

## Estructura de la Materia 2

Primer Cuatrimestre - 2020  
Guía 2

En esta clase vamos a ver ejemplos del cálculo de la energía de cohesión para cristales moleculares y cristales iónicos, y cómo esto permite determinar cuáles serán las estructuras estables en cada caso.

### Cristales moleculares

Comencemos con un breve repaso de los conceptos principales de los cristales moleculares. Estos cristales están formados por gases nobles que son átomos con capa llena, de difícil ionización, neutros y con distribuciones de carga simétricas. Si la distribución de carga fuese rígida, la interacción entre diferentes átomos sería cero y no se formarían cristales. Sin embargo, debido a las fluctuaciones cuánticas en la distribución de carga de los átomos, se inducen dipolos que interactúan con otros dipolos inducidos. La interacción entre dipolos inducidos, también conocida como interacción de van der Waals-London, es atractiva y puede modelarse clásicamente como un potencial atractivo con dependencia  $r^{-6}$ .

Si la interacción es solo atractiva, todos los átomos tienen que condensar en un punto. Pero a medida que los átomos se acercan, sus nubes electrónicas comienzan a solaparse. Debido al principio de exclusión de Pauli esto puede suceder solo si se promueven electrones a niveles de mayor energía desocupados, produciéndose un aumento de la energía total del sistema que se manifiesta como una contribución repulsiva en el potencial. Este problema es esencialmente cuántico y de difícil resolución. Los datos experimentales de este efecto muestran que puede ser modelado correctamente para gases inertes con una ley de potencias repulsiva  $r^{-12}$ .

El término atractivo y repulsivo forman el llamado potencial Lennard-Jones 6-12:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

que describe la interacción entre un *par* de partículas. Aquí  $r$  es la distancia entre átomos y  $\sigma$  y  $\epsilon$  son constantes empíricas de distancia y energía proporcionales, como veremos más adelante, a la distancia de equilibrio y la intensidad de la interacción, respectivamente.

Queremos conocer la energía de todo el cristal. El primer paso es calcular la interacción de un átomo en el origen con el resto:

$$\Phi = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(R) \quad (2)$$

donde  $\mathbf{R}$  es un vector de la red directa y  $R = |\mathbf{R}|$ . Si el cristal tiene  $N$  átomos, para obtener la energía total  $U_{\text{tot}}$  debemos multiplicar por  $N/2$  para no contar dos veces las interacciones:

$$U_{\text{tot}} = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(R) \quad (3)$$

La energía por átomo está dada por  $u = U_{\text{tot}}/N$ :

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(R) = 2\epsilon \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (4)$$

que es lo que queríamos encontrar.

En la Ec. (3) utilizamos que todos los átomos son equivalentes. Sabemos que esto es cierto en una red de Bravais, ¿Pero qué sucede si no tenemos una red de Bravais? Notemos que los átomos tienen que ser equivalentes para el potencial  $\phi$  que solo depende de la distancia entre átomos y no de la posición de cada uno. En la nomenclatura que usamos para redes, esto significa que cada punto de la red debe ser equivalente en coordinación (número de vecinos y distancia) pero no necesariamente en orientación. Como ejemplo, la Ec. (4) es válida para una red panal de abejas o una HCP, pero no lo es para una cúbica centrada en las aristas (Guía 1 Ejercicio 1.(c)). Casos que no cumplan esta regla deben tratarse con más cuidado. No obstante, esta guía busca analizar la cohesión en redes “usuales” en las que alcanzará con el enfoque propuesto anteriormente.

A continuación, explotamos las características de una red para simplificar la expresión para la energía de cohesión por átomo  $u$ . Siempre podemos escribir la distancia a cualquier punto de la red como un producto de la distancia a primeros vecinos  $R_1 = r$  por un factor  $\alpha(\mathbf{R})$ , i.e.,  $R = \alpha(\mathbf{R})r$ . Introducimos esto en  $u$  y obtenemos:

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

$$u = 2\epsilon \left[ \left\{ \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})^{12}} \right\} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left\{ \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})^6} \right\} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = 2\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

donde  $A_n$  es la suma de red:

$$A_n = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})^n} \quad (6)$$

que depende únicamente del número  $n$  y de la estructura.

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

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

$$= \sum_{\{\mathbf{R}_1\}} \frac{1}{\alpha_1^n} + \sum_{\{\mathbf{R}_2\}} \frac{1}{\alpha_2^n} + \sum_{\{\mathbf{R}_3\}} \frac{1}{\alpha_3^n} + \dots = \frac{1}{\alpha_1^n} \sum_{\{\mathbf{R}_1\}} 1 + \frac{1}{\alpha_2^n} \sum_{\{\mathbf{R}_2\}} 1 + \frac{1}{\alpha_3^n} \sum_{\{\mathbf{R}_3\}} 1 + \dots$$

$$= \#_1 + \frac{\#_2}{\alpha_2^n} + \frac{\#_3}{\alpha_3^n} + \dots = \#_1 + \sum_{i>1} \frac{\#_i}{\alpha_i^n} \quad (7)$$

donde  $\#_j$  es el número de  $j$ -ésimos vecinos y usamos que  $\alpha_1 = 1$  por definición. Notemos que como  $\alpha_i > 1$  si  $i \geq 2$ , entonces  $A_n > A_{n+1}$ . Además, en el límite  $n \rightarrow \infty$ ,  $A_n \rightarrow \#_1$ , es decir, que a medida que aumenta  $n$ , los ordenes superiores de la suma de vecinos se vuelven menos relevantes.

Para familiarizarnos con las sumas de red calculemos las sumas  $A_6$  y  $A_{12}$  para una red cúbica simple de parámetro  $a$ . Lo hacemos hasta terceros vecinos, es decir, hasta el tercer orden de la Ec. (7). Para  $A_6$  obtenemos:

$$\begin{array}{llll} \#_1 = 6 & R_1 = a & \alpha_1 = 1 & \Rightarrow \frac{\#_1}{\alpha_1^6} = \#_1 = 6 \\ \#_2 = 12 & R_2 = \sqrt{2}a & \alpha_2 = \sqrt{2} & \Rightarrow \frac{\#_2}{\alpha_2^6} = \frac{12}{8} = \frac{3}{2} \end{array}$$

$$\#_3 = 8 \quad R_3 = \sqrt{3}a \quad \alpha_3 = \sqrt{3} \quad \Rightarrow \quad \frac{\#_3}{\alpha_3^6} = \frac{8}{27} \simeq 0,30$$

y  $A_6 \simeq 7,80$ . En  $A_{12}$  lo único que cambian son los exponentes:

$$\begin{aligned} \#_1 = 6 \quad R_1 = a \quad \alpha_1 = 1 &\Rightarrow \frac{\#_1}{\alpha_1^{12}} = \#_1 = 6 \\ \#_2 = 12 \quad R_2 = \sqrt{2}a \quad \alpha_2 = \sqrt{2} &\Rightarrow \frac{\#_2}{\alpha_2^{12}} = \frac{12}{64} = \frac{3}{16} \\ \#_3 = 8 \quad R_3 = \sqrt{3}a \quad \alpha_3 = \sqrt{3} &\Rightarrow \frac{\#_3}{\alpha_3^{12}} = \frac{8}{729} \simeq 0,011 \end{aligned}$$

y  $A_{12} \simeq 6,20$ . Comprobamos que  $A_6 > A_{12}$  y que a medida que crece  $n$  los órdenes superiores son menos importantes. Si comparamos nuestros resultados hasta terceros vecinos con las sumas para todos los vecinos (ver Ashcroft Tabla 20.2), notamos que  $A_6^{(\infty)} = 8,40$  pero  $A_{12}^{(\infty)} = 6,20$ .

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

$$\begin{aligned} 0 = \left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_0} = 2\epsilon \left[ -12A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{13} + 6A_6 \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^7 \right] &\Rightarrow 2A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 = A_6 \\ r_0 = \left( \frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma & \end{aligned} \quad (8)$$

Y la energía de cohesión de equilibrio por partícula es  $u(r = r_0)$ :

$$u(r_0) = 2\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{A_6}{2A_{12}} \right)^2 - A_6 \left( \frac{A_6}{2A_{12}} \right) \right] = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} \quad (9)$$

Consideremos el siguiente ejercicio:

**Ejercicio** Mediante técnicas experimentales se confina un gas de átomos de kriptón (Kr, gas noble) a dos dimensiones. Se estudia la estructura más estable para el cristal formado al descender la temperatura. Como primera aproximación se utiliza el potencial de Lennard-Jones 6-12 con parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  y se analizan dos estructuras: una hexagonal simple y una cuadrada centrada.

- Escriba el número de primeros, segundos y terceros vecinos para ambas redes. Calcule las sumas de red  $A_n$  hasta terceros vecinos.
- Encuentre la distancia de equilibrio y la energía de cohesión por partícula para cada red. ¿Cuál es la estructura con menor parámetro de red? ¿Y cuál es la más estable?
- Si se levanta la restricción bidimensional se pueden apilar los planos de ambas estructuras en los intersticios de las capas sucesivas de la forma ABABAB. La estructura hexagonal forma una HCP, que tiene parámetros  $a_h$  y  $c_h = \sqrt{\frac{8}{3}}a_h$ , mientras que la cuadrada forma una tetragonal centrada en el cuerpo con parámetros  $a_b$  y  $c_b$ . ¿Existe algún valor para  $c_b$  en el que las energías de cohesión para las dos redes sean iguales? Considere interacciones hasta segundos vecinos.

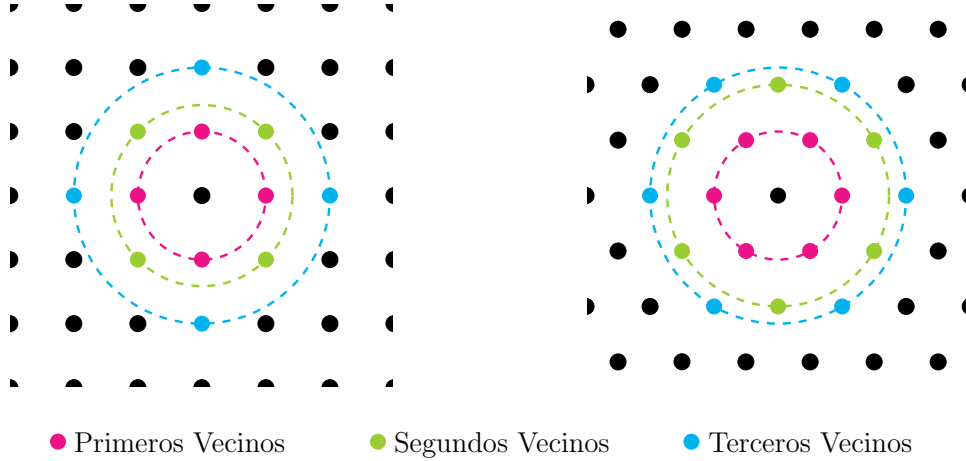


Figura 1: Primeros, segundos y terceros vecinos para la red cuadrada y hexagonal.

### Resolución

- (a) El problema considera dos tipos de redes, una cuadrada centrada y una hexagonal simple, en dos dimensiones. Recordemos que una red cuadrada centrada es simplemente una red cuadrada. Los primeros vecinos son los cuatro vértices más cercanos a una distancia  $r$ , los segundos vecinos están sobre las diagonales a una distancia  $\sqrt{2}r$  y los terceros están en la misma dirección que los primeros a  $2r$ , como se muestra en la Fig. 1. Calculemos los términos de las sumas de red:

$$\begin{aligned}
 \#_1 = 4 \quad R_1 = r \quad \alpha_1 = 1 &\Rightarrow \frac{\#_1}{\alpha_1^6} = \#_1 = 4 \quad \wedge \quad \frac{\#_1}{\alpha_1^{12}} = 4 \\
 \#_2 = 4 \quad R_2 = \sqrt{2}r \quad \alpha_2 = \sqrt{2} &\Rightarrow \frac{\#_2}{\alpha_2^6} = \frac{4}{8} = \frac{1}{2} \quad \wedge \quad \frac{\#_2}{\alpha_2^{12}} = \frac{4}{64} = \frac{1}{16} \\
 \#_3 = 4 \quad R_3 = 2r \quad \alpha_3 = 2 &\Rightarrow \frac{\#_3}{\alpha_3^6} = \frac{4}{64} = \frac{1}{16} \quad \wedge \quad \frac{\#_3}{\alpha_3^{12}} = \frac{4}{4096} = \frac{1}{1024}
 \end{aligned}$$

Las sumas son

$$A_6^c = 4 + \frac{1}{2} + \frac{1}{16} = \frac{73}{16} \simeq 4,56 \quad A_{12}^c = 4 + \frac{1}{16} + \frac{1}{1024} = \frac{4161}{1024} \simeq 4,06 \quad (10)$$

Para la red hexagonal, los primeros vecinos están en los bordes del hexágono a una distancia  $r$ , los segundos en las diagonales del hexágono a distancia  $\sqrt{3}r$  y los terceros en la misma dirección de los primeros a una distancia  $2r$ . En los tres casos el número de vecinos es seis. Los términos de las sumas de red son:

$$\begin{aligned}
 \#_1 = 6 \quad R_1 = r \quad \alpha_1 = 1 &\Rightarrow \frac{\#_1}{\alpha_1^6} = \#_1 = 6 \quad \wedge \quad \frac{\#_1}{\alpha_1^{12}} = 6 \\
 \#_2 = 6 \quad R_2 = \sqrt{3}r \quad \alpha_2 = \sqrt{3} &\Rightarrow \frac{\#_2}{\alpha_2^6} = \frac{6}{27} = \frac{2}{9} \quad \wedge \quad \frac{\#_2}{\alpha_2^{12}} = \frac{6}{729} = \frac{2}{243} \\
 \#_3 = 6 \quad R_3 = 2a \quad \alpha_3 = 2 &\Rightarrow \frac{\#_3}{\alpha_3^6} = \frac{6}{64} = \frac{3}{32} \quad \wedge \quad \frac{\#_3}{\alpha_3^{12}} = \frac{6}{4096} = \frac{3}{2048}
 \end{aligned}$$

y las sumas

$$A_6^h = 6 + \frac{2}{9} + \frac{3}{32} = \frac{1819}{288} \simeq 6,32 \quad A_{12}^h = 6 + \frac{2}{243} + \frac{3}{2048} \simeq 6,01 \quad (11)$$

(b) Calculamos la distancia de equilibrio (distancia a primeros vecinos) para cada caso:

$$r_0^c = \left( \frac{2A_{12}^c}{A_6^c} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma \simeq 1,10\sigma \quad r_0^h = \left( \frac{2A_{12}^h}{A_6^h} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma \simeq 1,11\sigma \quad (12)$$

Mientras que la energía de cohesión por átomo es:

$$u_0^c = -\frac{\epsilon(A_6^c)^2}{2A_{12}^c} \simeq -2,56\epsilon \quad u_0^h = -\frac{\epsilon(A_6^h)^2}{2A_{12}^h} \simeq -3,32\epsilon \quad (13)$$

La estructura con el menor parámetro de red es la cuadrada pero la más estable es la hexagonal pues tiene la menor energía de cohesión. Esto es de esperarse pues la hexagonal tiene mayor cantidad de vecinos y es la estructura más densa.

(c) En el último inciso se nos pide comparar las energías de una HCP y una BCT. Comencemos por calcular la energía de la HCP. Necesitamos los vecinos y distancias para poder calcular las sumas de red. En una HCP los primeros vecinos son 12 (los vértices del hexágono sobre el plano  $xy$ , tipo A, y los puntos más cercanos en los planos tipo B superior e inferior) a una distancia  $a$ . Los segundos vecinos están sobre los planos tipo B a una distancia  $\sqrt{2}a$  y son seis, como se observa en la Fig. 2. Los términos de las sumas de red dan:

$$\begin{array}{llll} \#_1 = 12 & R_1 = a_h & \alpha_1 = 1 & \Rightarrow \frac{\#_1}{\alpha_1^6} = \#_1 = 12 \quad \wedge \quad \frac{\#_1}{\alpha_1^{12}} = 12 \\ \#_2 = 6 & R_2 = \sqrt{2}a & \alpha_2 = \sqrt{2} & \Rightarrow \frac{\#_2}{\alpha_2^6} = \frac{3}{4} \quad \wedge \quad \frac{\#_2}{\alpha_2^{12}} = \frac{3}{32} \end{array}$$

Entonces,

$$A_6^h = 12 + \frac{3}{4} = 12,75 \quad A_{12}^h = 12 + \frac{3}{32} \simeq 12,09 \quad (14)$$

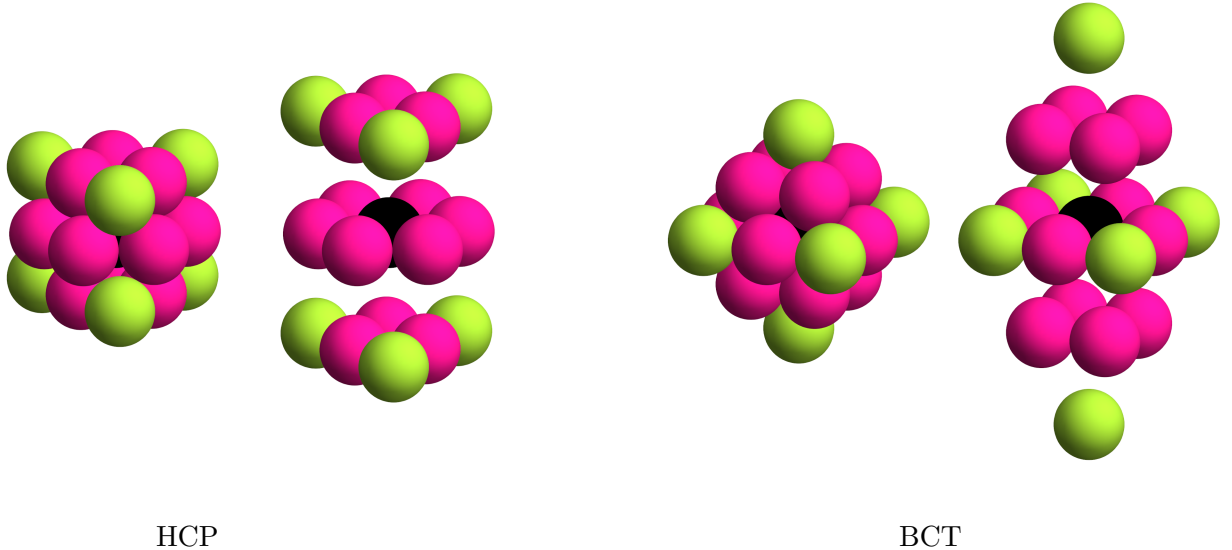


Figura 2: Primeros (fucsia) y segundos (verde) vecinos para la red HCP y BCT con  $c_b = \sqrt{2}a_b$ . Se muestran la estructuras con la distribución normal y con los planos separados.

y la energía por átomo es:

$$u_0^h = -\frac{\epsilon(A_6^h)^2}{2A_{12}^h} \simeq -6,72\epsilon \quad (15)$$

¿Cómo hacemos para obtener una energía similar en la BCT? Para tener una energía parecida debemos tener sumas de red similares a una HCP. A primer orden esto implica tener el mismo número de primeros vecinos. En la primera parte de la clase 1 habíamos analizado la estructura BCT en detalle. En ella habíamos encontrado que si el  $c = \sqrt{2}a$ , los vecinos de la red son 12 a distancia  $a$ , mientras que los segundos vecinos son 6 a distancia  $\sqrt{2}a$  (ver Figura). ¡Pero este es el mismo número de primeros y segundos vecinos que una HCP y a la misma distancia!. Por lo tanto, las sumas de red hasta segundos vecinos son iguales,  $A_6^b = A_6^h$  y  $A_{12}^b = A_{12}^h$ , y las energías de cohesión (a segundos vecinos) son idénticas:

$$u_0^h = u_0^b = -\frac{\epsilon(A_6^h)^2}{2A_{12}^h} \simeq -6,72\epsilon \quad (16)$$

que era lo que queríamos encontrar.

## Cristales iónicos

Los cristales iónicos binarios usualmente pueden describirse como dos redes de Bravais idénticas intercaladas, donde cada tipo de ion ocupa los sitios de una de las redes. Formalmente, esto se escribe utilizando una base  $\{\mathbf{0}, \mathbf{d}\}$ , de forma que todos los vectores de  $\mathbf{R}$  de la red de Bravais conectan iones del mismo tipo, mientras que todos los  $\mathbf{R} + \mathbf{d}$  conectan iones de distinto tipo. La energía de cohesión en un cristal iónico, en función de la distancia  $r$  entre pares catión-anión más cercanos, suele escribirse con un término electrostático de Coulomb y un término repulsivo de corto alcance que da cuenta de la impenetrabilidad de los átomos,

$$u(r) = u_{\text{Coulomb}} + u_{\text{núcleo}} = -\alpha \frac{e^2}{r} + \frac{C}{r^n} \quad (17)$$

donde la constante de Madelung  $\alpha$  depende del tipo de estructura, mientras que los parámetros  $C$  y  $n$  son fenomenológicos.

En la mayoría de los cristales iónicos, el exponente  $n$  del potencial repulsivo es lo suficientemente grande como para que, en primera aproximación, se puedan describir los iones como esferas duras de radio  $r_+$  y  $r_-$ . Esta aproximación es la que se aplica para resolver el **ejercicio 4**, donde se pide predecir la estructura más estable (entre NaCl, NaCs y ZnS) a partir de graficar la energía en función de la relación  $r_+/r_-$  para cada estructura. En esta clase, vamos a trabajar sobre el caso análogo en 2D de dicho problema (luego pueden ir al simulador que mencioné en la presentación de la guía y ver si se cumple la predicción).

En 2D, tenemos dos estructuras posibles: (a) una red cuadrada con cargas alternadas y (b) una red panal de abejas en la que cada tipo de ion ocupa una de las subredes hexagonales, cuyas constantes de Madelung son  $\alpha_4 = 1,615$  para la red cuadrada y  $\alpha_3 = 1,542$  para la red panal de abejas (Figura 3a,b). A priori, parecería que la red cuadrada debería dar energías más bajas porque  $\alpha_4 > \alpha_3$ , pero recordemos que también importa la distancia  $r$  entre iones. Por lo tanto, lograr una estructura más compacta también es favorable energéticamente. Para entender qué importancia tienen los radios, veamos qué pasa a medida que cambia el cociente  $r_+/r_-$ .

En la Figura 3 ambas estructuras se muestran para iones de radios similares. En ambos casos, la mínima distancia entre iones de distinto tipo se da cuando estos se tocan entre sí, por lo tanto  $r = r_+ + r_-$ . Luego la energía de cohesión por par será simplemente  $u = -\alpha e^2 / (r_+ + r_-)$ ,

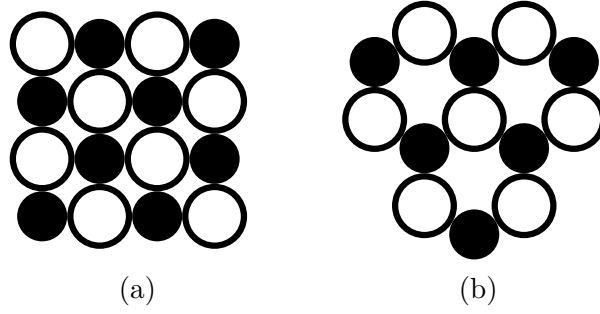


Figura 3: Estructuras 2D candidatas para cristales iónicos binarios: (a) cuadrada y (b) panal de abejas.

resultando más favorable la red cuadrada (mayor  $\alpha$ ). Entonces, partamos de que si  $r_+ = r_-$ , tendremos una red cuadrada (lo que sería una monocapa de la estructura NaCl).

En la figura 4 podemos ver qué ocurre a medida que uno de los radios crece con respecto al otro (supongamos  $r_+ > r_-$ ). En el panel (a) tenemos la situación que ya describimos, con  $r_+ = r_-$ . En el panel (b) tenemos  $r_+ = 2 r_-$ ; en comparación con (a) los átomos de mayor radio están más cerca de tocarse, pero el parámetro de red sigue estando determinado por la suma de ambos radios. Hasta aquí, nuestra conclusión no cambia. En el panel (c)  $r_+ = 4 r_-$  y ahora son los iones más grandes los que se tocan entre sí, por lo que el parámetro de red ya no depende de  $r_-$ . Es decir, los átomos pequeños se ubican en los huecos que quedan entre los átomos grandes, cuya distancia entre centros es  $2 r_+$ . No perdamos de vista que **la distancia que entra en el cálculo de la energía es la distancia entre iones de distinto tipo**, por lo tanto,  $r = \sqrt{2} r_+$ . Aquí se empieza a ver que queda mucho espacio vacío... ¿Será posible lograr una estructura más compacta con otro tipo de red? En el panel (d) tenemos los mismos átomos ordenados en una red panal de abejas. En esta nueva conformación, los iones de distinto tipo vuelven a quedar en contacto, por lo que otra vez  $r = r_+ + r_-$ . Para este valor particular de  $r_+/r_- (= 4)$ , podemos ver que  $r = 1,25 r_+ < \sqrt{2} r_+$  y, por lo tanto los iones de carga opuesta quedan más cerca. ¿Cuál será la estructura más estable ahora? Comparemos las energías por par,

$$u_4 = -\frac{\alpha_4 e^2}{\sqrt{2} r_+} \simeq -1,142 \frac{e^2}{r_+} \quad \text{y} \quad u_3 = -\frac{\alpha_3 e^2}{r_+ + r_-} \simeq -1,234 \frac{e^2}{r_+}. \quad (18)$$

A pesar de tener una constante de Madelung menor, la red panal de abejas logra una menor energía porque permite reducir más la distancia entre iones. Por lo tanto, esta pasa a ser la estructura más estable.

¿Podemos definir en forma general dónde está el valor “crítico” de  $r_+/r_-$  que separa ambas estructuras? Retomando el enunciado original del ejercicio 4, vamos a responder esto *a partir de graficar la energía en función de la relación  $r_+/r_-$  para cada estructura*. Para facilitar la comparación, vamos a definir  $x = r_-/r_+$  y a tomar la energía adimensionalizada  $\tilde{u} = u r_+/e^2$ . Como vimos para la red cuadrada, para valores  $x \simeq 1$ , tenemos que  $r = r_+ + r_- = r_+(1 + x)$ , mientras que si  $x \ll 1$ ,  $r = \sqrt{2} r_+$ . El cruce entre ambos regímenes debe ser aquel en el que las distancias coinciden, es decir, cuando  $\sqrt{2} r_+ = r_+(1 + x)$ . Esto nos da un valor de “saturación”  $x = \sqrt{2} - 1$ , por debajo del cual ya no depende de  $x$ . Por lo tanto, la energía queda como una función partida,

$$\tilde{u}_4 = \begin{cases} -\alpha_4/(1 + x), & \text{si } x > \sqrt{2} - 1, \\ -\alpha_4/\sqrt{2}, & \text{si } x < \sqrt{2} - 1. \end{cases} \quad (19)$$

Lo mismo ocurre con la red panal de abejas. Les dejo como ejercicio encontrar el punto de

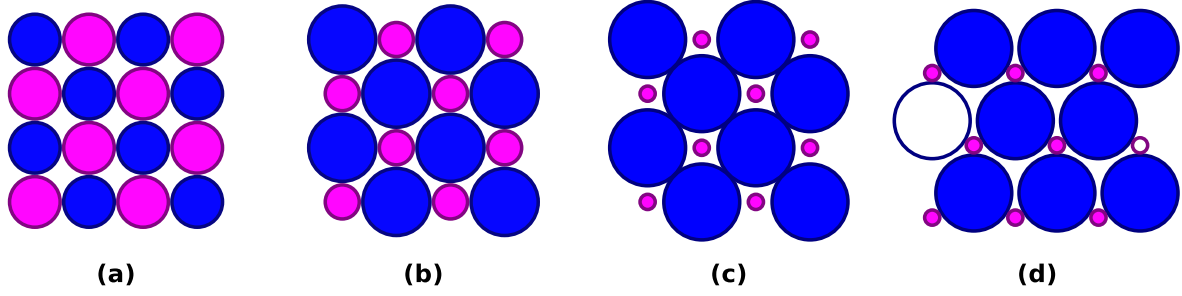


Figura 4: Redes cuadradas con distintas relaciones de radios atómicos: (a)  $r_+/r_- = 1$ , (b)  $r_+/r_- = 2$  y (c)  $r_+/r_- = 4$ , y (d) red panal de abejas con  $r_+/r_- = 4$  (los átomos sin color se agregaron como ayuda visual para identificar la periodicidad de la estructura).

saturación y completar la siguiente expresión:

$$\tilde{u}_3 = \begin{cases} -\alpha_3/(1+x), & \text{si } x > ?, \\ -\alpha_3/?, & \text{si } x < ?. \end{cases} \quad (20)$$

En la figura 5 se comparan las energías de cada configuración, en función de  $x$ . Puede verse que por encima de cierto valor  $x_c$  la red cuadrada da una menor energía, mientras que la red panal de abejas se vuelve más favorable por debajo. Para hallar  $x_c$  solo debemos igualar las energías de ambas redes y encontrar la solución. Anticipando que  $x_c < \sqrt{2} - 1$ , tenemos

$$\tilde{u}_3(x_c) = \tilde{u}_4(x_c) \Rightarrow -\alpha_3/(1+x_c) = -\alpha_4/\sqrt{2} \Rightarrow x_c = \sqrt{2} \alpha_3/\alpha_4 - 1 \simeq 0,35. \quad (21)$$

Les dejo algunas ideas para explorar en el simulador (<https://sciencedemos.org.uk/ions.php>):

- verificar que en los casos extremos el sistema cristaliza en las dos estructuras estudiadas
- determinar empíricamente el valor de  $x_c$  ¿qué dificultades aparecen?
- ¿coincide el valor analítico de  $x_c$  con el/los valor/es hallados empíricamente?
- ¿qué diferencias fundamentales hay entre la simulación y el cálculo realizado?

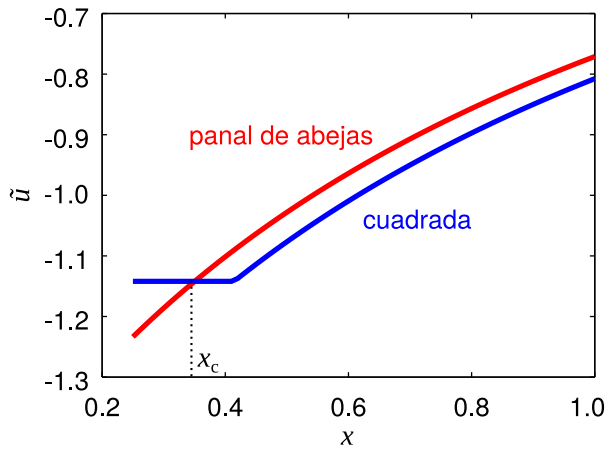


Figura 5: Energía de cohesión por par para cada tipo de red, en función de la relación entre radios  $x$ . El valor  $x_c$  donde se cruzan marca el cambio de estabilidad de una estructura a la otra.