

## DINAMICA DE REDES EN DOS DIMENSIONES: RED TIPO GRAFITO

**J. A. Rodríguez**

Depto. de Física, Universidad Nacional de Colombia  
Santafé de Bogotá, Colombia

**R. París y C. Lombana**

Depto. de Física, Universidad Distrital F. José de Caldas  
Santafé de Bogotá, Colombia

**L. Quiroga**

Depto. de Física, Universidad de los Andes  
Santafé de Bogotá, Colombia

### ABSTRACT

The basic vibrational properties of a hexagonal lattice (graphite-type) were found from the dynamic matrix which has all the system symmetries. Within the harmonic approximation and taking only first-neighbor interactions, only two independent parameters were determined: one of them describes the central forces effects; other one the non-central forces. The dispersion relations obtained analytically, are presented in three-dimensional plots for the first Brillouin-zone and along lines of high symmetry. From a pedagogical point of view, we have developed a realistic example (non-trivial) for the phonon study in an introductory course.

### RESUMEN

Se determinaron las propiedades básicas de las vibraciones reticulares en una red hexagonal (tipo grafito) a partir de la matriz dinámica que exhibe plenamente las simetrías del sistema. En la aproximación armónica y considerando interacciones hasta primeros vecinos, se obtuvieron dos parámetros independientes: uno describe efectos de fuerzas centrales y el otro efectos de fuerzas no centrales. Las relaciones de dispersión, obtenidas analíticamente, se muestran en diagramas tridimensionales para la primera zona de Brillouin, y a lo largo de líneas de alta simetría. Pedagógicamente se aporta un caso realista y no trivial para el estudio de fonones a nivel introductorio.

### 1. INTRODUCCION

Este artículo muestra cómo en un primer curso de Estado Sólido, es posible calcular propiedades vibracionales en un sistema hexagonal bidimensional. Este es un sistema físico no trivial que tiene la ventaja de poseer solución analítica y además permite el uso práctico, real y elegante de argumentos de simetrías, usualmente ausentes en dichos cursos.

Adicionalmente, se evidencia que los modelos tales como las

vibraciones reticulares armónicas de las redes de Bravais pueden tener una realización práctica y objetiva. Por ejemplo, la red escogida corresponde al grafito que ha sido estudiado en los últimos años, especialmente por sus propiedades de superficie, que presenta interés para la química del carbón y del petróleo. Por la gran separación entre planos en el material tridimensional se han intercalado átomos o moléculas que modifican extraordinariamente sus propiedades. Por ejemplo, la conductividad eléctrica varía, desde un comportamiento semimetálico hasta uno comparable al de los metales nobles [1] con la inclusión de elementos alcalinos, ; o en otro casos, puede llegar a ser superconductor. Sus propiedades tanto electrónicas como vibracionales en el material en bloque han sido calculadas por diferentes autores [1,2,3]. Los resultados del presente trabajo coinciden con los de Albinet [2] quien realizó cálculos tridimensionales.

## 2. TEORIA

En una primera aproximación es conveniente tratar la dinámica vibracional de cristales perfectos. Se sabe que excitaciones localizadas producen vibraciones del sistema de iones como un todo; por ejemplo, el calor suministrado se distribuye en todo el cristal por medio de las vibraciones de los iones; esto permite el uso de coordenadas de modos normales. Desde este punto de vista, los fonones son cuantos de las vibraciones de red. Los electrones se reemplazan por una distribución uniforme de carga negativa, para la primera aproximación. Las propiedades vibracionales básicas de los cristales perfectos quedan determinadas con las relaciones de dispersión y las densidades de estados. Para obtener el espectro o relación de dispersión se comienza con la ecuación:

$$\left(M \frac{d^2}{dt^2} + \Phi\right) |\vec{u}\rangle = 0 \quad (1)$$

donde  $M$  y  $\Phi$  son las matrices de masas y de constantes de fuerzas, respectivamente. La notación no es la comúnmente empleada en la mecánica clásica, pero pedagógicamente, es conveniente usarla porque será útil en la mecánica cuántica.  $|\vec{u}\rangle$  es el desplazamiento clásico usado en el oscilador armónico. La proyección de  $|\vec{u}\rangle$  sobre un vector de la base  $\{|n, b, i\rangle\}$  se obtiene con el producto:

$$\langle n, b, i, | \vec{u} \rangle$$

que es la componente de  $|\vec{u}\rangle$  a lo largo de  $i$  ( $i = x, y, z$ ) del  $b$ -ésimo átomo en la celda unitaria en la posición  $R_n$ . Los elementos matriciales de la masa no dependen de  $i$  y son:

$$\langle n, b, i | M | n', b', i' \rangle = \delta_{nn'} \delta_{bb'} M_b \quad (3)$$

Los elementos matriciales de constantes de fuerza están

relacionados entre sí por simetrías. La simetría más obvia es:

$$\langle n, b, i | \phi | n', b', i' \rangle = \langle n', b', i' | \phi | n, b, i \rangle \quad (4)$$

Considerando un desplazamiento infinitesimal del cristal como un todo, se encuentra la siguiente relación importante [4]:

$$\sum_{n'b'} \langle n, b, i | \phi | n', b', i' \rangle = 0 \quad (5)$$

como consecuencia de la invarianza translacional y expresa que no hay deformaciones en los "resortes" que unen pares de átomos cuando todos se someten al mismo desplazamiento. De ello se deduce:

$$\langle n, b, i, | \phi | n, b, i' \rangle = - \sum_{n'b'} \langle n, b, i | \phi | n', b', i' \rangle \quad (6)$$

regla que nos da las constantes de "autofuerza" o de "on-site", que están relacionadas con todas las constantes de fuerza del sólido. Este elemento contrasta con el de "autoenergía" o del "on-site" en los hamiltonianos electrónicos. Para la solución de la ecuación (1) se propone:

$$\vec{u}_{nb} = M_b^{-\frac{1}{2}} \vec{u}_{\vec{k}b} e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{v}_b) - \omega t]} \quad (7)$$

$$\langle n, b, i | \vec{u} \rangle = M_b^{-\frac{1}{2}} \langle \vec{k}, b, i | \vec{u} \rangle e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{v}_b) - \omega t]}$$

reemplazando en (1) y simplificando se obtiene:

$$\sum_{i'b'} [w^2 \delta_{ii'} \delta_{bb'} - \langle \vec{k}, b, i | D | \vec{k}, b', i' \rangle] \langle \vec{k}, b', i' | \vec{u} \rangle = 0 \quad (8)$$

donde D es la matriz dinámica y  $\langle \vec{k}, b, i | D | \vec{k}, b', i' \rangle$  son sus elementos en la base de Bloch  $|\vec{k}, b, i\rangle$ . La relación de dispersión de los fonones se calcula con cualquiera de las ecuaciones seculares (8). Los estados propios son combinaciones lineales:

$$|\vec{k}, s\rangle = \sum_{bi} \langle \vec{k}, b, i | \vec{k}, s \rangle |\vec{k}, b, i\rangle \quad (9)$$

Por tanto, el problema se reduce a hallar un modelo apropiado para la matriz (puede ser de ión rígido, el model "shell", el "bond-charge" o sus modificaciones, o potencial de Lennard-Jones etc); éste se escoge según el enlace entre átomos. 0

bien, los elementos matriciales pueden ajustarse a valores experimentales.

### 3. LAS SIMETRÍAS Y LA MATRIZ DINÁMICA

Para el cálculo de la matriz dinámica, primero se deben enumerar las simetrías que se presentan. La red de Bravais

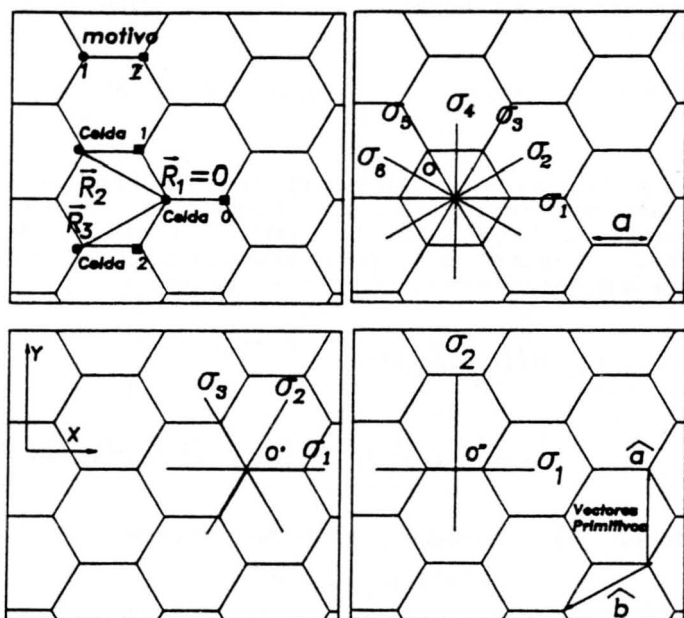


Figura 1. Red Hexagonal. Se muestran las simetrías y el motivo cristalino.

es hexagonal y tiene dos átomos por celda unitaria. En la figura 1 se ve el diagrama de la red. Los dos átomos de carbono, idénticos entre sí, que forman el motivo se han distinguido con un círculo y con un cuadrado y se denominan 1 y 2. La misma figura muestra las simetrías puntuales:

1. En el punto O se tiene el grupo puntual  $C_{6v}$

$$C_{6v} = \{ E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3\sigma_v, 3\sigma_d \} \quad (10)$$

2. En el punto O' se tiene el grupo  $C_{3v}$

$$C_{3v} = \{ E, 2C_3, 3\sigma_v \} \quad (11)$$

3. En el punto  $O''$  se tiene el grupo  $C_{2v}$

$$C_{2v} = \{ E, C_2, \sigma_v(x), \sigma_v(y) \} \quad (12)$$

La matriz se organiza según la base:  $\{ |1x\rangle, |1y\rangle, |2x\rangle, |2y\rangle \}$ . Cada elemento  $D_{ij}(k)$  está identificado por el tipo de átomo (1 ó 2) y la dirección de la vibración  $(x, y)$ . A continuación se dan algunas de las consecuencias que tienen las simetrías sobre los parámetros que intervienen en los elementos matriciales. Usando el plano  $\sigma$  que contiene al eje  $x$ , se concluye:

$$\langle 01x | V | \vec{R}_2 2x \rangle = \langle 01x | V | \vec{R}_3 2x \rangle \quad (13)$$

y

$$\langle 01x | V | 02y \rangle = 0 \quad (14)$$

porque lo envía en el negativo de sí mismo. Así mismo:

$$\langle 01x | V | \vec{R}_2 2y \rangle = -\langle 01x | V | \vec{R}_3 2y \rangle \quad (15)$$

El  $\sigma$  vertical permite el intercambio entre átomos 1 y 2. Los argumentos de simetría reducen los parámetros a solo dos independientes. Las relaciones de simetría encontradas son:

$$\begin{aligned} \langle 01x | V | \vec{R}_2 2x \rangle &= \langle 01x | V | \vec{R}_3 2x \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \langle 01x | V | 02x \rangle + \frac{3}{4} \langle 01y | V | 02y \rangle \\ \langle 01x | V | \vec{R}_2 2y \rangle &= -\langle 01x | V | \vec{R}_3 2y \rangle = \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{4} \langle 01x | V | 02x \rangle + \frac{\sqrt{3}}{4} \langle 01y | V | 02y \rangle \\ \langle 01y | V | \vec{R}_2 2y \rangle &= \langle 01y | V | \vec{R}_3 2y \rangle = \\ &= \frac{3}{4} \langle 01x | V | 02x \rangle + \frac{1}{4} \langle 01y | V | 02y \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

El significado geométrico (como las direcciones de vibración etc.) se aprecia en la figura 2. Las relaciones (16) se obtienen usando las simetrías puntuales, como por ejemplo:

$$\begin{aligned} L_3 &= \langle 01x | V | \vec{R}_2 2y \rangle = \\ &= \langle 01x | \hat{C}_{30'}^{-1} V \hat{C}_{30'} | R_2 2y \rangle \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} L_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} L_5 \end{aligned} \quad (17)$$

Por último, con  $L_1 = 194 \times 10^3 \text{ din/cm} = \alpha$  y  $L_4 = 913 \times 10^3 \text{ din/cm} = \beta$  como

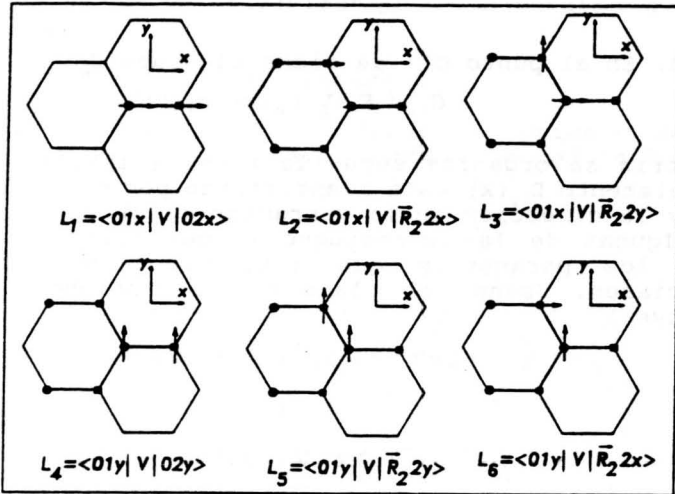


Figura 2. Significado geométrico de los parámetros.

parámetros independientes ( $\alpha$  debido a fuerzas centrales y  $\beta$  a no centrales) se obtienen las relaciones (16). La matriz dinámica es:

$$M^*D(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \frac{3}{2}(\alpha + \beta) & 0 & a & b \\ 0 & \frac{3}{2}(\alpha + \beta) & b & c \\ a^* & b^* & \frac{3}{2}(\alpha + \beta) & 0 \\ b^* & c^* & 0 & \frac{3}{2}(\alpha + \beta) \end{bmatrix} \quad (18)$$

donde:

$$\begin{aligned} a &= -\alpha - \frac{\alpha + 3\beta}{2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right) e^{-\frac{i3a}{2}k_x} \\ b &= -i\frac{\sqrt{3}}{2}(\beta - \alpha) \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right) e^{-\frac{i3a}{2}k_x} \\ c &= -\beta - \frac{\beta + 3\alpha}{2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right) e^{-\frac{i3a}{2}k_x} \end{aligned} \quad (19)$$

#### 4. RESULTADOS

Los valores propios son:

$$\begin{aligned}
 Mw_1^2(\vec{k}) &= d - w_0^2(\vec{k}) \sqrt{1 + \sqrt{1 - \gamma(\vec{k})^2}} \\
 Mw_2^2(\vec{k}) &= d - w_0^2(\vec{k}) \sqrt{1 - \sqrt{1 - \gamma(\vec{k})^2}} \\
 Mw_3^2(\vec{k}) &= d + w_0^2(\vec{k}) \sqrt{1 - \sqrt{1 - \gamma(\vec{k})^2}} \\
 Mw_4^2(\vec{k}) &= d + w_0^2(\vec{k}) \sqrt{1 + \sqrt{1 - \gamma(\vec{k})^2}}
 \end{aligned} \tag{20}$$

siendo:

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{3}{2} (\alpha + \beta) \\
 w_0^2(\vec{k}) &= \sqrt{\frac{|a|^2 + 2|b|^2 + |c|^2}{2}} \\
 \gamma^2(\vec{k}) &= \frac{|b|^2 - |a|^2}{w_0^4(\vec{k})}
 \end{aligned} \tag{21}$$

En la figura 3 se ve el diagrama tridimensional de estos valores propios ( $w$ ), con:

$L_1 = 194 \times 10^3$  din/cm =  $\alpha$  y  $L_2 = 913 \times 10^3$  din/cm =  $\beta$

que son los parámetros para el grafito [2]. En el eje vertical (o eje  $z$ ) se dibujan las frecuencias de los modos normales y en el plano, se tienen las dos direcciones  $k_x$  y  $k_y$ . Los diagramas superiores son los dos modos ópticos, y los inferiores son los dos modos acústicos. Se observa que, en general, el valor de las  $w$  ópticas es superior a los valores acústicos.

Estos diagramas muestran las frecuencias en toda la primera zona de Brillouin (y un poco más allá), aunque por efectos de la simetría solo bastaría mostrar el gráfico en la zona reducida de la primera zona de Brillouin. Se prefiere de esta forma para mejor visualización y claridad sobre de la solución. En la figura 4 se muestra la primera zona de Brillouin para la red hexagonal.

La matriz dinámica es fácilmente diagonalizable en los puntos de alta simetría como el  $\Gamma$ , el F y el K. De aquí se concluye que existen 2 valores diferentes de  $w$ , con degeneración de orden 2 cada uno, para el punto  $\Gamma$ ; en el punto K existen tres valores diferentes de  $w$  y en F existen cuatro valores diferentes de  $w$ .

Cuando se realizan los gráficos de  $w$  a lo largo de los caminos K- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -F y F-K, se obtienen los cortes bidimensionales de la figura 3. En la figura 5 se muestran esos cortes.

De estos cortes se distinguen fácilmente las ramas acústicas y ópticas; también pueden deducirse resultados cuantitativos de manera más sencilla que en los diagramas tridimensionales. Por ejemplo, se puede calcular la rapidez del sonido para las dos ramas en las direcciones  $\Gamma$ -F y  $\Gamma$ -K de la primera zona de

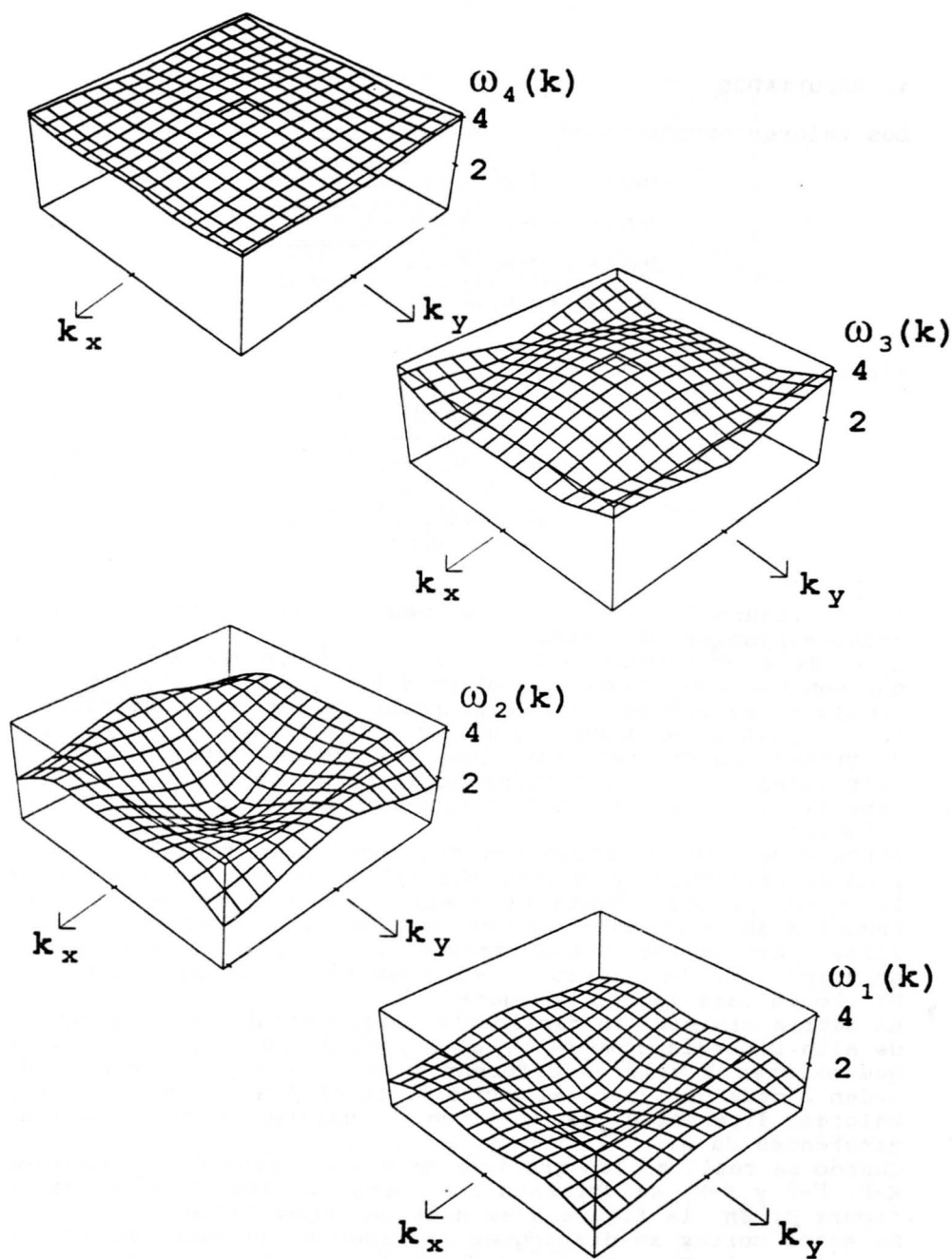


Figura 3. Diagramas tridimensionales de las relaciones de dispersión. La base de los gráficos es el cuadrado circunscrito a la primera zona de Brillouin. La escala vertical está en unidades de  $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .



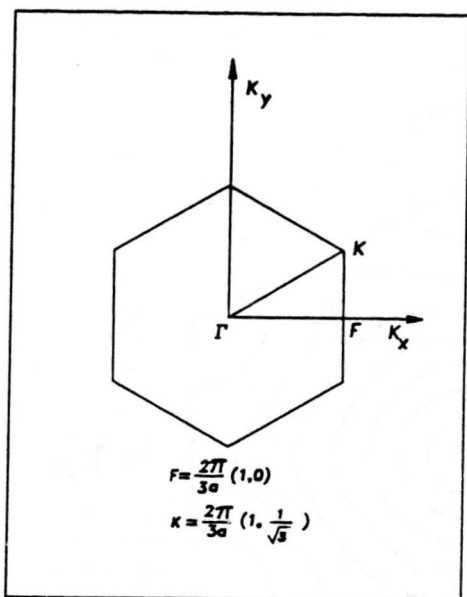


Figura 4. 1ª zona de Brillouin de la red hexagonal bidimensional. LE triángulo  $\Gamma KF$  es la Zona Reducida.

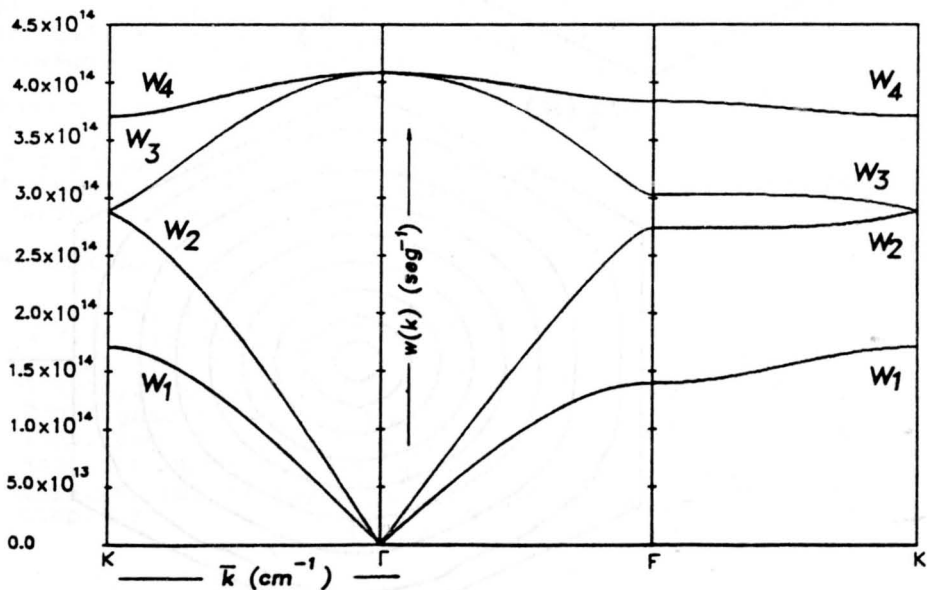


Figura 5. Cortes en direcciones de alta simetría de las relaciones de dispersión tridimensionales de la figura 3.

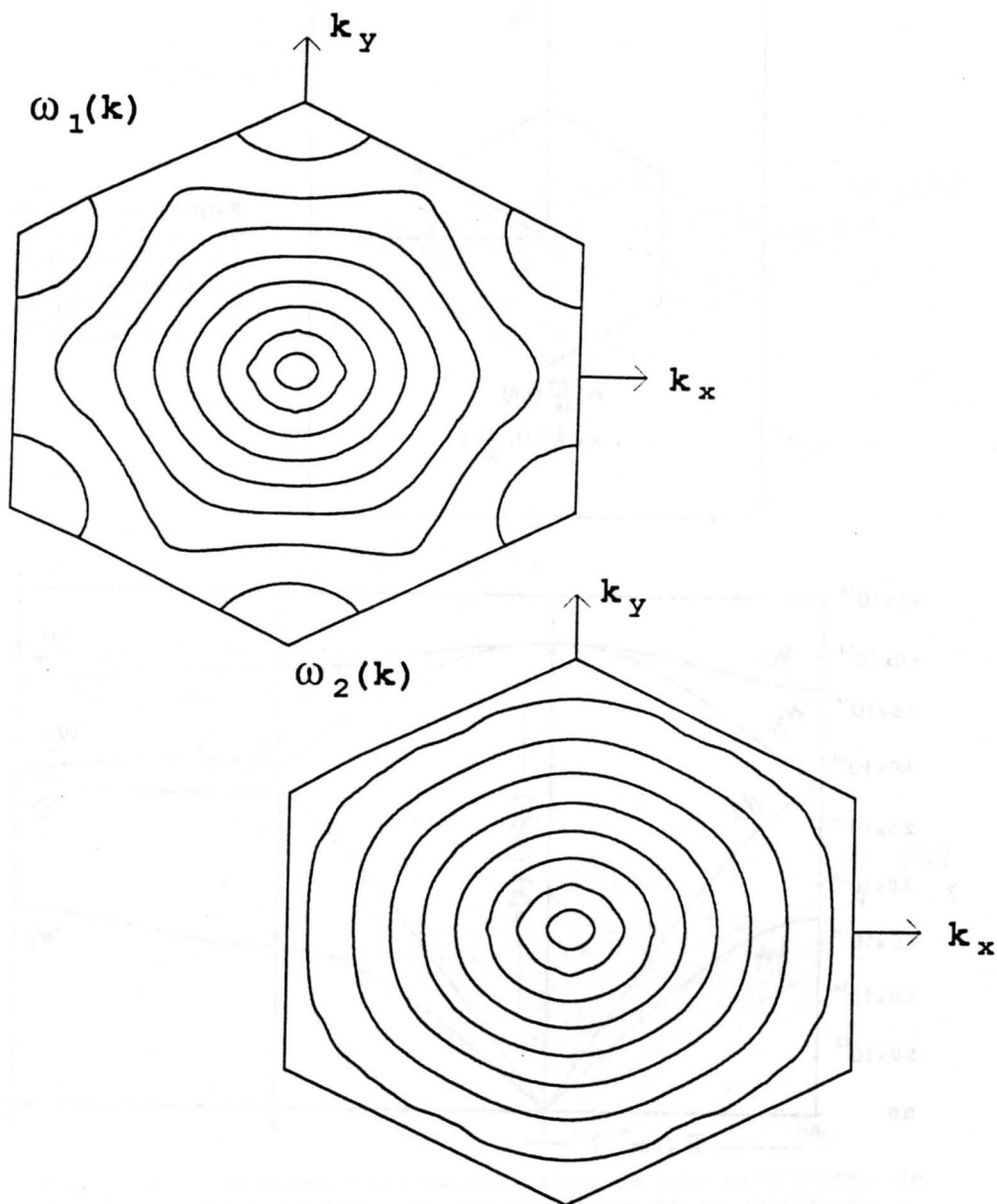


Figura 6. Curvas de nivel en el plano  $k$  para las relaciones de dispersión.

de Brillouin. Se puede observar que la rama óptica inferior se une con la rama acústica superior en el punto K, en donde quedan solo tres valores de  $w$  diferentes entre sí. Adicionalmente, en la figura 6 se muestran las curvas de nivel de las relaciones de dispersión; se ve que muy cerca de  $\Gamma$  el material es isótropo mientras que lejos las curvas obedecen a la simetría hexagonal, como es de esperarse. La isotropía cerca de  $\Gamma$  es observable en la figura 5 si consideramos que el eje vertical que pasa por  $\Gamma$  es como un espejo.

## 5. CONCLUSIONES

Se ha mostrado que realizar un cálculo de Fonones en el caso intermedio de dos dimensiones no es complicado, sino que, por el contrario, puede llevarse a cabo como por los alumnos de un curso de Introducción al Estado Sólido. Este cálculo permite mostrar al estudiante que: 1) Existen métodos sencillos de calcular los valores de las frecuencias de los fonones para casos no-triviales. 2) Las simetrías simplifican enormemente el número de parámetros involucrados. 3) Los resultados de las frecuencias dependen del vector  $k$  como se evidencia en los diagramas tridimensionales, lo cual no se resalta suficientemente en los textos clásicos del Estado Sólido. Este caso bidimensional es mejor para recalcar este punto que la red tridimensional en donde un diagrama similar de  $w(k)$  es imposible. Se puede desarrollar un cálculo similar para la red hexagonal tridimensional, en donde las cosas son un poco más complicadas y posiblemente, la solución analítica complicada y solamente quede el camino de la solución numérica.

## RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con el auspicio económico e institucional de las Universidades Nacional, Distrital y de los Andes de Santafé de Bogotá.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. C. Chalker and J. P. Michenaud, Phys. Rev. B, 44(1991)13237-13249
- [2] G. Albinet, J.P. Biberian and M. Bienfait, Phys. Rev. B, 3(1971)2015- 2021
- [3] Rouffignac E. de, Alldredge G. P. and Wetle F. W. de, Phys. Rev. B. 23(1981)4208-4219
- [4] Ashcroft Neil W. and Mermin N. David, Solid State Physics, Ed. Saunders College, Philadelphia, USA, 1976, Chap. 22