

## Estructura de la Materia 2

Primer Cuatrimestre - 2020

Guía 3 - Parte 1

Hasta ahora vimos cómo describir una red cristalina (guía 1) y cómo determinar la energía de cohesión para los casos en que esta puede escribirse como un potencial de interacción de pares (guía 2). En ambos casos tratamos a las redes como objetos estáticos, que podríamos pensar como su estado *promedio*. En esta guía estudiaremos la dinámica de las redes, es decir, sus vibraciones, partiendo de un enfoque clásico y cuantizando los estados para encontrar sus propiedades termodinámicas. En esta *cuantización* de las vibraciones (que recordarán de FT3 como *fonones*) surgirán representaciones de los estados cuánticos en sistemas periódicos (llamadas *bandas*). Encontraremos que estos estados *viven* en el espacio recíproco y que la definición de las zonas de Brillouin (puramente formal en el contexto de la guía 1) cobrará un nuevo sentido físico y práctico. Familiarizarnos con este formalismo es importante, ya que nos servirán también para estudiar las propiedades electrónicas luego.

**Notación** Dado que en esta guía aparecen muchos subíndices, es fácil perderse en la ensalada de notación. Trataremos de unificar la notación con la utilizada en las clases teóricas:

*Vectores:*

- $\mathbf{r}$  posición instantánea del átomo
- $\mathbf{R}$  posición de equilibrio del átomo
- $\mathbf{u}$  desplazamiento del átomo ( $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ )
- $\mathbf{k}$  vector de onda
- $\mathbf{K}$  vector de la red recíproca
- $\epsilon$  vector complejo de amplitud y fase de la oscilación

*Índices:*

- $i, j, l$  coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ )
- $m, n, p, q$  puntos de la RB ( $1, 2, \dots, N$ )
- $\alpha, \beta, \gamma, \sigma$  elementos de la base ( $1, 2, \dots, P$ )

*Energías:*

- $U$  Energía total del sistema
- $U_{\text{eq}}$  Energía de equilibrio del sistema
- $U_a$  Aproximación armónica de  $U$
- $\phi$  Potencial de interacción de pares

*Otras:*

- $M$  masa del átomo
- $C$  constante de fuerza
- $D$  matriz dinámica
- $\omega$  frecuencia de oscilación

## La aproximación bajo la aproximación de la aproximación

El primer paso para estudiar las propiedades vibracionales de un cristal es hallar sus *modos normales*, que llevarán asociada una relación de dispersión  $\omega(\mathbf{k})$ , donde cada número de onda  $\mathbf{k}$  se corresponde a un modo de vibración de la red. Para esto vamos a considerar que los átomos realizan únicamente pequeños apartamientos  $\mathbf{u}$  con respecto a sus posiciones promedio  $\mathbf{R}$ , de forma de poder aproximar la energía total de la configuración por un *potencial armónico*,

$$\begin{aligned} U(\{\mathbf{r}_{m,\alpha}\}) &= U(\{\mathbf{R}_{m,\alpha} + \mathbf{u}_{m,\alpha}\}) \\ &\simeq U_a(\{\mathbf{u}_{m,\alpha}\}) = U_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{m,n,\alpha,\beta,i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{m,\alpha}^i \partial r_{n,\beta}^j} u_{m,\alpha}^i u_{n,\beta}^j \end{aligned} \quad (1)$$

donde  $U_{\text{eq}} = U(\{\mathbf{R}_{m,\alpha}\})$  es el mínimo de la energía de configuración y los términos que involucran a las derivadas primeras de la energía fueron omitidos, ya que  $\partial U / \partial r_{m,\alpha}^i = 0$  al evaluarlas en  $\mathbf{r}_{m,\alpha} = \mathbf{R}_{m,\alpha}$ . Es importante no perder de vista que esta aproximación es totalmente general y podría aplicarse a cualquier energía de configuración, independientemente de si la unión se da a través de potenciales de pares (Van der Waals, Coulomb) o no (metálicos, covalentes). Los detalles de esta energía serán solo relevantes para determinar los valores de las derivadas segundas, que hacen las veces de constantes elásticas.

Por simplicidad, en los problemas de esta guía **se asume** que la energía total del sistema puede escribirse como una suma de energías de interacción de pares,

$$U(\{\mathbf{r}_{m,\alpha}\}) = \frac{1}{2} \sum_{m,n,\alpha,\beta} \phi_{m,n,\alpha,\beta}(\mathbf{r}_{m,\alpha} - \mathbf{r}_{n,\beta}), \quad (2)$$

con simetría esférica,

$$\phi_{m,n,\alpha,\beta}(\mathbf{r}_{m,\alpha} - \mathbf{r}_{n,\beta}) = \Phi(r_{m,n,\alpha,\beta}), \quad r_{m,n,\alpha,\beta} = |\mathbf{r}_{m,\alpha} - \mathbf{r}_{n,\beta}|. \quad (3)$$

Más aún, esta interacción tiene la forma de un modelo de “masas y resortes”, donde las longitudes naturales son las *distancias* de equilibrio. Así, el potencial de interacción queda expresado como

$$\Phi_{m,n,\alpha,\beta}(r) = \text{cte.} + \frac{C_{m,n,\alpha,\beta}}{2} (r - R_{m,n,\alpha,\beta})^2, \quad (4)$$

donde las  $C_{m,n,\alpha,\beta}$  se denominan *constantes de fuerza* y están limitadas a pares de hasta cierto grado (por ejemplo, solo a primeros vecinos). A pesar de y gracias a esta gran simplificación del problema original podremos llegar a resultados cualitativamente generales, sin perdernos en detalles específicos de cada sistema que complicarían notablemente los cálculos.

Dado que este modelo aparece recurrentemente, vale la pena desarrollar por única vez la aproximación armónica. Tomamos de la teórica el resultado que nos permite expresar  $U_a$  en términos de las derivadas segundas del potencial,

$$\phi_{m,n,\alpha,\beta}^{i,j} = \left. \frac{\partial^2 \phi_{m,n,\alpha,\beta}}{\partial r^i \partial r^j} \right|_{\text{eq}}, \quad (5)$$

como

$$U_a = \frac{1}{2} \sum_{m,\alpha,i} \sum_{n,\beta,j} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{m,q,\alpha,\sigma}^{i,j} \delta_{m,n} \delta_{\alpha,\beta} - \phi_{m,n,\alpha,\beta}^{i,j} \right] u_{m,\alpha}^i u_{n,\beta}^j. \quad (6)$$

Vamos a omitir momentáneamente los índices de los átomos para simplificar la notación y concentrarnos en la forma funcional del potencial, y así evaluar las derivadas segundas

$$\frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r^i \partial r^j} = \frac{\partial^2 \Phi(|\mathbf{r}|)}{\partial r^i \partial r^j} = \frac{\partial}{\partial r^i} \left[ \Phi'(|\mathbf{r}|) \frac{r^j}{|\mathbf{r}|} \right] = \Phi''(|\mathbf{r}|) \frac{r^i}{|\mathbf{r}|} \frac{r^j}{|\mathbf{r}|} + \Phi'(|\mathbf{r}|) \frac{\delta_{i,j}}{|\mathbf{r}|} + \Phi'(|\mathbf{r}|) \frac{r^i r^j}{|\mathbf{r}|^3}, \quad (7)$$

donde

$$\Phi'(r) = C(r - R) \quad \text{y} \quad \Phi''(r) = C. \quad (8)$$

Al evaluar en la posición de equilibrio,  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ , resulta  $\Phi'(r) = 0$  y solo nos queda el término que involucra las derivadas segundas de  $\Phi$ . Introduciendo nuevamente los índices omitidos, obtenemos

$$\phi_{m,n,\alpha,\beta}^{i,j} = C_{m,n,\alpha,\beta} \frac{(R_{m,\alpha}^i - R_{n,\beta}^i)(R_{m,\alpha}^j - R_{n,\beta}^j)}{|\mathbf{R}_{m,\alpha} - \mathbf{R}_{n,\beta}|^2}. \quad (9)$$

Para entender qué representa el factor que multiplica a la constante de fuerza, podemos reescribir la expresión en forma vectorial utilizando  $R_{m,\alpha}^i = \hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{R}_{m,\alpha}$  y  $\hat{\mathbf{R}}_{m,n,\alpha,\beta} = \mathbf{R}_{m,n,\alpha,\beta} / R_{m,n,\alpha,\beta}$ , con lo cual

$$\phi_{m,n,\alpha,\beta}^{i,j} = C_{m,n,\alpha,\beta} (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{m,n,\alpha,\beta})(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{m,n,\alpha,\beta}). \quad (10)$$

Es decir, en los elementos  $\phi_{m,n,\alpha,\beta}^{i,j}$  la constante de fuerza toma un valor efectivo que resulta proporcional al producto de las proyecciones de los versores cartesianos de las coordenadas involucradas sobre la dirección que conecta a los átomos. Como veremos enseguida, este término representa la fuerza en la dirección  $\hat{\mathbf{i}}$  sobre el átomo  $(m, \alpha)$  debida a un desplazamiento en la dirección  $\hat{\mathbf{j}}$  del átomo  $(n, \beta)$ . Así es que (bajo este modelo, en su aproximación armónica) las fuerzas no tienen componentes tangenciales ni los desplazamientos tangenciales afectan la componente radial de la fuerza.

## Ecuaciones de movimiento y matriz dinámica

En lo que resta, partiremos del desarrollo hecho en la teórica cuyo resultado son las ecuaciones de movimiento bajo la aproximación armónica, que podemos escribir en forma general como

$$\begin{aligned} M_\gamma \ddot{u}_{p,\gamma}^l &= - \frac{\partial U_a}{\partial u_{p,\gamma}^l} \\ &= - \sum_{m,\alpha,i} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{m,q,\alpha,\sigma}^{i,l} \delta_{m,p} \delta_{\alpha,\gamma} - \phi_{m,p,\alpha,\gamma}^{i,l} \right] u_{m,\alpha}^i. \end{aligned} \quad (11)$$

Para no perdernos en la notación, pongamos en palabras lo que representa. El miembro izquierdo es el producto de la masa de un átomo que ocupa un sitio  $\gamma$  en la celda  $p$  (la masa no depende de  $p$  porque se asume que las celdas de la RB son idénticas entre sí) por su componente  $l$  aceleración; el miembro derecho es, por lo tanto, una fuerza. Sabemos que bajo la aproximación armónica, estas fuerzas son lineales con respecto a los desplazamientos; por lo tanto, lo que se tiene es una suma de términos, cada uno proporcional al desplazamiento de uno de los  $N \times P$  átomos de la red en sus tres posibles dimensiones (partimos del caso 3D, pero veremos luego ejemplos en menos dimensiones). Las constantes de proporcionalidad no son más que combinaciones de las derivadas segundas del potencial, que se comportan como constantes elásticas. Ahora, para entender el rol de las deltas de Dirac en los elementos de matriz observemos los dos casos que estas discriminan:

- Si  $m \neq p$  o  $\alpha \neq \gamma$ , estamos evaluando los términos de la suma sobre todos los átomos  $(m, \alpha)$  que **no** son el propio átomo  $(p, \sigma)$ , sobre el que evaluamos la fuerza. Aquí las deltas se anulan y cada término individual queda de la forma

$$+ \phi_{m,p,\alpha,\gamma}^{i,l} u_{m,\alpha}^i.$$

Hago explícito el signo porque esto significa que, por ejemplo, si el átomo vecino  $(m, \alpha)$  se mueve hacia la derecha *empujará* al átomo  $(p, \gamma)$  hacia la derecha también, con una fuerza que solo depende de la interacción entre ellos dos.

- Si  $m = p$  y  $\alpha = \gamma$ , estamos evaluando los términos de la suma que involucran desplazamientos **del propio átomo**  $(p, \gamma)$ , sobre el cual evaluamos la fuerza. Aquí las deltas no se anulan y queda una fuerza restitutiva de la forma

$$- \left( \sum_{q, \sigma} \phi_{p, q, \gamma, \sigma}^{i, l} \right) u_{p, \gamma}^i.$$

Utilicé el paréntesis para enfatizar que toda la sumatoria va a resultar en un único coeficiente. Lo que ocurre en este caso es que al moverse el átomo  $(p, \gamma)$ , cambia su interacción **con todos** los demás, por eso la suma sobre  $(q, \sigma)$ . En esta suma debemos tener en cuenta que el término  $q = p$  y  $\sigma = \gamma$  es nulo, ya que el átomo no interactúa con sí mismo.

Dado que buscamos evaluar vibraciones y sabemos que estamos frente a un potencial (aproximado) armónico, buscamos soluciones de la forma

$$u_{p, \gamma}^l = \epsilon_{\gamma}^l e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p - \omega t)}. \quad (12)$$

Es importante prestar atención a que aquí la dependencia espacial está *separada* en dos factores:

- Para todas las celdas, **cada sitio de la base** tiene una amplitud y fase dadas por el coeficiente complejo  $\epsilon_{\gamma}^l$ .
- Para **cada celda**, hay una fase adicional  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p}$  que solo depende del vector de la RB correspondiente a la celda (no importa la base).

Cuando insertamos estas soluciones en la ecuación de movimiento (11), y reescalamos las variables según

$$\tilde{\epsilon}_{\gamma}^l = \sqrt{M_{\gamma}} \epsilon_{\gamma}^l, \quad (13)$$

se llega a un problema de autovalores y autovectores que podemos escribir de forma compacta como

$$\omega^2 \tilde{\epsilon}_{\gamma}^l = \sum_{\alpha, i} D_{\alpha, \gamma}^{i, l}(\mathbf{k}) \tilde{\epsilon}_{\alpha}^i, \quad (14)$$

donde la periodicidad de la RB queda absorbida en la **matriz dinámica** definida como

$$D_{\alpha, \gamma}^{i, l}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}} M_{\gamma}} \left[ \delta_{\alpha, \gamma} \sum_{q, \sigma} \phi_{0, q, \alpha, \sigma}^{i, l} - \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \phi_{m, 0, \alpha, \gamma}^{i, l} \right] \quad (15)$$

Hago una aclaración: en la teórica, la parte entre corchetes ( $\mathcal{D}_{\alpha, \gamma}^{i, l}$ ) está escrita para un valor de  $p$  arbitrario; dado que la matriz resultante es independiente del  $p$  elegido por la periodicidad de la red, particularicé aquí en  $p = 0$  tomando  $\mathbf{R}_{p=0} = \mathbf{0}$ . Ahora solo resta hallar los autovalores  $\omega(\mathbf{k})$ , que nos darán la relación de dispersión, y estudiar los modos resultantes. Veremos esto sobre ejemplos concretos.

## Ejemplo

Vamos a resolver el **ejercicio 6**, que mezcla todos los ingredientes que mencionamos hasta ahora. El enunciado dice (adaptando a la notación utilizada):

- Un cristal bidimensional de celda unidad rectangular ( $b = 2a$ ) tiene dos átomos (A y B, masas  $M_A$  y  $M_B$ ) por celda unidad, ubicados en posiciones  $\mathbf{d}_A = (0, 0)$  y  $\mathbf{d}_B = (b/2, 0)$ . Los átomos interactúan entre sí a través de constantes de fuerza  $C_{AA}$ ,  $C_{BB}$  y  $C_{AB}$ , a primeros vecinos, entre los átomos AA, BB y AB respectivamente, y constantes  $C_4$  entre átomos AB a segundos vecinos. Hallar la matriz dinámica de este problema para vectores de onda  $\mathbf{k}$  en la dirección del lado  $b$ . Hallar y graficar las curvas de dispersión correspondientes en esa dirección. (Ayuda: en esa dirección de  $\mathbf{k}$  se separan los modos longitudinales de los transversales).

Comencemos por dibujar el sistema e identificar todas las interacciones relevantes, como en la Figura 1. Cuando decimos *todas*, nos referimos a todas las que involucren a los átomos *en una celda unidad de referencia*. La red puede pensarse como una red cuadrada de lado  $a$  donde se alternan capas de átomos A y B, de forma que la celda unidad de la red rectangular abarca un par de átomos A-B vecinos.

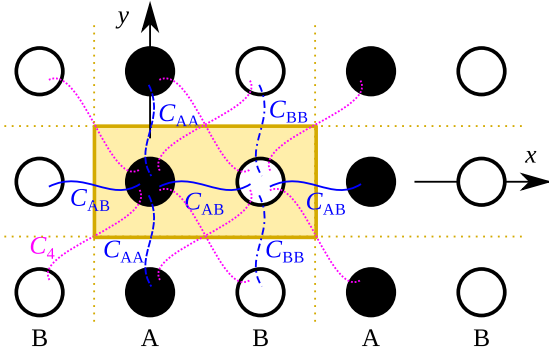


Figura 1: Red rectangular con base AB. Las líneas amarillas demarcan los límites de las celdas unidades, donde cada una contiene un átomo de cada tipo. La celda sombreada es la que elegimos de referencia (celda “cero”,  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$ ). Las líneas azules denotan interacciones a primeros vecinos y las líneas magentas, a segundos.

Como segundo paso, vamos a evaluar los coeficientes  $\phi_{m,0,\alpha,\gamma}^{i,l}$ . Para el sistema que estudiamos (el modelo de resortes) esto implica encontrar los valores efectivos de las constantes de fuerza según las posiciones relativas de los átomos  $\mathbf{r}_{m,0,\alpha,\gamma}$  y el sistema de coordenadas elegido. Por otro lado, es importante recordar que estos coeficientes van acompañados de un factor de fase que depende del vector  $\mathbf{R}_m$  de la RB que describe **las posiciones relativas de las celdas** que contienen a los átomos en correspondientes. Este factor de fase no depende en absoluto de las interacciones y es totalmente general, pero conviene ir registrando el  $\mathbf{R}_m$  correspondiente a cada interacción.

Si bien el grado de vecino no es relevante en términos del formalismo, nos sirve como una forma de organizar y contabilizar las interacciones.

- Cada átomo tiene **dos primeros vecinos de igual tipo**, ubicados en las celdas adyacentes con  $\mathbf{R}_m = (0, \pm a)$ . Para evaluar las constantes de fuerza efectivas, de acuerdo a la elección de los ejes, tenemos que las posiciones relativas (ahora sí de los átomos) son  $\pm a\hat{y}$ . Por lo tanto, solo los coeficientes con  $i = l = y$  serán no nulos, y valen

$$\phi_{m,0,A,A}^{y,y} = C_{AA}, \quad \phi_{m,0,B,B}^{y,y} = C_{BB}. \quad (16)$$

- Cada átomo tiene **dos primeros vecinos de distinto tipo**, uno dentro de la misma celda ( $\mathbf{R}_m = \mathbf{0}$ ) y otro en una celda adyacente. Aquí debemos señalar una diferencia: al

átomo tipo A tiene a su vecino B en la en la celda con  $\mathbf{R}_m = (-2a, 0)$ , mientras que el átomo tipo B tiene a su vecino A en la celda con  $\mathbf{R}_m = (+2a, 0)$ . De forma similar al caso anterior, ahora tenemos que las posiciones relativas de los átomos son  $\pm a\hat{x}$ . Por lo tanto, solo los coeficientes con  $i = l = x$  serán no nulos, y valen

$$\phi_{m,0,A,B}^{x,x} = \phi_{m,0,B,A}^{x,x} = C_{AB}. \quad (17)$$

- Cada átomo tiene **cuatro segundos vecinos de distinto tipo**. A diferencia de los casos anteriores, dado que ahora los vectores de posición relativa de los átomos no son paralelos a ningún eje, las coordenadas  $x$  e  $y$  quedan acopladas. Más aún, el acoplamiento

$$\phi_{m,0,\alpha,\gamma}^{i,l} = C_4 \frac{(R_{m,\alpha}^i - R_{p,\gamma}^i)(R_{m,\alpha}^l - R_{p,\gamma}^l)}{|\mathbf{R}_{m,\alpha} - \mathbf{R}_{p,\gamma}|^2} = C_4 \frac{(\pm a)(\pm a)}{a^2 + a^2} = \pm \frac{C_4}{2} \quad (18)$$

toma dos valores distintos. Para los elementos con  $i = l$ , dado que el numerador queda  $(R_{m,\alpha}^i - R_{p,\gamma}^i)^2$ , sabemos que corresponderá el signo positivo. Para ver cuál signo corresponde a cada caso de los elementos cruzados, vamos a enumerarlos ayudándonos con la figura 2.

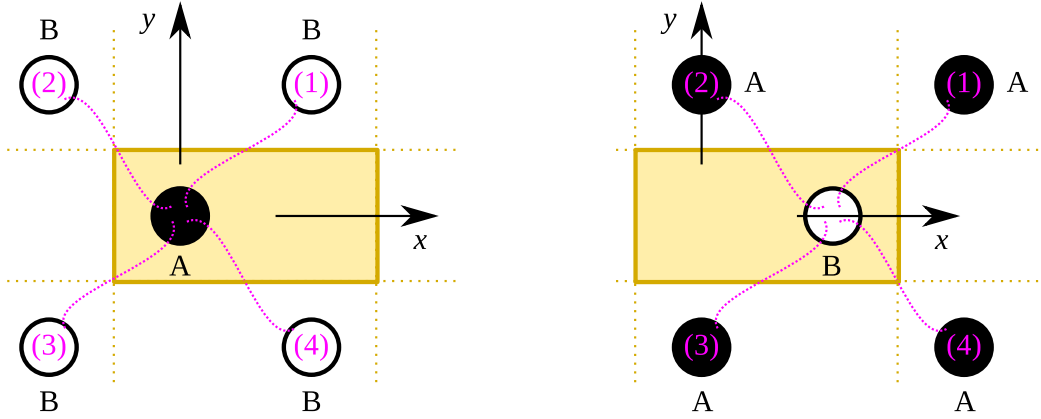


Figura 2: Desglose de las interacciones segundos vecinos.

A tiene por segundos vecinos a los átomos B

1. en la celda  $\mathbf{R}_m = (0, +a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,B,A} = (+a, +a)$ . Ambas componentes de la posición relativa son positivas, entonces  $\phi_{m,0,B,A}^{x,y} = \phi_{m,0,B,A}^{y,x} = +\frac{C_4}{2}$ .
2. en la celda  $\mathbf{R}_m = (-2a, +a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,B,A} = (-a, +a)$ . Las componentes de la posición relativa tienen signos opuestos, entonces  $\phi_{m,0,B,A}^{x,y} = \phi_{m,0,B,A}^{y,x} = -\frac{C_4}{2}$ .
3. en la celda  $\mathbf{R}_m = (-2a, -a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,B,A} = (-a, -a)$ . Ambas componentes de la posición relativa son negativas, entonces  $\phi_{m,0,B,A}^{x,y} = \phi_{m,0,B,A}^{y,x} = +\frac{C_4}{2}$ .
4. en la celda  $\mathbf{R}_m = (0, -a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,B,A} = (+a, -a)$ . Las componentes de la posición relativa tienen signos opuestos, entonces  $\phi_{m,0,B,A}^{x,y} = \phi_{m,0,B,A}^{y,x} = -\frac{C_4}{2}$ .

B tiene por segundos vecinos a los átomos A

1. en la celda  $\mathbf{R}_m = (+2a, +a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,A,B} = (+a, +a)$ . Ambas componentes de la posición relativa son positivas, entonces  $\phi_{m,0,A,B}^{x,y} = \phi_{m,0,A,B}^{y,x} = +\frac{C_4}{2}$ .
2. en la celda  $\mathbf{R}_m = (0, +a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,A,B} = (-a, +a)$ . Las componentes de la posición relativa tienen signos opuestos, entonces  $\phi_{m,0,A,B}^{x,y} = \phi_{m,0,A,B}^{y,x} = -\frac{C_4}{2}$ .

3. en la celda  $\mathbf{R}_m = (0, -a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,A,B} = (-a, -a)$ . Ambas componentes de la posición relativa son negativas, entonces  $\phi_{m,0,A,B}^{x,y} = \phi_{m,0,A,B}^{y,x} = +\frac{C_4}{2}$ .
4. en la celda  $\mathbf{R}_m = (2a, -a)$ , con  $\mathbf{r}_{m,0,A,B} = (+a, -a)$ . Las componentes de la posición relativa tienen signos opuestos, entonces  $\phi_{m,0,A,B}^{x,y} = \phi_{m,0,A,B}^{y,x} = -\frac{C_4}{2}$ .

Habiendo identificado todas las interacciones relevantes, el siguiente paso es condensar toda esta información en la matriz dinámica,  $D_{\alpha,\gamma}^{i,l}(\mathbf{k})$ . Por ser un sistema con una base de dos átomos, en dos dimensiones, esta matriz tendrá  $2 \times 2$  bloques (AA, AB, BA, BB) de  $2 \times 2$  elementos ( $xx$ ,  $xy$ ,  $yx$ ,  $yy$ ). Esta partición por bloques es, a priori, arbitraria, pero resulta práctica para no perdernos. Antes de continuar, una **advertencia**: el ejercicio pide hallar la relación de dispersión para  $\mathbf{k} = k\hat{x}$ . Por completitud, vamos a trabajar con un  $\mathbf{k}$  arbitrario hasta donde sea posible, pero para cumplir la consigna podría usarse  $k_y = 0$  y evitar arrastrar términos que luego se anularán.

Para el **bloque AA**, particularizamos la ecuación (15) y nos queda

$$D_{A,A}^{i,l}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M_A} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{0,q,A,\sigma}^{i,l} - \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \phi_{m,0,A,A}^{i,l} \right]. \quad (19)$$

Por la simetría de las interacciones,  $\phi_{0,q,A,\sigma}^{i,l} = \phi_{q,0,\sigma,A}^{i,l}$ . Entonces podemos reagrupar las sumas como

$$\sum_{q,\sigma} \phi_{0,q,A,\sigma}^{i,l} - \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \phi_{m,0,A,A}^{i,l} = \sum_q \phi_{q,0,B,A}^{i,l} + \sum_m (1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}) \phi_{m,0,A,A}^{i,l}, \quad (20)$$

La primera suma tiene seis términos, correspondientes a los dos primeros y cuatro segundos vecinos tipo B de A, que representados en forma matricial son

$$\begin{aligned} \sum_q \phi_{q,0,B,A}^{(i,l)} &= 2 \underbrace{\begin{pmatrix} C_{AB} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}}_{1\text{ros vec.}} + 2 \underbrace{\begin{pmatrix} C_4/2 & C_4/2 \\ C_4/2 & C_4/2 \end{pmatrix}}_{2\text{dos vec.}} + 2 \begin{pmatrix} C_4/2 & -C_4/2 \\ -C_4/2 & C_4/2 \end{pmatrix} \\ &= 2 \begin{pmatrix} C_{AB} + C_4 & 0 \\ 0 & C_4 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (21)$$

En la segunda suma solo aparecen los primeros vecinos de igual tipo,

$$\begin{aligned} \sum_m (1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}) \phi_{m,0,A,A}^{(i,l)} &= (1 - e^{i\mathbf{k}\cdot a\hat{y}}) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & C_{AA} \end{pmatrix} + (1 - e^{i\mathbf{k}\cdot(-a)\hat{y}}) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & C_{AA} \end{pmatrix} \\ &= 2[1 - \cos(k_y a)] \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & C_{AA} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (22)$$

Juntando todas las partes,

$$D_{A,A}^{(i,l)}(\mathbf{k}) = \frac{2}{M_A} \begin{pmatrix} C_{AB} + C_4 & 0 \\ 0 & C_4 + [1 - \cos(k_y a)]C_{AA} \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Análogamente, el mismo procedimiento nos daría que el **bloque BB** es

$$D_{B,B}^{(i,l)}(\mathbf{k}) = \frac{2}{M_B} \begin{pmatrix} C_{AB} + C_4 & 0 \\ 0 & C_4 + [1 - \cos(k_y a)]C_{BB} \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Ahora, al evaluar los bloques restantes tenemos  $\delta_{A,B} = 0$ , por lo que solo queda una suma en la expresión de la matriz dinámica,

$$D_{A,B}^{i,l}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\sqrt{M_A M_B}} \left[ \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \phi_{m,0,A,B}^{i,l} \right]. \quad (25)$$

Nuevamente, podemos agrupar esta suma por tipos de vecinos,

$$\begin{aligned}
\sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \phi_{m,0,A,B}^{(i,l)} &= \underbrace{(e^{i\mathbf{k}\cdot(-2a)\hat{\mathbf{x}}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}})}_{\text{1ros vec.}} \begin{pmatrix} C_{AB} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \\
&\quad \underbrace{(e^{i\mathbf{k}\cdot a\hat{\mathbf{y}}} + e^{i\mathbf{k}\cdot[(-2a)\hat{\mathbf{x}}+(-a)\hat{\mathbf{y}}]})}_{\text{2dos vec. (1) y (3)}} \begin{pmatrix} C_4/2 & C_4/2 \\ C_4/2 & C_4/2 \end{pmatrix} + \\
&\quad \underbrace{(e^{i\mathbf{k}\cdot(-a)\hat{\mathbf{y}}} + e^{i\mathbf{k}\cdot[(-2a)\hat{\mathbf{x}}+a\hat{\mathbf{y}}]})}_{\text{2dos vec. (2) y (4)}} \begin{pmatrix} C_4/2 & -C_4/2 \\ -C_4/2 & C_4/2 \end{pmatrix} \quad (26) \\
&= 2e^{-ik_x a} \cos(k_x a) \begin{pmatrix} C_{AB} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \\
&\quad 2e^{-ik_x a} \cos[a(k_x + k_y)] \begin{pmatrix} C_4/2 & C_4/2 \\ C_4/2 & C_4/2 \end{pmatrix} + \\
&\quad 2e^{-ik_x a} \cos[a(k_x - k_y)] \begin{pmatrix} C_4/2 & -C_4/2 \\ -C_4/2 & C_4/2 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Por lo tanto, obtenemos para el **bloque AB**

$$D_{A,B}^{(i,l)}(\mathbf{k}) = -\frac{2e^{-ik_x a}}{\sqrt{M_A M_B}} \begin{pmatrix} C_{AB} \cos(k_x a) + C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] + \cos[a(k_x-k_y)]}{2} & C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] - \cos[a(k_x-k_y)]}{2} \\ C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] - \cos[a(k_x-k_y)]}{2} & C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] + \cos[a(k_x-k_y)]}{2} \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Repetiendo para el **bloque BA**, solo se modifica el factor de fase, con lo cual

$$D_{B,A}^{(i,l)}(\mathbf{k}) = -\frac{2e^{ik_x a}}{\sqrt{M_A M_B}} \begin{pmatrix} C_{AB} \cos(k_x a) + C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] + \cos[a(k_x-k_y)]}{2} & C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] - \cos[a(k_x-k_y)]}{2} \\ C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] - \cos[a(k_x-k_y)]}{2} & C_4 \frac{\cos[a(k_x+k_y)] + \cos[a(k_x-k_y)]}{2} \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Si quisiéramos hallar la relación de dispersión en forma general, tendríamos ahora que diagonalizar la matriz  $D$  completa, hallando las cuatro raíces de  $0 = \det[\omega(\mathbf{k})\mathbb{I} - D(\mathbf{k})]$ . Esto puede hacerse de forma relativamente sencilla (¡en una computadora!), teniendo los valores numéricos de las constantes. En este punto, volveremos a centrarnos en lo que pide el ejercicio y particularizar el resultado hasta aquí obtenido para  $k_y = 0$ . Haciendo esto, la matriz dinámica se simplifica a

$$\begin{aligned}
D(k_x) &= \begin{pmatrix} D_{A,A}^{(i,l)}(k_x) & D_{A,B}^{(i,l)}(k_x) \\ D_{B,A}^{(i,l)}(k_x) & D_{B,B}^{(i,l)}(k_x) \end{pmatrix} \\
&= 2 \begin{pmatrix} \frac{C_{AB}+C_4}{M_A} & 0 & -e^{-ik_x a} \frac{(C_{AB}+C_4) \cos(k_x a)}{\sqrt{M_A M_B}} & 0 \\ 0 & C_4/M_A & 0 & -e^{-ik_x a} \frac{C_4 \cos(k_x a)}{\sqrt{M_A M_B}} \\ -e^{ik_x a} \frac{(C_{AB}+C_4) \cos(k_x a)}{\sqrt{M_A M_B}} & 0 & \frac{C_{AB}+C_4}{M_B} & 0 \\ 0 & -e^{ik_x a} \frac{C_4 \cos(k_x a)}{\sqrt{M_A M_B}} & 0 & C_4/M_B \end{pmatrix}. \quad (29)
\end{aligned}$$

Si prestamos atención a las posiciones de los ceros, vemos que todos los elementos que acoplan las direcciones  $x$  y  $y$  son nulos. Esto implica que tendremos dos modos que involucran desplazamientos puramente en la dirección  $x$  (longitudinales, ya que el vector de onda también está



en esa dirección) y dos modos con desplazamientos puramente en la dirección  $y$  (transversales), que quedan desacoplados. Por lo tanto, podríamos reordenar las filas y columnas de forma de escribir la matriz dinámica como una matriz diagonal por bloques,

$$D(k_x) = \begin{pmatrix} D_{(\alpha,\beta)}^{x,x}(k_x) & 0 \\ 0 & D_{(\alpha,\beta)}^{yy}(k_x) \end{pmatrix}, \quad (30)$$

y diagonalizar cada bloque

$$D_{(\alpha,\beta)}^{x,x}(k_x) = 2 \underbrace{\frac{C_{AB} + C_4}{\sqrt{M_A M_B}}}_{\omega_0^{xx}} \begin{pmatrix} \sqrt{M_B/M_A} & -e^{-ik_x a} \cos(k_x a) \\ -e^{ik_x a} \cos(k_x a) & \sqrt{M_A/M_B} \end{pmatrix}, \quad (31)$$

$$D_{(\alpha,\beta)}^{yy}(k_x) = 2 \underbrace{\frac{C_4}{\sqrt{M_A M_B}}}_{\omega_0^{yy}} \begin{pmatrix} \sqrt{M_B/M_A} & -e^{-ik_x a} \cos(k_x a) \\ -e^{ik_x a} \cos(k_x a) & \sqrt{M_A/M_B} \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Para ambos, el problema de autovalores puede reescribirse en términos de  $\xi = \sqrt{M_B/M_A}$  y  $\tilde{\omega} = \omega/\omega_0$  de la forma

$$\begin{aligned} 0 = \det \begin{pmatrix} \xi - \tilde{\omega}^2 & -e^{-ik_x a} \cos(k_x a) \\ -e^{ik_x a} \cos(k_x a) & \xi^{-1} - \tilde{\omega}^2 \end{pmatrix} &= (\xi - \tilde{\omega}^2)(\xi^{-1} - \tilde{\omega}^2) - \cos^2(k_x a) \\ &= \tilde{\omega}^4 - \tilde{\omega}^2 \frac{\xi^2 + 1}{\xi} + \underbrace{1 - \cos^2(k_x a)}_{\sin^2(k_x a)} \end{aligned} \quad (33)$$

cuyas soluciones son

$$\tilde{\omega}_{\pm}^2(k_x) = \frac{\xi^2 + 1}{2\xi} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \left( \frac{2\xi \sin(k_x a)}{\xi^2 + 1} \right)^2} \right]. \quad (34)$$

La solución con el signo negativo en la raíz  $\tilde{\omega}_-(0) = 0$  y, por lo tanto, corresponde a una rama acústica. La otra solución,  $\tilde{\omega}_+$ , corresponde a una rama óptica. Contando ambas ramas, para ambos modos (transversal y longitudinal) tenemos las cuatro ramas esperadas por ser un problema en dos dimensiones y con base de dos átomos.

Para graficar la relación de dispersión debemos tener en cuenta que estos modos *viven* en la primera zona de Brillouin, es decir, dentro de la celda unidad de la red recíproca tal que  $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k} - \mathbf{K}|$  para todo  $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ . Para la celda unidad rectangular, los vectores de la red recíproca son

$$\mathbf{K}_{hl} = h \frac{2\pi}{b} \hat{\mathbf{x}} + l \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{y}}. \quad (35)$$

Por lo tanto, la primera zona de Brillouin es comprende a los vectores  $\mathbf{k}$  tales que  $|k_x| < \frac{\pi}{b} = \frac{\pi}{2a}$  y  $|k_y| < \frac{\pi}{a}$  (figura 3).

La relación de dispersión para cada rama se muestra en la figura 4. Se observa que las dos ramas acústicas son aproximadamente lineales cerca de  $k_x = 0$ , siendo la rama transversal más “blanda”, ya que en este modo solo actúan las interacciones a segundos vecinos, mientras que en el modo longitudinal interviene además la constante  $C_{AB}$ . La misma diferencia se ve en los modos ópticos.

**Propuesta** En el límite  $\xi = 1$  ( $M_A = M_B$ ) las ramas ópticas y acústicas se tocan en el borde de la zona de Brillouin. Pueden verificar que este resultado se corresponde con el de un sistema monoatómico, en el que la zona de Brillouin se “dobla hacia adentro” al tomar  $b = 2a$ .

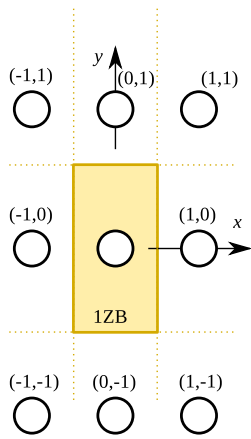


Figura 3: Primera zona de Brillouin de la red rectangular con  $b = 2a$ .

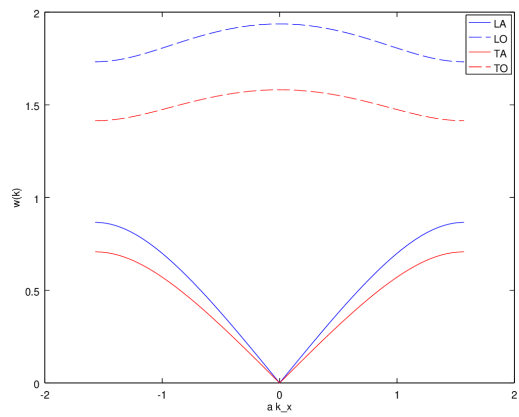


Figura 4: Relación de dispersión  $\omega(\mathbf{k})$  para  $\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}}$ . Las curvas corresponden a  $\omega_0^{xx} = 1,22$ ,  $\omega_0^{yy} = 1$  y  $\xi = 2$ .