de un electrón de la impureza? ¿ Cómo se compara este valor con kT ?
- ¿ Dónde está el nivel de Fermi del material más puro que se puede preparar en la práctica? ¿ Cuánto vale su resistividad?
- El substrato se dopa *deliberadamente* con Cr, con una concentración de 10^{17} cm^{-3} . Cada átomo de Cr introducido aporta un electrón al cristal. Los átomos de Cr dan lugar a un nivel profundo, doblemente degenerado, situado 0.7 eV por debajo de la banda de conducción. Razona, a partir de la ecuación de conservación de la carga, que el nivel de Fermi se ha de situar muy cerca del nivel profundo. En ese caso, ¿ cuánto vale la resistividad a 300 K ?

DATOS:

$$E_g = 1.4 \text{ eV}, m_e^* = 0.07, m_h^* = 0.5, \mu_e = 8500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}, \mu_h = 400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}, \epsilon = 13\epsilon_0.$$

7. 5. En una experiencia se midió la variación de la conductividad del *InAs* al introducir diferentes concentraciones de impurezas aceptoras hidrogenoides. La banda prohibida del *InAs* es de 0.33 eV . La movilidad de electrones y huecos es de 33000 y $460 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente, mientras que las masas efectivas tienen un valor de $m_e^* = 0.02 m_0$ y $m_h^* = 0.41 m_0$.
- Calcula la conductividad a temperatura ambiente cuando $N_a = 0$ (intrínseco), $N_a = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ y $N_a = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. ¿Cómo explicas la variación de la conductividad con la concentración de impurezas?
 - Demuestra que en general la conductividad presenta un mínimo para una concentración de huecos determinada. Calcula el valor mínimo de la conductividad en función de la conductividad intrínseca.
7. 6. Una muestra de germanio tiene los siguientes valores de resistencia eléctrica a las temperaturas que se indican:

$T(\text{K})$	310	321	339	360	383	405	434
$R(\Omega)$	13.5	9.10	4.95	2.41	1.22	0.74	0.37

- Teniendo en cuenta que la densidad del germanio es $4.4 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$, calcula la anchura de la banda de energía prohibida.
 - Se añade una concentración de 0.0001% de átomos de *As*. Sabiendo que la masa efectiva electrónica vale 0.73 y la de huecos 0.16 , ¿en qué régimen se encuentra el semiconductor a 300 K , extrínseco o intrínseco?
7. 7. Un equipo electrónico contiene componentes con uniones *p-n* con una concentración de 10^{12} cm^{-3} de impurezas dadoras en la región *n* y la misma concentración de impurezas aceptoras en la zona *p*. El gap del semiconductor vale 0.7 eV , y las masas efectivas de electrones y huecos son iguales a $0.3 m_e$. Si la energía de ionización de las impurezas vale 0.01 eV , determina si será necesario refrigerar el equipo.
7. 8. Tenemos un diodo de unión pn, de Si, con una sección transversal de 10^{-4} cm^2 y las siguientes propiedades a 300 K :


Región n	Región p
$N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$N_a = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$\tau_p = 10^{-7} \text{ s}$	$\tau_n = 10^{-6} \text{ s}$
$\mu_n = 850 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_n = 1250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
$\mu_p = 320 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_p = 420 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

- Haz un esquema del diagrama de bandas de la unión en equilibrio, calculando en particular el potencial de barrera y la distancia del nivel de Fermi con respecto a las bandas de valencia y conducción.
- Calcula la anchura de la zona desierta de carga.
- ¿Cuánto vale la corriente que atraviesa el diodo si aplicamos una diferencia de potencial directa de 0.5 V ?

DATOS: $E_g = 1.12 \text{ eV}$, $m_e^* = 1.08$, $m_h^* = 0.56$, $\epsilon_r = 11.8$.

7. 9. A través de una unión $p-n$ actuando como rectificador pasa una corriente de $10 \mu A$ cuando se polariza en modo inverso. ¿Qué corriente pasaría si se polarizara en modo directo con una tensión de $0.25 V$? Supón $T = 300 K$.

7.1
 $\alpha = 5,43 \text{ \AA}$

tipo diamante \rightarrow estructura tetraédrica  (espín)
 $\rightarrow 4e^-$ por átomo $\rightarrow 8e^-$ por celda unidad

a) $n \sim \frac{1}{a^3}$
 ~~$N_e = 1,5 \cdot 10^{19} \left(\frac{m^* e}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} = ?$~~
 $n \sim \frac{8}{a^3} = 5,0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

b) $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
 P es S

$\% = \frac{N_d}{n} = 2 \cdot 10^{-7} // = \frac{1}{\frac{1}{2} \cdot 10^7} = \frac{1}{5 \cdot 10^6} //$

d =

$a_B = a_0 \cdot \frac{\epsilon_r}{m^*/m_0} = 1,95 \text{ nm} //$

$N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

$\% = \frac{1}{5 \cdot 10^3}$

d =

a_B

7.2 InSb

$E_g = 0,17 \text{ eV}$

$T = 300 \text{ K}$

$E_{rel} = 18$

$m^*_e = 0,015 m_e \rightarrow R_y = 13,6 \text{ eV}$

a) $\Delta E_d = R_y \cdot \frac{m^*/m_0}{(E/\epsilon_0)^2} = R_y \cdot \frac{0,015}{18^2} = 0,63 \text{ meV}$

b) $a^*_0 = a_0 \cdot \frac{E_{rel}}{m^*/m_0} = 63,5 \text{ nm} //$
 $a_0 = 0,519 \text{ \AA}$

c) $\text{dens} \sim 4 a_0^3 \quad N_{\text{rel}} \sim \frac{1}{a_0^3} \text{ (rel. S.C.)}$

7.3

$m_e = 0,2 m_0$

$m_h = 2 m_0$

$E_g = 2 eV + 5 \cdot 10^{-4} \frac{eV}{K} (T - T_{amb})$



Semiconductor neutro: $n = p$, no degenerado

Densid efectiva de estados conductores:

$n = N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}}$; $N_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m_e^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$

$p = N_v \cdot e^{-\frac{E_v - E_f}{kT}}$

$n = p$

Expresión aproximada: $N_c = 2,55 \cdot 10^{12} \left(\frac{m_e^*}{m} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3}$

$n = p$

$N_v \cdot e^{-\frac{E_v - E_f}{kT}} = N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}}$

$2,55 \cdot 10^{12} \left(\frac{m_h^*}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}} = 2,55 \cdot 10^{12} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}}$

$\ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) = \frac{-2E_f + E_v + E_c}{kT} \rightarrow kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) = -2E_f + E_v + E_c$

$E_f = \frac{E_v + E_c}{2} - \frac{3kT \ln \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)}{4}$ por relación: $2 eV = \frac{200 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{2}$

$E_f(300K) = \frac{2 eV}{2} - \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)$ algunos orig. en banda de valencia. E_f a mitad de gap

$E_f = 1 eV - \frac{3}{4} k(T - 300) \ln \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right) \Rightarrow E_f(200K) = 1,10 eV = 1,2 eV$

E_c _____

----- E_f ^

E_v _____

$1,65 eV = E_g(1000K) = 2 - \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)$

$N_c \propto T^{3/2}$; m_e^* cambia

b) $E_f = 2 eV + \alpha (T - 300)$

$E_g(2000K) = 1,65 eV \rightarrow E_f = \frac{1,65}{2} - \frac{3}{4} \cdot 9,6 \cdot 10^{-5} \ln \frac{0,2}{2} = 0,97 eV$

E_f alcanza nivel de conducción: μ degenerado cambia de estadística de Boltzmann a Fermi. ¿A que T?

$T = 1(T) \rightarrow$

E_f alcanza a 1300K

1.4) Gars

$\sigma \rightarrow 0$ (aislante)

a) $\rho = \frac{1}{\sigma} = ?$

$n_p = n_i^2$

$\sigma = e(\mu_{en} + \mu_{hp})$; $p = n \rightarrow$ puro : $p = n_i$ (intrínseco)

$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_e} + \frac{1}{\mu_h} \Rightarrow \mu = 382 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right) \rightarrow \sigma = e(\mu_e + \mu_h)p = e(\mu_e + \mu_h)n_i$

$T = 300\text{K}$

$N_C = 2,55 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3} = 4,72 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

$N_V = \dots \left(\frac{m_h^*}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3} = 9,02 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

$n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot e^{-E_g/2kT} = 2,55 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/4} \left(\frac{m_h^*}{m_0} \right)^{3/4} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$
 $= 3,60 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$

$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_e + \mu_h)n_i} = 19,5 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$

b) $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \rightarrow$ dadoras $\rightarrow m_d^* = m_e^*$

$E_{conl} = E_{ioniz} = -13,6 \text{ eV} \cdot \left(\frac{m_d^*}{m_0} \right) \cdot \left(\frac{E_g}{E_g^*} \right) = \approx 3 \text{ meV}$

$73 \text{ meV} > kT \stackrel{T=300\text{K}}{\approx} 0,026 \text{ meV}$

A T ambiente contribución despreciable, sólo significativo si $T \sim 800\text{K}$.

c)

$E_F = \frac{E_g}{2} - \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right) = 0,738 \text{ eV}$ (origen en E_i)

extrínseco $\rightarrow \sigma = e\mu_e N_D + e\mu_h N_A = 0,06 \frac{1}{\text{cm}} = 13,6 (\Omega\text{cm})^{-1}$

$N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

$\rightarrow \rho = \frac{1}{\sigma} = 0,07 \Omega\text{cm}$

$E_{conl} \rightarrow m \sim 7.5$

$p \approx N_A \rightarrow \sigma = e\mu_h p = e\mu_h N_A = 6,408 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\rightarrow \rho = \frac{1}{\sigma} = 0,156 \Omega\text{cm}$

7.5

In As

N_A

$E_g = 0,33 eV$

$\mu_e = 33.000 \frac{cm^2}{Vs}$ $m_e^* = 0,02 m_0$

$\mu_h = 460 \frac{cm^2}{Vs}$ $m_h^* = 0,41 m_0$

a)

$\sigma (N_A = 0) \rightarrow$ intrínseco

$\hookrightarrow \sigma = e (\mu_e + \mu_h) \cdot n_i$

$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ $T = 300K$

$p = n + N_A \rightarrow n_p = N_c n_i$

$N_c = 2,5 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_e^*}{m_0}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} cm^{-3}$
 $N_v = " \cdot " \cdot \left(\frac{m_h^*}{m_0}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} cm^{-3}$

$p = \frac{n_i^2}{n} + N_A \rightarrow p^2 = n_i^2 + N_A n$

$\hookrightarrow n_i = 2,15 \cdot 10^{15} cm^{-3}$

$p = \frac{N_A \pm \sqrt{N_A^2 + 4n_i^2}}{2} = \frac{N_A}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{N_A^2}}\right)$

Si $N_A = 0 \rightarrow \sigma_n = e (\mu_e + \mu_h) n_i$ (intrínseco)

$= 6,18 \Omega^{-1} cm^{-1}$

limb $N_A \rightarrow 0 \quad p = \frac{N_A}{2} \cdot \sqrt{\frac{4n_i^2}{N_A^2}} = n_i = 2,15 \cdot 10^{15} cm^{-3}$

Para el caso general, $N_A \neq 0 \rightarrow \sigma = e (\mu_e n + \mu_h p)$

$\hookrightarrow \sigma = e (\mu_e (p - N_A) + \mu_h p)$; $n = p - N_A$

Construimos la tabla:

N_A ($10^{15} cm^{-3}$)	p ($10^{15} cm^{-3}$)	n ($10^{15} cm^{-3}$)	σ ($\Omega^{-1} cm^{-1}$)
0	2,15	2,15	6,18
0,25	2,28	2,03	5,56
1	1,76	0,76	4,23
10	10,13	0,13	1,44
100	100,01	0,01	7,44

al aumentar n dopar, baja σ , dado que los aceptores disminuyen la concentración de electrones (portadores libres). al meter muchos más, ya no hay más e^- que "aceptar" y los huecos de los aceptores sin e^- contribuyen a incrementar la conductividad.

$$\sigma = e(\mu_e (\rho - Na) + \mu_h \rho) = e (\mu_e Na + (\mu_e + \mu_h) \left(\frac{Na}{2} + \frac{Na}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}} \right)$$

$$= e \left(-\frac{Na}{2} \mu_e + \mu_h \frac{Na}{2} + (\mu_e + \mu_h) \frac{Na}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}} \right)$$

Minimum:

$$\frac{d\sigma}{dNa} \Big|_{\mu_i = 0} = e \left(\frac{\mu_h - \mu_e}{2} + \frac{\mu_e + \mu_h}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}} + \frac{(\mu_e + \mu_h) Na \left(-\frac{2 \cdot 4\mu_i^2}{Na^3} \right)}{2 \cdot 2 \sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}}} \right) = 0$$

$$\hookrightarrow \mu_h - \mu_e + (\mu_e + \mu_h) \sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}} - \frac{4\mu_i^2}{Na^2} \frac{(\mu_e + \mu_h)}{\sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}}} = 0$$

$$\mu_h - \mu_e + \frac{(\mu_e + \mu_h)}{\sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}}} = 0 \rightarrow \frac{\mu_e + \mu_h}{\mu_e - \mu_h} = \sqrt{1 + \frac{4\mu_i^2}{Na^2}}$$

$$\left(\frac{\mu_e + \mu_h}{\mu_e - \mu_h} \right)^2 - 1 = \frac{4\mu_i^2}{Na^2}$$

$$= \frac{\mu_e^2 + \mu_h^2 + 2\mu_e \mu_h - \mu_e^2 - \mu_h^2 + 4\mu_e \mu_h}{(\mu_e - \mu_h)^2} = \frac{4\mu_e \mu_h}{(\mu_e - \mu_h)^2} = \frac{4\mu_i^2}{Na^2}$$

$$\hookrightarrow Na^2 = \mu_i^2 \frac{(\mu_e - \mu_h)^2}{\mu_e \mu_h} = \mu_i^2 \left(\frac{\mu_e}{\mu_h} - 2 + \frac{\mu_h}{\mu_e} \right)$$

$$Na_{min} = 3,63 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{coincide sur la table}$$

$$\sigma_{min} = e(\mu_e \rho + \mu_h \rho) = \dots$$

$$\rho_{min} = \frac{Na_{min}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \mu_e \mu_h}{(\mu_e - \mu_h)^2}} \right) = \frac{Na_{min}}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{(\mu_e + \mu_h)^2}{(\mu_e - \mu_h)^2}} \right)$$

$$= \frac{Na_{min}}{2} \left(1 + \frac{\mu_e + \mu_h}{\mu_e - \mu_h} \right) = \frac{Na_{min}}{2} \frac{2\mu_e}{\mu_e - \mu_h} = \frac{\mu_i (\mu_e / \mu_h)}{\sqrt{\mu_e \mu_h}} \cdot \frac{\mu_e}{\mu_e - \mu_h}$$

$$= \frac{\mu_i \mu_e}{\sqrt{\mu_e \mu_h}} \Rightarrow \sigma_{min} = e \left(\frac{\mu_i \mu_e}{\sqrt{\mu_e \mu_h}} (\mu_h + \mu_e) - Na_{min} \mu_e \right)$$

$$= e \left(\mu_i \mu_e \frac{\mu_h + \mu_e}{\sqrt{\mu_e \mu_h}} - \mu_e \frac{\mu_i (\mu_e - \mu_h)}{\sqrt{\mu_e \mu_h}} \right) = \frac{2 e \mu_i \mu_e \cdot 2 \mu_h}{\sqrt{\mu_e \mu_h}}$$

$$= 2 e \mu_i \sqrt{\mu_e \mu_h} = 1,439$$

$$\sigma_{min} = 2 e \mu_i (\mu_e + \mu_h) \rightarrow \sigma_{min} = \dots = \frac{e \sigma_{min}^2 \sqrt{\mu_e \mu_h}}{2 (\mu_e - \mu_h)}$$

7.6 Ge

$$\rho_{cc} = 4,4 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

a)

$n_{impurezas} \begin{cases} \text{zona N} \\ \vdots \\ \text{zona P} \end{cases}$
 $N_D = 10^{12} \text{ cm}^{-3} ; N_A = 10^{12}$

$E_g = 0,7 \text{ eV}$

$m_e^* = m_h^* = 0,3 m_e$

$\Delta E_d = 0,02 \text{ eV} = 10 \text{ meV}$

A 1 K no funcionaria, porque no estarían ionizadas las impurezas y T_{amb} si ionizadas ($E \sim kT \sim 25 \text{ meV}$), pero pueden saltar el gap.

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 2,5 \cdot 10^{18} \cdot (0,3)^{3/4} \cdot (0,3)^{3/4} \cdot e^{-\frac{0,7 \text{ eV}}{2 \cdot 25 \text{ meV}}} \text{ cm}^{-3}$$

$$= 5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \geq N_D, N_A$$

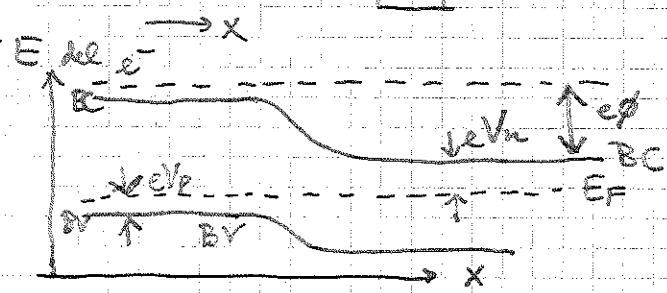
Es necesario bajar T con N líquido para que funcione (pocos portadores excitados), de manera que $n_i \ll N_c, N_v$ pero $kT > \Delta E_d$ para que estén ionizadas.

7.9

diodo pn de Si

$S = 10^{-4} \text{ cm}^2, T = 300 \text{ K}, E_g = 1,12 \text{ eV}, m_e^* = 1,08, m_h^* = 0,56$
 $E = 11,8$

a)



Poisson, teoría

$E_g = eV_p + eV_n + e\phi \iff e\phi = E_g - eV_p - eV_n$

Parte n:

$n = N_d = N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} = N_c \cdot e^{-\frac{eV_n}{kT}}$

$eV_n = kT \ln \frac{N_d}{N_c} = 0,14 \text{ eV}$

$N_c = 2,5 \cdot 10^{19} \cdot (1,08)^{3/2} = 2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Parte p

$$p = N_a \approx N_v e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} = N_v \cdot e^{-eV/kT}$$

$$eV = -kT \ln \frac{N_a}{N_v} = 0,20 \text{ eV}$$

$$N_v = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \cdot (0,56)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} \stackrel{T=300K}{=} 1,048 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$\hookrightarrow e\phi = -eV_p + eV_n + E_g = 0,78 \text{ eV}$$

3) Ancho de $W = x_p + x_n = \dots = \sqrt{\frac{2\epsilon(\phi_0)}{eN_a}}$

$$W \approx N_v = \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} = 4,76 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$W = 0,46 \text{ mm}$$

$$J = J_s (e^{\frac{eV}{kT}} - 1)$$

ser $\cos \alpha$

$$\rightarrow D_e = \frac{\mu_e kT}{e} = 32 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J_s = e n p_0 \frac{D_e}{L_e} + e p n_0 \frac{D_h}{L_h}$$

$$\rightarrow D_h = \frac{\mu_h kT}{e} = 8,3 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$= 2,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

7.9

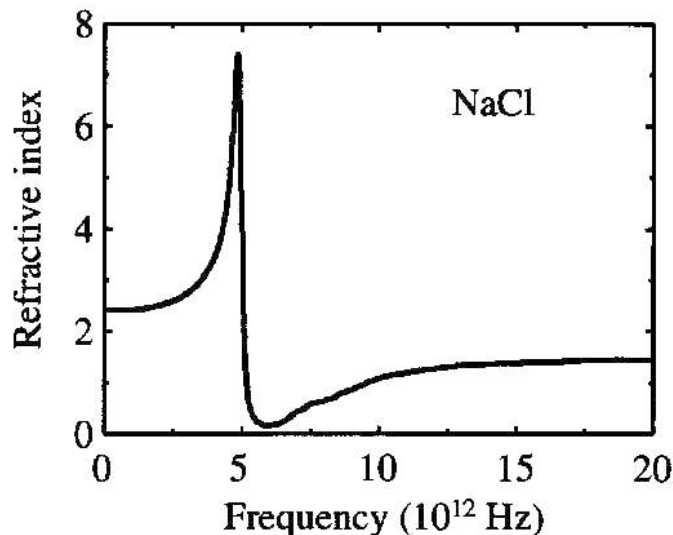
$$p-n \rightarrow I = 10 \mu\text{A} \text{ (modo inverso)}$$

$$V = 0,25 \text{ V}, T = 300 \text{ K}$$

¿Modo directa?

8. DIELECTRICOS

8. 1. La figura muestra el índice de refracción del NaCl en la región espectral del infrarrojo. Los datos mostrados pueden modelizarse de forma aproximada suponiendo que la resonancia es debida a las vibraciones del complejo iónico $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. Si los pesos atómicos del sodio y cloro son 23 y 35.5 respectivamente, utiliza los datos de la gráfica para estimar el valor de:



- La constante dieléctrica estática del NaCl.
 - La frecuencia natural de oscilación de la molécula de NaCl.
 - La fuerza recuperadora del oscilador por unidad de longitud (es decir, la constante del muelle equivalente).
 - La densidad de moléculas de NaCl por unidad de volumen.
 - La constante de amortiguamiento de las oscilaciones.
 - El coeficiente de absorción máximo.
8. 2. Argumenta en cuales de los siguientes sólidos esperarías una fuerte absorción infrarroja:
- hielo
 - germanio
 - argon sólido a 4 K
 - ZnSe
 - SiC
8. 3. a) Demuestra que la reflectividad de un cristal con un cierto carácter polar cuyos iones oscilan con amortiguamiento despreciable es cero para la frecuencia:

$$\omega = \sqrt{\frac{\varepsilon(0) - 1}{\varepsilon(\infty) - 1}} \omega_{TO}$$

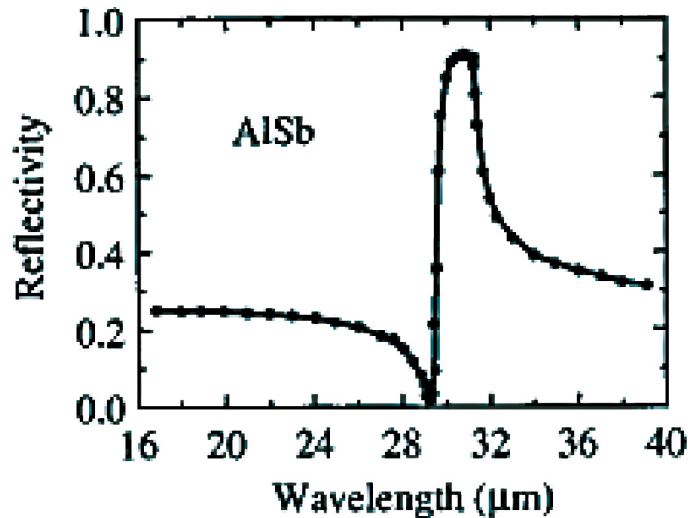
- b) Comprueba que la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\omega = \sqrt{1 + \frac{1 - \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}}{\varepsilon(\infty) - 1}} \omega_{LO}$$

- c) Utilizando la ecuación anterior y valorando los órdenes de magnitud a partir de los datos del *InAs*, demuestra que en los semiconductores polares la frecuencia del fonón longitudinal óptico se puede aproximar por la frecuencia donde la reflectividad se anula.

DATOS *InAs*: $\varepsilon(0) = 15.1$, $\omega_{TO} = 219 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 243 \text{ cm}^{-1}$

8. 4. La figura muestra la reflectividad infrarroja medida para un cristal de *AlSb*. Utiliza estos datos para estimar:



- a) La frecuencia de los fonones LO y TO en el centro de la zona de Brillouin.
b) Las constantes dieléctricas de baja y alta frecuencia.

¿Son los resultados experimentales consistentes con las relaciones de Lyddane-Sachs-Teller?

8. 5. Las constantes dieléctricas estática y de alta frecuencia del *InP* valen 12.5 y 9.6 respectivamente, y la frecuencia del fonón TO es de 9.2 THz . Calcula el vector de ondas de un modo polaritónico con una frecuencia de 8 THz .
8. 6. En un semiconductor la frecuencia de plasma se puede acercar a la de las vibraciones ópticas dopando el semiconductor con una concentración adecuada de impurezas.
- a) Demuestra que la constante dieléctrica en el rango espectral en el que contribuyen tanto las oscilaciones de plasma como las vibraciones ópticas se puede escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right)$$

donde $\omega_p^2 = ne^2/(\varepsilon_{\infty}m_e^*)$ es la frecuencia de plasma.

- b) Determina la concentración de electrones libres necesarios para la que la frecuencia de plasma de un cristal de GaAs dopado n coincida con la del fonón longitudinal óptico, que se encuentra a 297 cm^{-1} . Ten en cuenta que la masa efectiva electrónica del GaAs es $0.067 m_e$, y que $\varepsilon_{\infty} = 10.9$.
- c) Como consecuencia de la interacción entre las vibraciones longitudinales y la oscilación del colectivo de electrones libres (acoplamiento fonón-plasmón), la

constante dieléctrica se anula a frecuencias diferentes a la del fonón longitudinal óptico. Encuentra dichas frecuencias en el límite en el que $\Gamma \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow 0$ y represéntalas gráficamente en función de la frecuencia de plasma.

DATOS: $\omega_{TO} = 273 \text{ cm}^{-1}$.

8. 7. La ionosfera refleja las ondas de radio con frecuencias menores de 3 MHz , pero transmite ondas de mayor frecuencia. Estima la densidad de electrones libres en la ionosfera.
8. 8. El cesio metal es transparente a la radiación electromagnética de longitud de onda por debajo de 440 nm . Calcula el valor de la masa efectiva del electrón en el Cs sabiendo que su valencia es 1 y su densidad $0.91 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$.
8. 9. Estimar la penetración de las ondas de radio de 200 kHz en el agua de mar, que tiene una conductividad de unos $4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Discute las dificultades que aparecen al intentar comunicar con un submarino sumergido utilizando radiofrecuencias.
8. 10. En el contexto de la teoría de la variable compleja, el índice de refracción complejo, $\tilde{n} = n + i\kappa$, tiene propiedades analíticas similares a la constante dieléctrica. Por tanto, el índice de refracción n y el coeficiente de extinción κ son mutuamente dependientes a través de una relación del tipo Kramers-Kronig:

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\kappa(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(\Omega) - 1}{\Omega - \omega} d\Omega$$

donde \wp denota la parte principal de la integral.

- a) Demuestra, integrando por partes, que la contribución al índice de refracción de los procesos de absorción está relacionada con los cambios en la pendiente del coeficiente de absorción α a través de la expresión:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{2\pi\omega} \wp \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\Omega + \omega}{\Omega - \omega} \right| \frac{d\alpha(\Omega)}{d\Omega} d\Omega$$

- b) Suponemos que tenemos un proceso de absorción cuyo coeficiente de absorción se puede modelizar con una función escalón de altura $\alpha_0 = 4000 \text{ cm}^{-1}$, teniendo lugar el escalón a 800 nm . Calcula $\Delta n = n_0 - n_{\infty}$, donde n_0 y n_{∞} representan, respectivamente, el índice de refracción a frecuencias mucho más bajas y mucho más altas que la frecuencia a la que ocurre el escalón.

$$Na^+ \leftrightarrow Cl^-$$

$$p(Na) = 23$$

$$p(Cl) = 35,5$$

$$a) E = E_0 \cdot e^{-j\omega t}$$

Demostración teórica de las fórmulas a utilizar:

$$\begin{aligned} Na: & M_+ \ddot{x}_+ + k \Delta x + M_+ \gamma \dot{x}_+ - eE = 0 \\ Cl: & M_- \ddot{x}_- - k \Delta x + M_- \gamma \dot{x}_- + eE = 0 \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \rightarrow \text{Resolver suma} \\ \text{con masa reducida } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \\ \text{carga opuesta} \\ \text{movimiento relativo} \end{array} \right\}$$

↓ Divisiones entre M_i y
Restamos ecuaciones:

$$(\ddot{x}_+ - \ddot{x}_-) + k \Delta x \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) + \gamma (\dot{x}_+ - \dot{x}_-) - eE \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) = 0$$

$$\Delta \ddot{x} + \frac{k}{\mu} \Delta x + \gamma \Delta \dot{x} - \frac{eE}{\mu} = 0 \Rightarrow \text{Ec. Oscilador armónico amortiguado forzado}$$

$$\frac{k}{\mu} = \omega_{to}^2 \quad (\text{transversal óptica})$$

γ → factor de amortiguamiento

Esayamos $\Delta x = \Delta x_0 \cdot e^{-j\omega t}$ → Ecu. de valores propios

$$- \omega^2 + \frac{k}{\mu} - j\omega\gamma - \frac{eE_0}{\mu \Delta x_0} = 0$$

$$\hookrightarrow \Delta x_0 = \frac{\frac{e}{\mu} E_0}{\omega_{to}^2 - \omega^2 - j\gamma\omega}$$

se separa (Δx) Na y Cl,
areas dipolos

$$P = q \cdot d = e \Delta x_0$$

$$P_{red} = NP = \frac{Ne^2}{\mu} E_0 \frac{1}{\omega_{to}^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} = E_0 \chi_{red} \cdot E_0$$

$\chi = \chi_{elec} + \chi_{red}$
Contribución parcial

$$E = E_0 (1 + \chi) = E_0 \underbrace{(1 + \chi_{elec})}_{\epsilon_{\infty}} + E_0 \chi_{red}$$

→ permitividad de alta frecuencia para χ_{red}

Contribución e- a val E eV \leftrightarrow meV (eu-tónicas)

$$\frac{E}{E_0} = \epsilon_r = \epsilon_r(\infty) + \chi_{red} = \epsilon_r(\infty) + \frac{Ne^2}{\mu \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_{to}^2 - \omega^2 - j\gamma\omega}$$

$$\epsilon_r(0) = \epsilon_r(\infty) + \frac{Ne^2}{\mu \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_{to}^2}$$

Rescribimos:

$$\epsilon_r = \epsilon_r(\infty) + \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)] \cdot \omega_{to}^2}{\omega_{to}^2 - \omega^2 - j\gamma\omega}$$

$$\epsilon_r = \tilde{\epsilon}^2 = (n + j\kappa)^2 = n^2 + 2n\kappa j - \kappa^2$$

\downarrow índice refracción \downarrow coeficiente de extinción

$$\operatorname{Re}\{\epsilon_r\} = \epsilon_{r2} = n^2 - \kappa^2$$

$$\operatorname{Im}\{\epsilon_r\} = \epsilon_{r1} = 2n\kappa$$

κ suele ser despreciable.

a) $\epsilon_r(0) = \tilde{\epsilon}^2(0)$ κ tiene forma $\frac{\text{bravísima}}{\text{constante en resonancia}}$ κ valor despreciable en $\omega=0$

$$\tilde{n}(0) = n(0) + \kappa(0) \approx n(0) = 2,41 \rightarrow \epsilon_r(0) = 5,81 \quad (\text{constante dieléctrica estática})$$

b) ω_{res} ?

$f_{res} = f_{T0}$ → punto en que ϵ_r se anula, ó corte tangente $n(\omega)$ con curva, ó entre máximos - mínimos curva en HORIZONTAL. Limitada camino en eje f .

$$\hookrightarrow f_{T0} \approx 5,1 \text{ THz}$$

c) $\frac{\kappa}{\mu} = \omega_{T0}^2 \rightarrow \kappa = \mu \cdot (2\pi)^2 \cdot f_{T0}^2 = 23,9 \text{ N/m}$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{23\mu} + \frac{1}{35,5\mu} \rightarrow \mu = 13,36\mu = 2,32 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

d) $\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0\mu\omega_0^2} = \epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty) \rightarrow N = 3,11 \cdot 10^{28} \frac{\text{dipolos}}{\text{m}^3}$

$$\epsilon_r(\infty) \approx n^2(\infty) = 1,43^2 = 2,04$$

Misma razón que en 0

e) Cerca de la resonancia, $\omega \sim \omega_{T0} \gg \gamma$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_{T0}$$

$$\omega_{T0}^2 - \omega^2 = (\omega_{T0} - \omega)(\omega_{T0} + \omega) \approx -\Delta\omega 2\omega_{T0}$$

$$\epsilon_r \approx \epsilon_r(\infty) + \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)] \cdot \omega_{T0}^2}{-2\omega_{T0}\Delta\omega - j\omega_{T0}\gamma^2}$$

← multiplicamos por complejo conjugado

$$= \epsilon_r(\infty) + \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)] \cdot \omega_{T0}^2 \cdot (-2\omega_{T0}\Delta\omega + j\omega_{T0}\gamma^2)}{4\omega_{T0}^2\Delta\omega^2 + \omega_{T0}^2\gamma^2}$$

$$\approx \epsilon_r(\infty) + \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)](-2\omega_{T0}\Delta\omega)}{4\Delta\omega^2 + \gamma^2} + j \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)] \cdot \omega_{T0}\gamma^2}{4\Delta\omega^2 + \gamma^2}$$

El máximo y mínimo de ϵ_{r2} está en $\omega\tau_0 \pm \frac{\pi}{2}$: (Lee ahí viene el nombre)

$$\frac{d\epsilon_{r2}}{d\Delta\omega} = 0 \rightarrow (4\Delta\omega^2 + \gamma^2) \cdot 2 - \Delta\omega \cdot 8\Delta\omega = 0$$

$$\hookrightarrow \gamma^2 = 4\Delta\omega^2 \rightarrow \Delta\omega = \pm \frac{\gamma}{2}$$

$\epsilon_{r2} \approx n^2 - K^2 \approx n^2 \rightarrow K$ despreciable lejos de la absorción

↳ Estimación gráfica: $\gamma = 2\Delta\omega = 3,8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

1) $\epsilon_{r2} = 2nK$

$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda_0}$; $\alpha \propto K$

$K = \frac{\epsilon_{r2}(\Delta\omega=0)}{2n(\omega=\infty)}$ coinciden, $n(\Delta\omega_0) = n_{\infty}$

$$= \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)] \omega\tau_0 \gamma}{\omega + \gamma^2} \cdot \frac{1}{2n} = 12,1 \quad (K \text{ en rad/m})$$

$\alpha_{\max} \propto K_{\max} = \frac{4\pi K}{\lambda_0} = 2 \frac{\omega\tau_0 K}{c} = 2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$

Longitud de absorción $l \sim \frac{1}{\alpha} \sim 500 \text{ nm}$

8.2

8.3

OUT

$\gamma = 0$

↳ por 8.1

$E_r(w) = E_r(\infty) + \frac{E_r(0) - E_r(\infty)}{w_0^2 - w^2} \cdot (w_0^2) = n^2 \rightarrow K \approx 0$ porque $\gamma = 0$

$R = \frac{(n-1)^2 + 0}{(n+1)^2 + 0} \rightarrow R(w_0) = 0 \rightarrow (n_0 - 1)^2 = 0$
 $\hookrightarrow n_0 = 1 \rightarrow n_0^2 = 1$
 $\downarrow w = w_0$

$\hookrightarrow n_0^2 = 1 \Rightarrow w_0^2 - w^2 = E_r(\infty)(w_0^2 - w^2) + w_0^2 [E_r(0) - E_r(\infty)]$

$\hookrightarrow w^2 (1 - E_r(\infty)) = w_0^2 [1 - E_r(0)]$

$2 \Delta w = w_0 \left(\frac{E_r(0) - E_r(\infty)}{E_r(\infty) - 1} \right)$

$2w = w_0 \left(\frac{E_r(0) - E_r(\infty) + 2E_r(\infty) - 2}{E_r(\infty) - 1} \right)$

$\hookrightarrow w = w_0 \left(\frac{(E_r(0) + E_r(\infty))/2 - 1}{E_r(\infty) - 1} \right)$

$\leftarrow \frac{E_r(0) + E_r(\infty)}{2}$
 $\approx \frac{E_r(0) + E_r(\infty)}{2}$

$w \approx w_0 \left(\frac{E_r(0) - 1}{E_r(\infty) - 1} \right)$

$w_{Lo} \rightarrow$ se define para cuando $E_r(w_{Lo}) = 0$

$0 = E_r(\infty) + \frac{(E_r(0) - E_r(\infty))(-w_{Lo})}{2 \Delta w_{Lo}} \rightarrow 2 \Delta w_{Lo} E_r(\infty) - w_{Lo} E_r(0) + w_{Lo} E_r(\infty) \Rightarrow$

$2 \Delta w_{Lo} E_r(\infty) = w_{Lo} (E_r(0) - E_r(\infty))$

$2 w_{Lo} E_r(\infty) - 2 w_{Lo} E_r(\infty) = w_{Lo} (E_r(0) + E_r(\infty))$
 $\hookrightarrow 2 w_{Lo} E_r(\infty) = w_{Lo} (E_r(0) + E_r(\infty))$

$\hookrightarrow w_{Lo}$

Las constantes dieléctricas estática y de alta frecuencia del $NaCl$ valen $\epsilon(0) = 5.9$ y $\epsilon(\infty) = 2.25$ respectivamente, mientras que la frecuencia del modo TO es de $4.9 THz$.

- a) Calcula el límite superior e inferior de la banda de frecuencias en la que no puede propagarse la radiación infrarroja en el interior del material.
- b) Calcula el valor de la constante dieléctrica a una longitud de onda de $50 \mu m$, teniendo en cuenta un factor de amortiguamiento de $10^{12} s^{-1}$.
- c) Calcula la reflectividad a $50 \mu m$.
- d) Calcula el coeficiente de absorción a $50 \mu m$ y la longitud de absorción asociada.

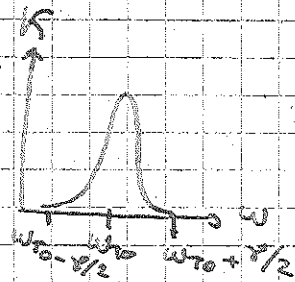
PROBLEMA DIELECTRICOS

$\epsilon_r(0) = 5,9$

$\epsilon_r(\infty) = 2,25$

$f_{TO} = 4,9 \text{ THz} \rightarrow \omega_{TO} = 30,8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

$\gamma = 10^{12} \text{ s}^{-1}$



- a) Existe una banda donde no habrá propagación debido a que el coeficiente de extinción K será máximo, entre ω_{TO} y ω_{LO} , con lo que habrá absorción. La

reflectividad será cercana a 1, (ya que $\nu \neq 0$). Corresponde a la zona espectral de los polaritones. Para calcular ω_{LO} en primera aproximación, usamos la relación Lyddane-Sachs-Teller: $\omega_{LO} = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\epsilon_r(0)}{\epsilon_r(\infty)}} = 49,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

Para $\omega \in (30,8; 49,9) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ no habrá propagación. \rightarrow sigue distres

- b) $\lambda = 50 \mu\text{m}$

$\rightarrow \omega = cK = \frac{c \cdot 2\pi}{\lambda} = 37,7 \text{ THz} \rightarrow$ Por tanto, estamos en la banda prohibida

$\Delta\omega = \omega - \omega_{TO} = 6,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

$\epsilon_r = \epsilon_r' + j\epsilon_r'' ; \tilde{n} = n + jK ; \epsilon_r = \tilde{n}^2 ; \epsilon_r' = n^2 - K^2 ; \epsilon_r'' = 2nK$

$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon_r = \epsilon_r'(\infty) + j \lim_{\omega \rightarrow \infty} 2nK(\omega) = \epsilon_r'(\infty) = \epsilon_r(\infty) = 2,25 = n^2(\infty)$

$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon_r = \epsilon_r'(0) + 0 = n^2(0) = 5,9$

demostrado en clase de problemas

$\epsilon_r''(\omega) = \epsilon_r(\infty) - \frac{(\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)) \cdot 2\omega_{TO} \Delta\omega}{4\Delta\omega^2 + \gamma^2} = -5,84 + j \cdot 0,585$

$= -5,84 + j \cdot 0,585$

$\left. \begin{aligned} \epsilon_r(\omega) &= -5,84 + j \cdot 0,585 \\ &= -5,84 + j \cdot 0,585 \end{aligned} \right\}$

$\epsilon_r'(\omega) = \frac{(\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)) \cdot \omega_{TO} \gamma}{4\Delta\omega^2 + \gamma^2} = \frac{0,585}{4\Delta\omega^2 + \gamma^2} = 0,58505507$

- c)

$\epsilon_r_1(\omega) = a ; \epsilon_r_2(\omega) = b$

$K = \frac{\gamma}{2n} = \frac{\gamma}{\sqrt{a + K^2}} \rightarrow K^2(a + K^2) = \frac{\gamma^2}{4} \rightarrow K^2 = x$

$\rightarrow x^2 + ax - \frac{\gamma^2}{4} = 0$

quitamos solución negativa \rightarrow buscamos $x > 0$

$$X = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4b^2}}{2} = \frac{5,851843871}{2} = 2,9259219355$$

5/06

$$K(\omega) = \sqrt{X} = 2,419 // = 2,413057968 \approx 2,25$$

$$n(\omega) = \frac{\epsilon}{2K} = 0,121 // = 0,120326134$$

K es grande, absorción ^{grande} en la banda prohibida $\omega \in (\omega_{10}, \omega_{20})$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} = 0,932 // = 0,931952301 < 1$$

por el amortiguamiento de ω entre ω_{10} y ω_{20} si $\gamma = 0 \rightarrow R$ tiende a 1 en dicha banda prohibida.

d)

$$\Delta \omega = \frac{4\pi}{\lambda} K = 607,98 \text{ nm}^{-1} // = 607,9757049 \text{ nm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{abs}}(\omega) \frac{1}{\lambda} = 1,64 \mu\text{m} // = 1,644807567 \mu\text{m}$$

$\lambda_{\text{abs}} \sim 10^{-6} \text{ m} \rightarrow$ apenas hay propagación en esta banda prohibida. Por ello, hacen falta muestras muy finas si se quieren caracterizar a la ω elegida (radiación infrarroja).

a) (continuación) de relación Lyddane-Sachs-Teller supone $\gamma = 0$. El cálculo exacto sería:

ω_{10} : frecuencia a la que se anula $\epsilon_r(\omega)$.

$$0 = \epsilon_r(\omega_{10}) = \epsilon_r(\infty) - \frac{(\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)) 2\omega_{10} \Delta\omega_{10}}{4\Delta\omega_{10}^2 + \gamma^2} = 0 \rightarrow X \equiv \Delta\omega_{10}$$

$$\hookrightarrow \frac{\gamma^2}{4} + X^2 - \frac{(\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)) \omega_{10} X}{2\epsilon_r(\infty)} = 0$$

$$X_{\pm} = \left\{ \begin{array}{l} 25 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \\ \dots \end{array} \right.$$

$$\epsilon_r = \epsilon_r(\infty) + \frac{(\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)) \omega_{10}^2 \Delta\omega}{\Delta\omega^2 + \gamma^2} = 0 \rightarrow \frac{(\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)) \omega_{10}^2}{\epsilon_r(\infty)} + \Delta\omega + \gamma^2 \frac{\omega_{10}^2}{\Delta\omega}$$

$$\Delta\omega^2 + K\Delta\omega + \gamma^2 \frac{\omega_{10}^2}{\Delta\omega} = 0 \rightarrow \omega_{10} = 49,4 \text{ THz} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Las constantes dieléctricas estática y de alta frecuencia del $NaCl$ valen $\epsilon(0) = 5.9$ y $\epsilon(\infty) = 2.25$ respectivamente, mientras que la frecuencia del modo TO es de $4.9 THz$.

- Calcula el límite superior e inferior de la banda de frecuencias en la que no puede propagarse la radiación infrarroja en el interior del material.
- Calcula el valor de la constante dieléctrica a una longitud de onda de $50 \mu m$, teniendo en cuenta un factor de amortiguamiento de $10^{12} s^{-1}$.
- Calcula la reflectividad a $50 \mu m$.
- Calcula el coeficiente de absorción a $50 \mu m$ y la longitud de absorción asociada.

a) La radiación no puede propagarse entre ω_{TO} y ω_{LO}

$$\omega_{TO} = 4.9 THz$$

$$\omega_{LO} = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}} = 4.9 \cdot \sqrt{\frac{5.9}{2.25}} = 7.9 THz$$

b)

$$\epsilon_2 = \epsilon_2(\omega) + \frac{[\epsilon_2(0) - \epsilon_2(\infty)] \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - \gamma \omega j}$$

Una $\lambda_0 = 50 \mu m$ corresponde a:

$$\omega = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{3 \cdot 10^8}{50 \cdot 10^{-6}} = 6 THz \quad (\text{en medio de la banda})$$

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= 2.25 + \frac{(5.9 - 2.25) \cdot 4.9^2}{4.9^2 - 6^2 - \frac{1 \cdot 6 j}{2\pi}} = 2.25 + \frac{87.6}{-12 - 0.95j} = \\ &= 2.25 - \frac{87.6}{12^2 + 0.95^2} (12 - 0.95j) = -5 + 0.57j \end{aligned}$$

$$c) R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

$$\Sigma_{z1} = n^2 - k^2$$

$$\Sigma_{z2} = 2nk \Rightarrow k = \frac{\Sigma_{z2}}{2n} \Rightarrow \Sigma_{z1} = n^2 - \frac{\Sigma_{z2}^2}{4n}$$

$$2n \Sigma_{z1} = n^4 - \Sigma_{z2}^2$$

$$n^4 - n \Sigma_{z1} - \frac{\Sigma_{z2}^2}{2} = 0$$

$$n^2 = \frac{\Sigma_{z1} \pm \sqrt{\Sigma_{z1}^2 + 2 \Sigma_{z2}^2}}{2} = \frac{-5 \pm \sqrt{(-5)^2 + (0.57)^2}}{2} = 0.046 \Rightarrow n = 0.13$$

$$k = \frac{\Sigma_{z2}}{2n} = \frac{0.57}{2 \cdot 0.13} = 2.2$$

$$R = \frac{(0.13-1)^2 + 2.2^2}{(0.13+1)^2 + 2.2^2} = 0.91$$

La existencia del aniquilamiento ha hecho que la reflectividad no sea del 100%, sino del 91%.

d)

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} = \frac{4\pi \cdot 2.2}{50 \cdot 10^{-6}} = 5.5 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$$

$$l = \frac{1}{\alpha} = 1.8 \mu\text{m} \quad \text{Una fracción importante de la luz } T^{\text{transmitida}}$$

absorbe en un espesor de 2 μm .

a)

$$y=0$$

↳ Ver B.1

$$E_r(w) = E_r(\infty) + \frac{E_r(0) - E_r(\infty)}{w_{T0}^2 - w^2} \cdot w_{T0}^2 = n^2$$

↗ $n \neq 0$ porque $y \neq 0$

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = 0 \rightarrow n=1 \rightarrow n^2=1 \checkmark$$

$$w_{T0}^2 - w^2 = E_r(\infty) w_{T0}^2 - E_r(\infty) w^2 + (E_r(0) - E_r(\infty)) w_{T0}^2$$

$$w_{T0}^2 (1 - E_r(\infty)) = w^2 (1 - E_r(\infty))$$

$$\hookrightarrow w = w_{T0} \sqrt{\frac{1 - E_r(\infty)}{1 - E_r(0)}} = w_{T0} \sqrt{\frac{E_r(0) - 1}{E_r(\infty) - 1}}$$

b)

$w_{L0} / E_r(w_{L0}) = 0$ (se define así)

$$0 = (w_{T0}^2 - w_{L0}^2) \cdot E_r(\infty) + [E_r(0) - E_r(\infty)] \cdot w_{T0}^2$$

$$w_{L0}^2 E_r(\infty) = w_{T0}^2 E_r(0)$$

$$\hookrightarrow \boxed{\frac{E_r(\infty)}{E_r(0)} = \frac{w_{T0}^2}{w_{L0}^2}}$$

Relación Lyddane-Sachs-Teller

$$w = w_{L0} \sqrt{\frac{E_r(\infty)}{E_r(0)}} \cdot \sqrt{\frac{1 - E_r(0)}{1 - E_r(\infty)}} = w_{L0} \sqrt{\frac{E_r(\infty) - E_r(\infty)}{E_r(0) - E_r(\infty)} + 1 - 1}$$

$$= w_{L0} \sqrt{1 + \frac{-1 + \frac{E_r(\infty)}{E_r(0)}}{1 - E_r(\infty)}} = w_{L0} \sqrt{1 + \frac{1 - \frac{E_r(\infty)}{E_r(0)}}{E_r(\infty) - 1}}$$

c)

$$E_r(\infty) = E_r(0) \cdot \frac{w_{T0}^2}{w_{L0}^2}$$

↳

$$\left(\frac{w}{w_{L0}}\right)^2 = 1 + \frac{1 - \frac{w_{T0}^2}{w_{L0}^2}}{E_r(0) \cdot \frac{w_{T0}^2}{w_{L0}^2}} = 1 - 0,019 \approx 1 \rightarrow w \approx w_{L0}$$

8.4

WLSB

$$a) R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}$$

$$b) \lim_{w \rightarrow 0, \infty} K = 0 \rightarrow R(\lambda=0) \approx 0,25 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

$$\hookrightarrow \sqrt{0,25} (n+1) = (n-1) \rightarrow n(1-\sqrt{0,25}) = \sqrt{0,25} + 1$$

$$\hookrightarrow n = \frac{\sqrt{0,25} + 1}{1 - \sqrt{0,25}} = 3 \rightarrow \text{Err}(\infty) = \frac{n^2}{n^2 - 1} = 9 //$$

$$R(\lambda = \infty) = 0,3 \rightarrow n = \frac{1 + \sqrt{0,3}}{1 - \sqrt{0,3}} = 3,42$$

$$\hookrightarrow \text{Err}(\infty) = 11,7 //$$

$\omega_{T0} \rightarrow$ corte con $\text{Err}(\infty)$

$$\lambda_{T0} \approx 29,6 \mu\text{m} \rightarrow \omega_{T0} = c \frac{2\pi}{\lambda} = 6,268 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\omega_{L0} \rightarrow R=0 \text{ (ver 8.3c)} \rightarrow \lambda_{L0} \approx 29,2 \mu\text{m} \rightarrow \omega_{L0} = 6,455 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\omega_{T0}^2}{\omega_{L0}^2} \approx 0,97 \leftrightarrow \frac{\text{Err}(\infty)}{\text{Err}(0)} = 0,77$$

\rightarrow Aceptable debido a la mala calidad de la gráfica, a la hora de medir $R(\omega)$ a ojo.

8.5

$$\text{Err}(0) = 12,5$$

Suponemos $\gamma \approx 0$

$$\text{Err}(\infty) = 9,6$$

$$\omega_{T0} = 9,2 \text{ THz} \rightarrow \omega_{T0} = 2\pi f_{T0}$$

$$f = 8 \text{ THz} \rightarrow K(\omega)? \rightarrow K = \frac{\sqrt{\text{Err}(\omega)} \cdot \omega}{c}$$

$$\text{Err}(\omega) = \text{Err}(\infty) + [\text{Err}(0) - \text{Err}(\infty)] \cdot \frac{\omega_{T0}^2}{\omega_{T0}^2 - \omega^2} = 22,5$$

$$\hookrightarrow K = 7,76 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 776 \text{ mm}^{-1} //$$

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} ; \quad \epsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

En la zona que contribuyen también las vibraciones ópticas:

$$\epsilon_{op} = 1 + ?$$

85

8.10

→ No se hacen