Notas Física del estado sólido

Daniel Vazquez Lago

6 de noviembre de 2024

Índice general

1. Estructura cristalina **7**
1.1. Conceptos básicos . . . 7
1.1.1. Red . . . 7
1.1.2. Base atómica y estructura cristalinas . . . 8
1.1.3. Celda: celda unitaria, primitiva, Wigner-Seitz. . . . 9
1.1.4. Otras definiciones . . . 11
1.2. Tipos fundamentales de redes: Redes de Bravais . . . 11
1.2.1. Características de las redes del sistema cúbico . . . 12
1.2.2. Red diamante . . . 13
1.3. Empaquetamiento compacto . . . 14
1.4. Intersticios o huecos estructurales . . . 15
1.5. Defectos y desorden en los cristales . . . 15
1.5.1. Defectos puntuales . . . 16
1.5.2. Concentración de defectos térmicos puntuales en equilibrio . . . 17
1.5.3. Defectos de línea . . . 18

2. Red recíproca y difracción de rayos X **19**
2.1. Red recíproca en tres dimensiones . . . 19
2.1.1. Definición de la red recíproca . . . 19
2.1.2. Red recíproca como transformada de Fourier . . . 21
2.1.3. Familias de planos reticulares . . . 22
2.1.4. Planos reticulares e índices de Miller . . . 23
2.1.5. Zonas de Brillouin . . . 24
2.2. Difracción . . . 25
2.2.1. Ley de Bragg . . . 27
2.3. Factor de estructura . . . 28
2.3.1. Factor de estructura atómico . . . 28
2.3.2. Factor de estructura para bases poliatómicas . . . 28
2.3.3. Cálculo de reglas de selección . . . 29
2.4. Diagramas de difracción . . . 30

3. Enlace cristalino **33**
3.1. Clasificación de los sólidos . . . 33
3.2. Cristales moleculares . . . 33
3.2.1. Interacción de *van der Waals-London* . . . 33
3.2.2. Interacción de Lennard-Jones . . . 36
3.3. Cristales iónicos . . . 38
3.4. Cristales covalentes . . . 40
3.4.1. La molécula ion de hidrógeno H_2^+ . . . 41

3.4.2. La molécula de hidrógeno (H_2) . . . 43
3.4.3. Hibridación . . . 45
3.5. Cristales metálicos . . . 46

4. Dinámica de redes **49**
4.1. Vibraciones de los cristales con base atómica . . . 49
4.1.1. La cadena lineal monoatómica . . . 49
4.1.2. Cristales monoatómicos tridimensionales . . . 53
4.2. Vibraciones de cristales con base diatómica . . . 54
4.2.1. La cadena lineal diatómica . . . 54
4.2.2. Cristales tridimensionales poliatómicos . . . 56
4.3. Fonones . . . 56
4.3.1. Cuantización de las ondas elásticas . . . 56
4.3.2. Espectroscopía de fonones . . . 58
4.4. Vibraciones de los cristales iónicos . . . 59

5. Propiedades térmicas reticulares **63**
5.1. Densidad de modos . . . 63
5.1.1. Condiciones de contorno . . . 63
5.1.2. Cálculo de la densidad de modos . . . 64
5.1.3. Aproximación de Debye . . . 64
5.2. Capacidad térmica reticular . . . 65
5.2.1. Estadística de fonones . . . 66
5.2.2. Cálculo de la capacidad térmica . . . 66
5.3. Efectos anarmónicos . . . 68
5.3.1. Dilatación térmica . . . 68
5.3.2. Conductividad térmica . . . 69

6. Gas de fermi de electrones libres **75**
6.1. Estados fundamentales del gas de Fermi . . . 75
6.1.1. Niveles de energía . . . 75
6.1.2. Ocupación de estados a $T > 0$ . . . 77
6.1.3. Interacción electrón-electrón . . . 79
6.2. Capacidad térmica electrónica . . . 79
6.3. Conductividad eléctrica DC . . . 80
6.3.1. Modelo cinético de Drude y ecuación dinámica . . . 80
6.3.2. Ley de Ohm . . . 81
6.3.3. Dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica . . . 81
6.4. Conductivdad térmica electrónica . . . 82
6.5. Ley de Wiedmann-Franz . . . 83
6.6. Efecto Hall y magnetorresistividad . . . 83
6.7. Conductividad AC y propiedades ópticas . . . 85

7. Electrones en un potencial periódico. Teoría de bandas. **87**
7.1. Teorema de Bloch . . . 87
7.2. Aproximación de red vacía . . . 88
7.3. Ecuación de onda del electrón en un potencial periódico . . . 88
7.4. Electrones cuasilibres . . . 90
7.4.1. Gap de energía en los bordes de zona . . . 91
7.5. Electrones fuertemente ligados . . . 93

7.6. Superficie de Fermi y zonas de Briollouin 95
7.7. Metales, aislantes y semiconductores 96

8. Dinámica semiclásica de electrones de Boch **99**
8.1. Ecuaciones del movimiento 99
8.2. Masa efectiva 100
8.3. Movimiento en campos electricos. Concepto de hueco. 101
8.4. Movimiento en campos magnéticos. 103
8.4.1. Resonancias ciclotrón: determinación experimental de masas efectivas. . . 104
8.4.2. Magnetorresistividad y efecto Hall 106

9. Cristales semiconductores **109**
9.1. Concetración de portadores en equilibrio térmico 110
9.2. Semiconductores dopados 110
9.3. Concentración de portadores en Semiconductores dopados 110
9.4. Conductividad y movilidad 110
9.5. Semiconductores inhomogeneos: la unión p-n. 110

10. Magnetismo de sólidos **115**
10.1. Relaciones básicas 115
10.2. Diamagnetismo atómico 115
10.3. Paramagnetismo atómico 115
10.4. Paramagnetismo de los electrones de conducción 115
10.5. La interacción de intercambio 115
10.6. Ferromagnetismo 115
10.7. Dominios ferromagnéticos 115
10.8. Orden ferrimangético 115

Capítulo 1

Estructura cristalina

Las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad espacial perfecta, que facilita enormemente la tarea de comprender y calcular sus propiedades físicas. Las sustancias cristalinas se encuentran comúnmente en forma de policristales (aglomerados de pequeñas cristales orientados desordenadamente llamadas cristalitos o granos). Existe una categoría importante de sólidos, que no se tratará aquí denominados amorfos, como el vidrio común y muchos polímeros, que no pertenecen a los sólidos cristalinos, pues aunque poseen cierto orden de corto alcance carecen del orden de largo alcance característico de los cristales.

1.1. Conceptos básicos

En esta sección introduciremos las definiciones más importantes que usaremos a lo largo del tema. Es importante memorizarlos bien, ya que serán usados recursivamente a lo largo del libro. También es importante leerlos en el orden que proponemos, ya que muchos derivan de conceptos previos. Estas definiciones son fundamentales para el estudio de la Física del Estado Sólido, y dado que existe una amplísima gama de definiciones que podemos encontrar en la literatura, trataremos de incluir aquellas más interesantes. Dado que nuestro principal libro de referencia es el Física del Estado Sólido [1], usaremos estas para definir los conceptos básicos, aunque es probable que introduzcamos cambios con la finalidad de que se entiendan mejor.

1.1.1. Red

El concepto de red es un concepto fundamental, por lo que es necesario tener muy claro su significado.

Definición 1.1 (Red). *Una red es un conjunto de puntos discretos del espacio con vectores posición dados por la combinación lineal*

$$\mathbf{r} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \tag{1.1.1}$$

*donde los u_i barren todos los enteros. Los $\mathbf{a}_i$ se denominan **vectores bases primitivos**, y deben ser linealemente independientes.*

Con esto podremos tener una idea de lo que es una red. La red más básica que nos podemos imaginar en 2D es el conjunto de puntos definidos por los vectores $\hat{\mathbf{i}}$ y $\hat{\mathbf{j}}$, mientras que en 3D es el

conjunto de puntos formado por los vectores $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}$ y $\hat{\mathbf{k}}$. Es bueno imaginarse un conjunto formado por otros vectores, como $\left(\hat{\mathbf{i}}, \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{i}}+\hat{\mathbf{j}}), \hat{\mathbf{k}}\right)$, o $\left(\hat{\mathbf{i}}, \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{i}}+\hat{\mathbf{k}}), \hat{\mathbf{k}}\right)$, ya que nos permitirá pensar rápidamente en varias redes. Como bien dice el Kittle [2]: una red no es más que una distribución regular de puntos en el espacio, una abstracción matemática: para crear una estructura cristalina hace falta colocar átomos, y asignar estos a los puntos de la red.

Sin embargo la definición 1.1 es, en cierto modo, engañosa, ya que nos da a entender que si los puntos u_i no son enteros no se puede formar una red, y esto es falso. Se puede formar una red con valores de $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ con valores no enteros (por ejemplo, semienteros), solo que en este caso los vectores $\mathbf{a}_i$ serán ***vectores no primitivos***. Sin embargo, *cualquier red posee unos vectores primitivos*. Una definición muy interesante es la que dan en el capítulo 12 del [3]:

Definición equivalente 1.1.1. *Una red es un conjunto de puntos donde el alrededor de cada uno de los puntos es indistinguible de cualquier otro punto. Véase la imagen 1.1*

Figura 1.1: Como se puede ver R y P no son equivalentes, mientras que P y Q sí.

1.1.2. Base atómica y estructura cristalinas

Como hemos mencionado en el párrafo anterior, para obtener un cristal tenemos que colocar átomos/moléculas en la red. Básicamente tenemos que asignar a cada punto de red una conjunto de átomos. A esto se le llamará base atómica, tal y como se define en [1]:

Definición 1.2 (Base atómica). *Conjunto de átomos que se asocia a todos y cada uno de los puntos de la red. Se puede tener una base monoátomica (a cada punto de la red se le asocia un átomo), diatómica (dos átomos), triatómica (tres átomos)...*

Una vez tenemos una red y una base atómica asociada a cada punto de red obtendremos la estructura cristalina:

Definición 1.3 (Estructura cristalina o cristal). *Es la combinación red+base atómica, asociándose a cada punto de red una base atómica.*

Aunque en el manual [1] no lo menciona, hay que diferenciar entre los vectores base primitivos de la estructura y cristal y vectores base primitivos de la red. Lógicamente podemos coger una base atómica de un número de átomos arbitrario. y hacer traslaciones sencillas para obtener la red cristalina. Sin embargo

1.1.3. Celda: celda unitaria, primitiva, Wigner-Seitz.

Una celda es siempre un volumen o un área (en función de la dimensión del espacio), mientras que los diferentes adjetivos denotan las características para cada celda. El tipo de celda más importante es el tipo la celda unitaria primitva.

Definición 1.4 (**Celda unitaria**). *Volumen (en el caso de una red tridimensional, superficie en una red 2-dimensional) que mediante traslaciones puede recrear la red. Puede contener el número de puntos de red que queramos* [1]. *La exigencia de que solo tenga uno nos llevará a otra definición.*

Figura 1.2: La elección de una celda unitaria no es única. Todas estas celdas unitarias pueden ser usadas para reconstruir el cristal.

Definición 1.5 (**Celda unitaria primitiva**). *Decimos que la red y los vectores son primitivos si dos puntos cualesquiera* $\mathbf{r}$ *y* $\mathbf{r}'$ *satisfacen siempre la expresión 1.1.1 con una adecuada selección de los números enteros* u_1, u_2, u_3. *Denominamos como celda al volumen que ocupa dicho punto de red que se puede replicar mediante traslaciones usando vectores primitivos. En el momento que para replicar la estructura se necesita un no entero la celda, aunque se replique, ya no es primitiva. No existe ninguna celda de volumen menor que pueda servir como bloque constructor para la estructura cristalina. Toda celda primitiva es unitaria. La figura 1.3 muestra en la parte inferior dos posibles celdas unitarias con sus vectores bases asociados.*

Para una red existe más de una elección de vectores base primitivos. Todas las celdas primitivas tienen el mismo volumen pues tienen asociado uno y sólo un punto de red. Todos los puntos de una red son indistinguibles en el sentido de que la red *se ve* igual desde cualquiera de sus puntos (propia definición de red). También se puede decir que es invariante por traslaciones de vectores de red (*simetría de traslación*).

Definición 1.6 (**Vectores base y celdas no primitivas**). *Vectores base* **no primitivos***: son aquellos que generan la red por combinaciones lineales de la forma de la ecuación 1.1.1 pero donde los* u_i *toman también valores no enteros. Un ejemplo es la celda cuadrada centrada que se muestra en la figura . Las* ***celdas (unitarias) no primitivas*** *o* ***celdas convencionales*** *correspondientes son*

[1] Viene del ingles "unity cell" que más bien se podría traducir como celda unidad. De esta forma la entenderíamos como la unidad que nos permite recrear la red con traslaciones. El problema semántico es evidente, ya que en español la palabra celda ya implica unidad que puede replicar la estructura.

siempre de mayor volumen que las primitivas por tener asociado más de un punto de red. Para algunos propósitos (por ejemplo, la indexación de máximos de difracción de rayos x que se verá en el Capitulo 2) la combinación red+base puede variarse, aunque sea a costa de aumentar el número de átomos de la base. En la figura 1.3 puede verse en la parte superior un conjunto de vectores base que no forman una celda primitiva, mientras en la parte inferior (e inferior izquierda) podemos ver vectores base que sí forman una celda primitiva.

Definición 1.7 (Celda de Wigner-Seitz). *Se construye de la siguiente forma: trazar segmentos que concecntan a un punto dado de la red con todos sus vecinos próximos; trazar los planos mediatrices a dichas líneas. La región así encerrada (poliedro en 3D, polígono en 2D) es la celda de Wigner-Seitz. Ver el ejemplo 2D de la Figura 1.5 . La celda de Wigner-Seitz es* ***siempre primitiva*** *y contiene todas las simetrías de la red.*

Figura 1.3: Ejemplos de vectores unitarios y sus correspondientes celdas unitarias.

Figura 1.4: Podemos ver algunas de las celdas unitarias para una red triangular.

1.1.4. Otras definiciones

Definición 1.8 (Otras simetrías). *Invariancia por inversión ($\mathbf{R} \to -\mathbf{R}$), eje de rotación de orden n (invariancia por giro del ángulo $2\pi/n$ alrededor del eje), planos de simetría, centros de inversión...*

Definición 1.9 (Número de coordinación). *Es la número de vecinos más próximos (misma distancia) a un punto cualquiera de la red. La misma noción se aplica a átomos cuando se trata de cristales. También se le llamad* ***índice de coordenación*** *o* ***número de primeros vecinos****.*

Definición 1.10 (Familia de planos reticulares). *Conjunto de planos paralelos y equiespaciados que contienen todos los puntos de la red.*

Definición 1.11 (Número de defectos de Schottky). *(vacantes) en un cristal a temperatura T:*

$$n \approx N e^{-\epsilon_v/k_B T} \tag{1.1.2}$$

N es el número de átomos y ϵ_v la energía necesaria para formar una vacante. Se desarrolla mejor en los apartados 1.5.1 y 1.5.2.

Definición 1.12 (Número de defectos de Frenkel). *(vacantes-átomos interesticiales) en un cristal a temperatura T:*

$$n \approx \sqrt{NN'} e^{-\epsilon_F/k_B T} \tag{1.1.3}$$

N es el número de átomos , N' en número de intersticios, y $\epsilon_v F$ la energía necesaria para formación de un defecto de este tipo. Se desarrolla mejor en los apartados 1.5.1 y 1.5.2.

Figura 1.5: celda de Wigner-seitz 2D.

1.2. Tipos fundamentales de redes: Redes de Bravais

En la figura 1.6 podemos ver los 14 tipos de redes, llamadas **redes de Bravais**. Solo las celdas etiquetadas como *simples* son primitivas. Estos 14 tipos pueden agruparse a su vez en los 7 *sistemas cristalinos* indicados en la tabla 1.1 (cuando escribimos $a = b = c$ (o $a_1 = a_2 = a_3$) nos referimos a que todos los lados son igual de largos).

Sistema cristalino	Simetría característica	Número de redes de Bravais	Características de la celda unitaria
Triclínico	Ninguna	1 (Simple)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$
Monoclínico	1 eje de rotación binario (n=2)	2 (Simple, centrada en las bases)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$
Ortorrómbico	2 ejes binarios (n=2) mutuamente perpendiculares	4 (Simple, Centrada en las bases, Centrada en el cuerpo, Centrada en las caras)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Tetragonal	1 eje cuaternario (n=4)	2 (Simple, Centrada centrada en el cuerpo)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Cúbico	4 ejes cuaternarios (n=4) perpendiculares entre sí	3 (Simple, Centrada en el cuerpo, Centrada en las caras)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Hexagonal	1 eje senario (n=6)	1 (Simple)	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^o$ $\beta = \gamma = 90^o$
Romboédrica	1 eje ternario (n=3)	1 (Simple)	$a = b = c$ $120^o > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$

Tabla 1.1: Redes de Bravais en función del sistema cristalino.

Figura 1.6: celdas unitarias de las 14 posibles redes de Bravais.

1.2.1. Características de las redes del sistema cúbico

Las redes del sistema cúbico son las redes mas importantes, por tanto conocer sus características (vectores base primitivo, número de primeros y segundos vecinos, distancias entre vecinos...) es fundamental. Por eso presentamos la tabla 1.2, para tener una referencia a la hora de hacer ejercicios. Como siempre la elección de los vectores unitarios primitivos es arbitraria, siempre habiendo otra posible elección. Por ejemplo otro vector base para la *bcc*(de hecho es la escogida en el [3]) puede ser

$$\mathbf{a}_1 = (1,0,0) \quad \mathbf{a}_2 = (0,1,0) \quad \mathbf{a}_3 = (1/2,1/2,1/2) \tag{1.2.1}$$

Red (parámetro a)	*sc*	*bcc*	*fcc*
Vectores unitarios por celda convencional	$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{i}}$ $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{j}}$ $\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{k}}$	$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{i}}$ $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{j}}$ $\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{k}}$	$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{i}}$ $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{j}}$ $\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{k}}$
Volumen celda convencional	a^3	a^3	a^3
Puntos de red por celda convencional	1	2	4
Puntos de red por unidad de volumen	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Número de vecinos más próximos	a	$a\sqrt{3}/2$	$a/\sqrt{2}$
Distancia entre vecinos más próximos	a	$a\sqrt{3}/2$	$a/\sqrt{2}$
Número de primeros vecinos	6	8	12
Número de segundos vecinos	12	6	6
Distancia entre segundos vecinos	$\sqrt{2}a$	a	a
Vectores unitarios primitivos	$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{i}}$ $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{j}}$ $\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{k}}$	$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$ $\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$ $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{k}})$	$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$ $\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}})$ $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$

Tabla 1.2: Características de las redes del sistema cúbico

(a) *bcc*. (b) *fcc*.

Figura 1.7: Imagenes de las celdas convencionales de la fcc y la bcc

1.2.2. Red diamante

La red diamante tampoco es mencionada en el [1] pero sí en el [4], por lo que es importante describirla, aunque sea escuetamente, para poder hacer algún ejercicio. La **red diamante** es una red *fcc* pero con una base diatómica, de tal modo que si uno de los átomos está en $\mathbf{r}$ el otro se encontrará en $\mathbf{r} + a(1/4, 1/4, 1/4)$.

Las características de la red diamante son las mismas que la fcc pero teniendo en cuenta la base diatómica, por lo que el número de puntos de red para la celda convencional es 4 pero el número de átomos será 8. Por otro lado cambiará el número de primeros vecinos (ahora son 4, ya que cada átomo esta en un tetraedro), mientras que la fracción de empaquetamiento es del 34 %. El ángulo entre los vectores que unen dos primeros vecinos con un átomo es de $108^o47'$, lo cual se peude calcular usando el producto escalar.

1.3. Empaquetamiento compacto

Una pregunta interesante es la de cuáles son las estructuras (cristalinas) más compactas que se pueden construir con esferas iguales. Primero se formaría una capa A de máxima compacidad en la que la que cada esfera está en contacto con otras seis (círculos continuos de la figura 1.8, parte superior). Una segunda capa B idéntica se situaría encima de la primera, ocupando la mitad de los huecos intersticiales de la capa A. Una tercera capa se puede añadir de dos maneras: sobre los huecos de la primera capa no ocupados por la segunda, dando lugar ala secuencia ABCABC..., o sobre la vertical de las esferas de la primera capa generando la secuencia ABABAB...

Figura 1.8: Empaquetamiento compacto.

En el primer caso la estructura resultante es una *fcc*, donde las capas de que hablamos son las perpendiculares a la diagonal del cubo (figura 1.8, parte inferior izquierda). En el segundo caso las capas A,B se corresponden con los planos basal e intercalado, respectivamente, de una estructura diagonal compacta (*hcp*) (figura 1.8 parte inferior derecha). Se describe como un red hexagonal (capas A) con una base dos átomos (capas B). En ambas estructuras el número de coordinación es 12.

Definición 1.13 (fracción de empaquetamiento). *Definimos la fracción de empaquetamiento (f.e.) como la cantidad de espacio ocupada por los átomos (suponiendo que son esféricos, de radio r) en la celda convencional y el volumen de la celda convencional (también se puede ser usada otra celda, pero por comodidad se usa esta).*

Las fracciones de empaquetamiento para algunas de las estructuras más comunes son:

	sc	*bcc*	*fcc*	Hexagonal compacta
f.e.	$\frac{\pi}{6} \approx 52\,\%$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 68\,\%$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 74\,\%$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 74\,\%$

Tabla 1.3: fracciones de empaquetamiento compacto para algunas estructuras.

1.4. Intersticios o huecos estructurales

Muchos compuestos cristalinos se pueden entender mejor si se conocen los huecos estructurales (entendiendo esto por las mayores oquedades o intersticios entre átomos) asociados a las estructuras básicas. Ilustraremos esto con las redes del sistema cúbico. Ilustraremos esto con la figura 1.9.

En la red *fcc* los mayores huecos son octaédricos, de radio 0.41R. Hay tantos huevos octaédricos como átomos, situándose en los centros de los cubos y de las aristas. Hay también huecos tetraédricos de radio 0.22R. Hay el doble de número de huecos tetraédricos que de átomos. Así, el NaCl es descriptible como una *fcc* de iones Cl^- en cuyos intersticios octaédricos se sitúan los iones de Na^+. También el diamante o la blenda de cinc se pueden considerar como una estructura *fcc* (de C ó S) en la que la mitad de los huecos tetraédricos están ocupados por los átomos de C o de Zn, respectivamente. En la *bcc*los huecos más grandes son los tetaédricos, aunque también son los más difíciles de visualizar (véase imágenes inferiores de la figura 1.9).

En la red *bcc* existen 6 huevos octaédricos (distorsionados) por celda, situados en los centros de las caras y de las aristas. Sin embargo, los mayores intersticios se dan en los 12 tetaédricos (también distorsionados) por celda: su radio es 0.29R. Como un ejemplo de aplicación, digamos que la gran movilidad de los iones Ag^+ en el AgI, un excelente elcetrólito sólido usado en pilas de estado sólido, proviene de que los 2 iones Ag^+ por celda se distribuyen estadísticamente entre las 12 posiciones tetraédricas de la red *bcc* que forman los iones I^- saltando fácilmente de unas a otras.

Figura 1.9: Localización de algunos huecos.

1.5. Defectos y desorden en los cristales

El cristal perfecto tal como se ha introducido no existe, sino que posee varias clases de imperfecciones o defectos que suelen clasificarse en cuatro clases atendiendo a su dimensión, es decir, su número de dimensiones espaciales en las cuales las alteraciones de la estructura se extienden a distancias (mucho) mayores que el parámetro de red, tal y como se indica en la tabla.

Defecto	Descripción	Ejemplos	Origen
Puntual	Alteración localizada en puntos aislados del cristal. Su extensión no supera en ninguna dirección más de una o unas pocas veces el parámetro de red.	- Vacantes - Átomos intersticiales -Impurezas sustitucionales/intersticiales -Huecos dobles, triples, etc.	-Térmico -Irradiación -Desviaciones de la estequiometría -Deformación plástica
Lineal	Alteración en 1 dirección muchas veces el parámetro de red	-Dislocaciones -Cadenas de defectos puntuales	- Proceso de crecimiento -Deformación plástica
Superficial	Alteración en 2 direcciones muchas veces el parámetro de red	-Bordes de granos -Maclas Superficies del cristal	-Proceso de crecimiento -Deformación plástica -Impurezas en la masa fundida
Espacial	Alteración en las 3 direcciones muchas veces el parámetro de red	-Poros -Inclusiones de otra fase	Ídem

Tabla 1.4: Clasificación de los principales defectos en cristales.

1.5.1. Defectos puntuales

El defecto puntual más simple es la vacante: ausencia de un átomo en su posición de la red (defecto de Schottky). Se forman cuando, debido a la agitación térmica, algunos átomos de la capa más próxima a la superficie saltan a ésta. Este hueco emigra por el interior del cristal pues se necesita poca energía para que un átomo vecino se mueva a una vacante, dejando su propio sitio vacío. Los cristales iónicos, donde las vacantes se forman a pares para mantener la neutralidad eléctrico, deben su débil conductividad [$\sigma \approx 10^{-6}(\Omega m)^{-1}$ vs $10^{8}(\Omega m)^{-1}$ de los metales] a esta movilidad de sus átomos. Otro tipo de defecto puntual (térmico) es el defecto de Frenkel, que es un átomo que ha abandonado el nudo de la red y que se aloja en un intersticio. Se trata en realidad de la combinación de una vacante y un átomo intersticial.

Los defectos de Schottky o las impurezas sustitucionales se encuentran de ordinario en los cristales de empaquetamiento denso (*fcc* o *hcp*), en los cuales el alojamiento de átomos en los intersticios es difícil, mientras que los defectos de Frenkel o las impurezas intersticiales suelen formarse en los cristales de empaquetamiento menos denso (diamante), aunque, en el caos de la adición de impurezas, el tipo de defecto que se forme depende del tamaño del átomo de impureza. Por ejemplo, cuando se carburiza hierro (*bcc*), el carbono, por su pequeño tamaño, se difunde hacia el interior intesrsticialmente. En cambio, las impurezas con que se dopan los semiconductores (diamante) se sitúan en las posiciones regulares. Otro ejemplo son las aleaciones. Así, el bronce no es sino el Cu metálico en el que una pequeña proporción de sus átomos ha sido sustituida por átomos de Sn, constituyendo una solución sólida.

En los cristales iónicos también los electrones pueden participar en la formación de defectos, como los llamados *centro de color* (en los haluros alcalinos, por ejemplo), donde un hueco aniónico (ausencia de un ion negativo) atrapa a un electrón libre. El electrón, así atrapado, tiene une espectro de niveles similar al de los niveles atómicos. Así, este centro F hace que aparezca una banda de absorción en la *región visible* del espectro. A esto se debe que un cristal de haluro alcalino incoloro se coloree cuando se fuerza la aparición de huecos aniónicos por irradiación con rayos x o γ.

Figura 1.10: Defectos puntuales.

1.5.2. Concentración de defectos térmicos puntuales en equilibrio

La formación de defectos puntuales requiere un aporte de energía al cristal proporcional a al energía de enlace (así, por ejemplo, la energía de formación de un hueco es el Ge es $\sim$ 2 eV). Sin embargo, a temperaturas relativamente altas resulta energéticamente rentable la existencia de defectos. Esto se debe a que la formación de defectos puntuales no sólo aumenta la energía interna, E, del cristal, sino que también aumenta su entropía, S, de forma que a una temperatura R la energía libre, $F = E - TS$, es mínima para una cierta concentración, n, de defectos.

Supóngase que hay un sólo tipo de defectos, por ejemplo de Schottky. Si ϵ_v es la energía para formar una vacante, la necesaria para formar n, aisladas y no interaccionantes, será $n\epsilon_v$. La entropía (de configuración) es $S = k_B \ln \Gamma$, donde Γ es el número de microestados compatibles con el macroestado, en este caso, simplemente el número de maneras en que n vacantes pueden disponer entre N nudos. Así:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \tag{1.5.1}$$

Usando la fórmula de Stirling: $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$, para $x \gg 1$, la energía libre se escribe

$$F = n\epsilon_v - k_B T[N \ln N - (N-n)\ln(N-n) - n \ln n] \tag{1.5.2}$$

En equilibrio térmico, $(\partial F/\partial n)_T = 0 \Rightarrow \epsilon_v = k_B T \ln[(N-n)/n]$, que para $n \ll N$ permite despejar

$$n \approx N e^{-\epsilon_v/k_B T} \tag{1.5.3}$$

Como ejemplo numérico, para $T = 1000$K y $\epsilon_v \approx 1$ eV se tiene que $n/N \approx 10^{-5}$. Análogamente, se tratan los defectos de Frenkel. En este caso hay que considerar no sólo las posibilidades de disponer de n vacantes entre N nudos, sino también las posibilidades para disponer de n átomos entre N' intersticios $\Gamma = \frac{N!}{(N-n)!n!}\frac{N'!}{(N'-n)!n!}$. Por lo que el número de defectos en el equilibrio en este caso es:

$$n \approx \sqrt{NN'} e^{-\epsilon_F/k_B T} \tag{1.5.4}$$

donde ϵ_F es la energía necesaria para la formación de un defecto de Frenkel.

1.5.3. Defectos de línea

En la figura 1.11 se representan un ejemplo del llamado defecto lineal. Se trata de una dislocación en arista, también llamada dislocación de borde y de una dislocación helicoidal. La dislocación de borde se ha producido como resultado del desplazamiento en una distancia atómica de una parte del cristal, la derecha con respecto al plano OMN, mientras que la mitad izquierda permanece inmóvil. Como se puede ver, a p planos atómicos situados debajo del plano de desplazamiento corresponden $p + 1$ palmos por encima de dicho plano. El límite dentro la región que ha deslizado y la inmóvil se llama línea de dislocación. Cerca de ésta el cristal está muy deformado. Todo ocurre como si se hubiera removido del cristal un semiplano que termina en la línea de dislocación (también puede pensarse que se añade un semiplano extra). Convencionalmente, la dislocación en arista se designa por el símbolo $\perp$, que apunta hacia el semiplano extra.

Figura 1.11: Defectos de línea: línea de dislocación.

Existe una importante relación entre dislocaciones y ciertas propiedades mecánicas como la deformación plástica, que aquí solo se tratan someramente. Por ejemplo, en la figura 1.12, para trasladar la dislocación de un extremo a otro solo se requiere un desplazamiento insignificante de los átomos. Una analogía es la arruga en una alfombra: la arruga se mueve más fácilmente que toda la alfombra. De esta forma se puede calcular que valores muy bajos de las tensiones aplicadas a un cristal son suficientes para iniciar una deformación plástica, como en efecto se observa experimentalmente.

Figura 1.12: Desplazamiento de una dislocación bajo fuerza de cizalla.

Capítulo 2

Red recíproca y difracción de rayos X

El objetivo es estudiar cómo se utiliza la difracción de ondas por el cristal para determinar el tamaño de la celda, la posición de los átomos y la distribución de electrones dentro de la celda. Las radiaciones con longitud de onda λ del orden la constante de red a (algunos A), *ven* la estructura atómica del cristal de modo que cada átomo en el cristal es un (re)emisor independiente. La onda difractada depende de todas las posiciones atómicas pues se trata de una *interferencia interna* que es constructiva para ciertas direcciones de salida. A partir de la observación experimental de las *direcciones de máximo* se obtiene importante información de la estructura del cristal. La radiación más utilizada son los rayos x (con $\lambda \sim a$) algunas de cuyas limitaciones son la dificultad de detectar elementos ligeros como el H, así como diferenciar entre átomos de número atómico próximo. Los electrones, por su menor penetración (interaccionan fuertemente), se utilizan para sondear superficies o capas delgadas. Los neutrones son utilizados para localizar el H en sólidos y sistemas biológicas y el estudio de estructuras magnéticas (gracias al espín).

2.1. Red recíproca en tres dimensiones

En esta sección seguiremos las definiciones del Oxoford Basics [3], ya que nos parece, desde nuestro punto de vista, un temario mucho mejor formulado. Si bien es cierto que los conceptos están mucho más desarrollados, también se hará un poco más largo que en el manual [1].

2.1.1. Definición de la red recíproca

Toda estructura cristalina tiene dos redes asociadas; la red cristalina y la red recíproca. Los vectores de la red recíproca tienen timensiones de [1/longitud]. Esta se puede entender como una red en el espacio de fourier asociado con el cristal.

Definición 2.1 (**Red recíproca**). *Dado una red de puntos* $\mathbf{R}$*, un punto* $\mathbf{G}$ *pertenece a la* ***red recíproca*** *si y solo si se verifica*

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \tag{2.1.1}$$

para todos los puntos $\mathbf{R}$ *de la red.*

Para reconstruir la red recíproca primero escribimos los puntos de la **red real** o **red directa** (ahora se nombrará así para diferenciarla de la red recíproca) como:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \tag{2.1.2}$$

donde los n_i son enteros y $\mathbf{a}_i$ vectores primitvos de la red directa. Hacemos dos enunciados clave ahora:

- Decimos que la red recíproca es una red en el espacio recíproco (explicaremos este concepto más tarde).
- Los vectores primitivos de la red recíproca están definidos como

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \text{con } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ si } i = j \\ 0 \text{ si } i \neq j \end{cases} \tag{2.1.3}$$

  donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

Para que se verifique la ecuación anterior los vectores $\mathbf{b}_i$ deben ser de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \tag{2.1.4}$$

Dados los vectores $\mathbf{b}_i$ hemos dicho que si satisfacen la ecuación 2.1.1 estos son los vectores primitivos de la red recíproca. Para comprobar esto vamos a definir como un *punto arbitrario del espacio recíproco*

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \tag{2.1.5}$$

y, por el momento, no vamos a exigir que m_i sean enteros (de hecho va a ser la propia impoisición de que $\mathbf{G}$ es un punto de la red recíproca la que nos va a obligar a que sean enteros). Tal y como hemos definido la red recíproca, el vector $\mathbf{G}$ descrito antes antes debe verificar que la siguiente ecuación sea igual a 1:

$$e^{\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = e^{i(m_1\mathbf{b}_1+m_2\mathbf{b}_2+m_3\mathbf{b}_3)\cdot(n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3} = e^{2\pi i(n_1m_1+n_2m_2+n_3m_3)}$$

es trivial que si los m_i son enteros esta propiedad se verifica siempre. Esto prueba que la red recíproca es, en verdad, una red, ya que se construye como la combinación lineal entera de vectores $\mathbf{b}$ linealmente independientes.

La obtención de redes recíprocas asociadas a redes directas exige trabajar con vectores base primitivos pues sólo entonces la ecuación 2.1.4 es válida. Como ejemplo, considérense las tres redes del sistema cúbico. Denotando por $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ los vectores de las tres aristas del cubo convencional de arista a, unos vectores base primitivos son:

sc)	$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{i}}$	$\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{j}}$	$\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{k}}$
bcc)	$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$	$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$	$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{k}})$
fcc)	$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$	$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}})$	$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$

Aplicando ahora las relaciones 2.1.4 a los vectores base anteriores es fácil deducir que la red recíproca de la *sc* es otra *sc* de *constante de red* $2\pi/a$; la red recíproca de la *bcc* es una red *fcc* con *constante de red* $4\pi/a$; la de la *fcc* es una *bcc* con *constante de red* $4\pi/a$.

2.1.2. Red recíproca como transformada de Fourier

Este apartado tampoco está en el manual de referencia [1] explícitamente, si no que lo dan a cuentagotas, lo cual es un error, desde nuestra perspectiva, ya que nos permitirá entender mejor que es el factor de forma, fundamental para las secciones posteriores. Para este apartado recomendamos el [3].

En general uno puede pensar en una red recíproca como una transformada de Fourier de la red directa. La mejor manera de entenderlo es suponer un espacio 1-dimensional, y luego generalizar el resultado. Supongamos una red dada por $R_n = an$. Si queremos describir la "densidad" de puntos de red en una dimensión, necesitamos una función delta de tal modo que la densidad

$$\rho(r) = \sum_n \delta(r - an) \tag{2.1.6}$$

Las transformadas de Fourier de esta función nos dan:

$$\mathcal{F}[\rho(r)] = \int e^{ikr}\rho(r)\mathrm{d}r = \sum_n \int e^{ikr}\delta(r - an)\mathrm{d}r = \sum_n e^{ikan} = \frac{2\pi}{|a|}\sum_m \delta(k - 2\pi m/a) \tag{2.1.7}$$

El último paso no es trivial [1]. Como se puede ver e^{ikan} es la unidad cuando $k = 2\pi m/a$, esto es, si k es un punto de la red recíproca. Si k no tiene ese valor, entonces los términos de la suma irán oscilando de tal manera que se van cancelando entre ellos, por lo que el resultado será 0. Para obtener el prefactor hay que hacer más calculos, y puede llegar a ser un poco complicado.

Generalizando el resultado al caso D dimensional:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \frac{(2\pi)^D}{v}\sum_{\mathbf{G}} \delta^D(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \tag{2.1.8}$$

donde v es el volumen de la celda. Se puede ver que el término del medio se realiza en la red directa mientras que el último término en la red recíproca. Como se puede comprobar, si $\mathbf{k}$ es un miembro de la red recíproca, tendremos que $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ es siempre igual a uno y por tanto la suma es infinita. Sin embargo si $\mathbf{k}$ no es un vector de la red recíproca, tendremos que los sumandos de la suma oscilarán cancelándose mutuamente. Así obtenemos que los picos de la delta de Dirac ocurren en las posiciones de los vectores de la red recíproca.

Transformada de Fourier de una función periódica cualquiera

En la anterior sección hemos considerado la transformada de Fourier de una función $\rho(\mathbf{r})$ como una Delta de Dirac de los puntos de red. Sin embargo, no obtendríamos un resultado tan diferente si consideramos la transformada de Fourier de *cualquier* función periódica en la red. Sea $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ para un vector de la red $\mathbf{R}$. Queremos calcular

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \int \mathrm{d}\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r}) \tag{2.1.9}$$

La integral sobre todo el espacio es equivalente a la suma de integrales sobre cada celda unitaria. Como odas las celdas unitarias son iguales esto equivale a hacer:

[1] Este paso es conocido como la fórmula de Poisson

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{celda-unitaria}} \mathrm{d}\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{R})} \rho(\mathbf{x}+\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_{\text{celda-unitaria}} \mathrm{d}\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) \tag{2.1.10}$$

donde hemos supuesto la invariancia de ρ bajo traslaciones por vector de red. La suma de exponeenciales nos da una suma de deltas de Dirac igual que en la ecuación 2.1.8:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = (2\pi)^D \sum_{\mathbf{G}} \delta^D(\mathbf{k}-\mathbf{G}) S(\mathbf{k}) \tag{2.1.11}$$

donde

$$S(\mathbf{k}) = \int_{\text{celda-unidad}} \mathrm{d}\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) \tag{2.1.12}$$

es lo que se conoce como **factor de estructura**, usado en la sección 2.3.

2.1.3. Familias de planos reticulares

Otra manera de entender la red recíproca es mediante los planos reticulares:

Definición 2.2. *Definimos como **plano reticular**[2] es un plano que contiene al menos 3 puntos de red no colineales [3] y que por tanto contiene un número infinito de planos.*

Definición 2.3. *Una **familia de planos reticulares** es un conjunto infinito de planos equiespaciados que, como conjunto, contienen todos los puntos de la red.*

(a) (010) (b) (110) (c) (111)

Figura 2.1: familias de planos reticulares para la red cúbica *sc*según la notación de Miller.

Las familias de planos reticulares tienen una correspondencia uno a uno con las direcciones de los posibles vectores de la red recíproca. Esta correspondencia se debe a que *los vectores de la red recíproca son normales a los planos reticulares*. Además el **espacio entre planos reticulares** d viene dado por

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{\text{mín}}|} \tag{2.1.13}$$

donde $|\mathbf{G}_{\text{mín}}|$ es el *vector más pequeño con dirección normal al plano*.

[2]También se les puede llamar **planos de red**.

[3]Definimos como puntos colineales aquellos puntos que se encuentran en una misma recta.

2.1.4. Planos reticulares e índices de Miller

Existe una notación muy interesante y útil para describir los planos reticulares, asignando a cada plano una terna (h,k,l) conocida como **índice de Miller**. Para ver cómo podemos describir un plano reticular con una terna, tenemos que empezar definiendo un vector de nuestra red recíproca como:

$$G_{(h,k,l)} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \tag{2.1.14}$$

de tal forma que h, k y l son siempre positivos. Dado que $\mathbf{b}_i$ es un vector primitivo de la red recíproca, cada uno de las diferentes valores de h,k,l da un vector de la red recíproca diferente. Dado que para cada familia de planos reticulares existe un vector de la red recíproca existe un $\mathbf{G}$ normal a ellos, y que para cada vector de la red recíproca tenemos una terna (h, k, l), podemos afirmar que a cada familia de planos reticulares le corresponde una terna. Sin embargo para (hkl) deben verificar que no tienen divisores comunes, ya que de tenerlos el vector recíproco no será el vector más corto en dicha dirección y por tanto describirá una familia de planos que no contendrán puntos de red.

Este comentario es sumamente importante. Para una red cúbica (*sc*, *fcc*, *bcc*) es conveniente elegir como los vectores $\mathbf{a}_i$ los vectores $a\hat{\mathbf{i}}, a\hat{\mathbf{j}}$ y $a\hat{\mathbf{k}}$ (a longitud del cubo). Es decir, elegimos los vectores de la celda convencional unitaria. De esta manera los vectores $\mathbf{b}_i$ son $2\pi\hat{\mathbf{i}}/a$,$2\pi\hat{\mathbf{j}}/a$ y $2\pi\hat{\mathbf{k}}/a$. Como estos vectores no son primitivos para las redes *fcc* y *bcc*, tampoco serán primitivos los vectores $\mathbf{b}_i$ para la red recíproca. Esto nos lleva a que a estas redes no todos los índices de Miller (hkl) les corresponde una familia de planos reticulares. Esto se puede ver bien en la figura siguiente para la *bcc*:

(a) (010) (b) (020) (c) (110)

Figura 2.2: familias de planos reticulares para la red cúbica *bcc* según la notación de Miller. Se puede ver que la (010) no describe adecuadamente la red *bcc*.

De la ecuación 2.1.13 podemos deducir que para una familia de planos reticulares definidas por los índices de Miller están separadas una distancia

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2}} \tag{2.1.15}$$

De manera equivalente

$$\frac{1}{|d_{(hkl)}|^2} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \tag{2.1.16}$$

Si $|\mathbf{b}_i| = 2\pi/|\mathbf{a}_i|$ (red cúbica) tenemos que:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{2.1.17}$$

Cuando hablamos del plano (200) entendemos un plano paralelo pero que corta al eje $\mathbf{a}_1$ en un punto distante a $a/2$ en el origen. Los índices $[uvw]$ de una dirección en un cristal son el junto de los números enteros más pequeños que poseen la relación de los componentes de un vector en la dirección deseada. En cristales cúbicos la dirección $[hkl]$ es perpendicular a un plano (hkl) que posean los mismos índices, pero no es necesariamente cierto para otros sistemas cristalinos.

Figura 2.3: Algunos planos reticulares para las redes cúbica simple (*sc*) y centrada en el cuerpo (*bcc*) y sus índices de Miller.

2.1.5. Zonas de Brillouin

Las zonas de Brillouin jugarán un papel fundamental en los temas posteriores, por lo que tener el concepto claro es fundamental, ya que nos permite describir las excitaciones del espectro de ondas en estructuras periódicas, como los cristales, por lo que será útil para poder estudiar el compartimiento del sonido, o de la luz en su interior.

Definición 2.4. *Definimos una **zona de Brillouin** como una celda primitiva de la la red recíproca.*

Como se comporta el cristal bajo una onda $\mathbf{k}$ permanece invariante si hacemos una trasformación del tipo $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$. De esta manera podemos darnos cuenta de que la cantidad relevante aquí es el momento cristalino, y no el momento de la onda. Por eso mismo la zona de Brillouin se ha definido de tal forma que incluye todos los momentos posibles con comportamiento diferentes entre sí (en una zona de Brilluoin cada punto $\mathbf{k}$ se comporta de manera diferente a cualquier otro $\mathbf{k}$ de la zona). Mientras que la la definición más general de la zona de Brillouin nos permite elegir una forma cualquiera de la celda primitiva (recordar que hay varias elecciones siempre), en general existen algún tipo de celdas mas convenientes que otras.

Definiremos la *primera zona de Brilluoin* en el espacio recíproco de la misma manera que definimos la celda de Wigner-Seitz en la red directa.

Definición 2.5. *Comenzando por un punto de la red recíproca $\mathbf{G} = 0$, todos los $\mathbf{k}$ que están mas cerca a $\mathbf{0}$ que de cualquier otro punto de la red recíproca decimos que se encuentran en la **primera zona de Brilluoin**. De manera parecida, todos los puntos $\mathbf{k}$ que su segundo punto más cercano es el $\mathbf{0}$, decimos que pertenece a la **segunda zona de Brillouin**. De manera análoga podemos definir la tercera, cuarta... zona de Brilluoin.*

Al igual que la celda de Wigner-Seitz, existe un algoritmo simple para construir las zonas de Brilluoin. Dibuja las líneas entre los vecinos, y traza una línea perpendicular en el punto mitad entre ambos vecinos. Estas bisectrices formarán las fronteras de las zonas de Brillouin. Cualquier punto que puedas obtener desde el **0** hasta una de las fronteras es un vector de la primera zona de Brilluoin (véase imagen 2.4a). La construcción de la primera zona de Brilluoin análoga a la la celda de Wigner-Seitz.

(a) zonas de Brilluouin red cuadrada.

(b) primera zona de Brillouin de la red *fcc*.

Figura 2.4

2.2. Difracción

Sea una onda plana $e^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ incidente sobre un cristal. En esta sección queremos estudiar cual es la dirección de la onda dispersada para la que tenemos un máximo de difracción. Supongamos que la amplitud de la onda dispersada en la dirección $\mathbf{k}'$ (ver figura 2.5a) suponiendo *dispersión elástica* ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}|'$). En ese caso la amplitud de la onda (la intensidad es $I \propto A^2$) vendrá dada por

$$A_{\text{salida}} \propto \sum_{m,n} f_{mn} e^{i\Delta\phi_{mn}} \tag{2.2.1}$$

siendo $\Delta\phi_{mn} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{d}_{mn}$ la diferencia de fase entre la onda reemitida por un centro dispersor (m) y otro (n) a una distancia $\mathbf{d}_{mn}$ del primero. La suma (m, n) a todos los centros dispersores puede hacerse sumando a todas las celdas en *posiciones de red* $\mathbf{R}_n$ y a todos los átomos de la base en posiciones $\mathbf{r}_j$ dentro de cada celda, tal y como se puede ver en la figura 2.5b. Entonces esta distancia vendrá dada por $\mathbf{d}_{mn} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$ con lo que la amplitud de onda viene dada por:

$$A_{\text{salida}} \propto \sum_{n,j} f_j e^{-i(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)\cdot\Delta\mathbf{k}} = \sum_{j}^{\text{base}} f_j e^{-i\mathbf{r}_j\cdot\Delta\mathbf{k}} \sum_{n}^{\text{red}} e^{-i\mathbf{R}_n\cdot\Delta\mathbf{k}} \tag{2.2.2}$$

con $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. A f_j es el llamado *factor de forma atómico*, que da cuenta del distinto *poder dispersor* de los átomos de la base. El máximo de A_{salida} lo marca el segundo factor que suma a toda la red, pues es una suma del orden de 10^{23} términos frente a unos pocos del primero.

En cualquier caso no podemos despreciar este primer término, ya que de hacerse cero para alguna onda o dirección de onda, se anularía la amplitud de salida. Esto se estudiará en la siguiente sección 2.3. El máximo se alcanza con la condición de que

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{entero} \tag{2.2.3}$$

para cualquier vector de red $\mathbf{R}_n$. La interpretación es que todas las celdas (son las celdas las que están conectadas por vectores de red) deben reemitir en fase para que la suma sea máxima (ver figura 2.6a, solo con la interferencia constructiva hay máximo).

La condición (2.2.3) para $\Delta\mathbf{k}$ implica precisamente que para que haya un máximo $\Delta\mathbf{k}$ *debe ser un vector de la red recíproca*. Así pues, el resultado básico es que para que haya máximo de difracción (interferencia constructiva) se debe satisfacer

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \tag{2.2.4}$$

que también lo podemos expresar como

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

Elevando la ecuación (2.2.4) al cuadrado y teniendo en cuanta que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ es inmediato ver que esta condición se puede escribir en función del vector de ondas de la radiación incidente y de los vectores de la red recíproca del cristal:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + |\mathbf{G}|^2 = 0$$

Reemplazando $\mathbf{G}$ por $-\mathbf{G}$ en esta expresión, la condición de difracción es:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = |\mathbf{G}|^2 \Longleftrightarrow \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}| \tag{2.2.5}$$

y la dirección en la que se observa el máximo es entonces $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$.

Llamando *plano Bragg* a aquel que es mediatriz a cualquier vector de red de la red recíproca, la interpretación de (2.2.5) es que la difracción ocurre para los índices $\mathbf{k}$ incidentes tales que, con origen en un punto cualquiera de la red recíproca, su extremo caiga sobre un plano de Bragg (figura 2.6b). En particular, lo anterior es válido para la frontera de la *PZB*[4] por estar formada por planos de Bragg.

(a) Diferencia de camino recorrido por las ondas dispersadas por dos centros m,n separados $\mathbf{d}_{mn}$.

(b) Posición de los centros dispersores de cada celda n en posición $\mathbf{R}_n$.

Figura 2.5

[4] *PZB* ≡ Primera zona de Brilluoin. Véase definición 2.5.

(a) Reemisión de las celdas en fase o no según la dirección considerada

(b) Equivalencia geométrica de la condición de difracción dada por la Ec. 2.2.5.

Figura 2.6

2.2.1. Ley de Bragg

Otra formulación equivalente de la condición de difracción es la llamada **ley de Bragg** (1913), que admite que la radiación sufre una reflexión especular en los distintos planos reticulares (figura 2.7a) de modo que sólo si las reflexiones de dos sucesivos planos están en fase se observará máximo de difracción. Es muy fácil de ver que la diferencia de caminos entre planos sucesivos es de $2d\sin\theta$ por lo que esta cantidad deberá ser múltiplo entero de longitudes de onda λ, es decir,

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{2.2.6}$$

La equivalencia de la ley de Bragg (ecuación 2.2.6) con la formulación más general de las ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4 se deduce de la correspondencia vista entre vectores de la red recíproca y sistemas de planos reticulares. En efecto, el vector $\mathbf{G}$ a que hace referencia (2.2.4) de componentes $(h'k'l')$ no necesariamente primos entre sí, verifica $G = 2k\sin\theta$ (figura 2.7b). Sea ahora $\mathbf{G}_0$ el vector de la red recíproca paralelo a $\mathbf{G}$ más corto, que debe tener componentes (hkl) primas entre sí (por no haber otro más corto), y que verifica $\mathbf{G} = n\mathbf{G}_0$ (en componentes $h' = nh$, $k' = nk$, $l' = nk$). Como $G_0 = 2\pi/d$ (ecuación 2.1.13), al sustituir resulta $n2\pi/d = 2k\sin(\theta) \Rightarrow n\lambda = 2d\sin(\theta)$.

(a) Diferencia de camino recorrido por los haces reflejados especularmente por dos planos reticulares consecutivos.

(b) Correspondencia entre vectores de la red recíproca $\mathbf{G}$ y sistemas de planos de la red directa.

Figura 2.7

2.3. Factor de estructura

Como hemos dicho, no solo hay que tener en cuenta la dispersión por los centros de red, si no que también hay que tener en cuenta la dispersión cada celda de la red. Aunque las celdas estén en fase entre sí, si debido a la interferencia entre los átomos de cada celda estas no emiten, no habrá máximo de intensidad. Esto tendrá que ver con el concepto *reglas de selección* que introduciremos más tarde.

Ahora queremos precisar ahora la intensidad de los distintos máximos de difracción. En condición de máximo, la amplitud dispersada (dirección $\hat{\mathbf{k}}'$) es por 2.2.2 y 2.2.3, viene dada por

$$A_{\text{salida}} \propto N \sum_{j}^{\text{base}} f_j e^{-i\mathbf{r}_j \cdot \Delta\hat{\mathbf{k}}} = N S_{\mathbf{G}} \tag{2.3.1}$$

siendo N el número de celdas. El sumatorio denotado por $S_{\mathbf{G}}$ representa una *suma interferencial dentro de una celda* y se denomina **factor de estructura de la base**, que a su vez depende del **factor de estructura atómico** que representamos por f_j. y del *número de átomos y tipo de átomos de la base*. Impuesta la condición de máximo de red tendríamos que

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j}^{\text{base}} f_j e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}} \tag{2.3.2}$$

2.3.1. Factor de estructura atómico

El factor de forma del átomo genérico f_j, a su vez, no es sino una suma interferecnial interna (intraatómica).

$$f_j = \int n_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{G}} \mathrm{d}^3\mathbf{r} \tag{2.3.3}$$

siendo $n_j(\mathbf{r})$ la concentración electrónica en el elemento de volumen atómico $\mathrm{d}^3\mathbf{r}$ del átomo j, y donde ya se ha supuesto condiciones de máximo de difracción ($\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$). El factor de forma atómico, obtenido de la difracción de rayos x da información de la distribución atómica, observándose diferencias de sólo unos pocos por ciento respecto de los valores teóricos de los átomos libres.

2.3.2. Factor de estructura para bases poliatómicas

El factor de estructura atómico contiene una información muy relevante acerca de la estructura atómica. Sin embargo, no contiene nada de información acerca de como es la red (el factor de red a, si es una *fcc*, *bcc*...). Sin embargo el factor de estructura de la base también depende de la disposición de la red. Para esto tenemos que recordar que las redes cúbicas *fcc* y *bcc* pueden ser descritas como *sc* pero con bases poliatómicas. Por ejemplo, la *bcc* es una *sc* con una base diatómica tal que se encuentran en [0,0,0] y [a/2,a/2,a/2].

Como ya hemos dicho, esto hará que para ciertos máximos de difracción permitidos por la red estén prohibidos por la base atómica ($S_{\mathbf{G}} = 0$), lo que proporciona una valiosa información sobre su estructura. A las condiciones que deben verificarse para que no se anulen las llamamos **reglas de selección**. Como se puede ver en 2.3.2, dado que para que haya máximos $\Delta\mathbf{k}$ debe ser un vector de la red recíproca, y este a su vez puede ser expresado como una terna de (h, k, l), tendremos que

podremos expresar las reglas de selección diciendo que el vector de onda máximo de red (h, k, l) es o no es válido. Las condiciones para que se anulen:

Red	Condiciones
sc	No se anula nunca.
bcc	$h + k + l$ deben de ser impar.
fcc	En h, j, l un termino debe tener diferente paridad a los otros dos.
Diamante	(Regla *fcc*) o ($h + k + l = 2 + 4n$ con n entero)

2.3.3. Cálculo de reglas de selección

A continuación veremos como calcular las reglas de la *bcc*, la *fcc* y la estructura diamante.

Reglas de selección *bcc*

Consideremos un cristal de un átomo Z con estructura *bcc*. La estructura *bcc*puede ser descrita como una *sc* con dos átomos en las posiciones [0,0,0] y [a/2,a/2,a/2]. En ese caso calculamos $S_{\mathbf{G}}$:

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j}^{\text{base}} f_Z e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}} = f_Z \left(1 + e^{i2\pi(h/2+k/2+l/2)}\right) = f_Z \left(1 + e^{i\pi(h+k+l)}\right) = f_Z(1 + (-1)^{h+k+l})$$

Como podremos ver, no habrá máximo de difracción cuando el interior del paréntesis se anule, esto es que $h+k+l$ sea un número impar. En otras palabras, *habrá máximo de difracción cuando $h+k+l$ sea par*.

Lógicamente si la estructura está formada por dos átomos diferentes (por ejemplo, el CsCl), las reglas de selección cambiarán, ya que $f_{\mathbf{Cs}}$ no tiene por que ser igual a f_{Cl}. En ese caso:

$$S_{\mathbf{G}} = f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}}(-1)^{h+k+l}$$

Reglas de selección *fcc*

Para obtener la regla de selección de la *fcc* tenemos primero que decir cual es la base poliatómica para la cual puede ser descrita como una *sc*. La base es la siguiente:

$$\{[0, 0, 0], [1/2, 1/2, 0], [1/2, 0, 1/2], [0, 1/2, 1/2]\}$$

Aplicando esto en la ecuación 2.3.2:

$$S_{\mathbf{G}} = f_z \left(1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}\right)$$

Aunque mas complicada que la anterior, se puede ver que h, l, k deben compartir la misma paridad (todos impares o todos pares), aunque en cierto modo es una idea feliz. Si uno de los dos tiene una paridad diferente respecto a los otros dos, tendremos que habrá dos (-1) elevados a un número impar (los que se deducen de la suma del despareado con cada no de los otros dos individualmente) mientras que tendremos uno elevado a un número par (suma de los que tiene un número con la misma paridad). En ese caso $S_{\mathbf{G}} = 0$.

Regla selección diamante

La regla de selección del diamante es la mas complicada, ya que la base ahora tendrá 8 átomos, ya que por cada átomo en $\mathbf{r}$ tendremos que añadir uno en $\mathbf{r}+(1/4, 1/4, 1/4)$. Sin embargo si exigimos ya que se verifique la regla de selección de la *fcc* tendremos que $S_{\mathbf{G}}$ nos quedará solo dependiente de los 4 nuevos átomos:

$$S_{\mathbf{G}} = 4f_Z + f_Z\left(e^{i2\pi(h/4+k/4+l/4)} + e^{i2\pi(3h/4+3k/4+l/4)} + e^{i2\pi(3h/4+3k/4+l/4)} + e^{i2\pi(h/4+3k/4+3l/4)}\right)$$

dado que $e^{i\pi/2} = i$ tenemos que:

$$S_{\mathbf{G}} = 4f_Z + f_Z\left((i)^{h+k+l} + (i)^{3h+3k+l} + (i)^{3h+k+3l} + (i)^{3h+k+3l}\right)$$

de tal modo que

$$S_{\mathbf{G}} = 4f_Z + f_Z\left(1 + (i)^{2h+2k} + (i)^{2h+2l} + (i)^{2h+2l}\right)(i)^{h+k+l}$$

Como hemos impuesto la condición *fcc*, tenemos que el interior del paréntesis da 4, de tal modo que

$$S_{\mathbf{G}} = 4f_Z(1 + (i)^{h+k+l})$$

De tal modo que se anula si $h + k + l = 2 + 4n$ con n entero. También se puede describir como: se anula si $h + k + l = 2 \cdot (\text{impar})$ donde impar=$\{1, 3, 5, 7...\}$.

2.4. Diagramas de difracción

La condición de máximo (interferencia constructiva), tal como se expresa por ejemplo en la ley de Bragg, es muy exigente pues para observar un máximo de difracción en cierta dirección [figura 2.8 (a)] es necesario no sólo que exista un sistema de planos con la orientación adecuada (con respecto al haz incidente) sino que además tenga el interespaciado preciso dado por la ley de Bragg. Es por eso que para observar máximos experimentalmente se dan más *oportunidades* de cumplimiento girando el cristal según que ejes (*método del cristal giratorio*). Otro método consiste en pulverizar la muestra a analizar (*difractograma de polvo*). La presencia de granos cristalinos orientados al azar hace que los máximos de difracción tengan simetría cilíndrica [figura 2.8 (b)]. El detector se mueve *barriendo* el ángulo 2θ, obteniéndose un diagrama similar al mostrado.

Una pregunta que nos podemos hacer es: ¿Cómo podemos diferenciar, si solo obtenemos los picos de difracción, las reglas de selección o la estructura de nuestro cristal? Existen dos formas. La primera, la más sencilla, es usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1} = \frac{\sqrt{h_2^2 + l_2^2 + k_2^2}}{\sqrt{h_1^2 + l_1^2 + k_1^2}} \tag{2.4.1}$$

En un primer lugar calculamos los senos cocientes de nuestros valores experimentales, colocando el más pequeño de ellos en el divisor. Así obtendremos un conjunto de números dados por $\{\sin(\theta_1)/\sin(\theta_1), \sin(\theta_2)/\sin(\theta_1), \sin(\theta_3)/\sin(\theta_1)\}$... reales y mayores que uno. Debido a las reglas de selección de cada estructura, podremos hacer lo mismo con el cociente de las ternas. Colocando en la parte inferior la primera terna posible de la estructura (en el caso de la *sc* el (100), en el caso

Figura 2.8: Esquemas de dos métodos de difracción (cristal rotatorio y polvo) y ejemplo de difractrograma que se obtiene.

de la *bcc* la (110), en el de la *fcc* la (111)), y colocando arriba las posibles ternas que permite la estructura, podremos obtener un conjunto de valores para cada estructura. Ahora solo queda comparar y ver cuales son los valores que más coinciden. Si el conjunto del seno tiene valores similares a las del conjunto de la *fcc*, pues tendremos que dicho cristal es muy probable que tenga una estructura parecida.

Otra manera es realizar una tabla, asociando a cada uno de los ángulos un valor de la terna y ver cual es la que mas se acerca. Lógicamente este es un modelo experimental, y habrá diferencias, pero funciona correctamente.

Tanto la falta de monocromaticidad como de paralelismo del haz incidente contribuyen a ensanchar los máximos. También, los defectos cristalinos afectan a los difractogramas; así la presencia de dislocaciones afecta a la anchura de los máximos de difracción de modo que su análisis se emplea, por ejemplo, para el estudio de defectos de los metales trabajados en frío. La temperatura, que genera vibraciones alrededor de las posiciones de equilibrio, no contribuye sin embargo a ensanchar los picos sino a disminuir su intensidad. Esto se entiende porque a mayor temperatura, en cualquier instante, menos átomos hay en las posiciones regulares (de equilibrio) y, por otro lado, la contribución de los átomos desviados en una determinada dirección, que generaría cambio en el haz difractado, es anulado por los que están desplazados en el sentido opuesto.

Es interesante hacer notar que la existencia de interferencia constructiva de los N átomos de un cristal ($\sim 10^{28}\mathrm{m}^{-23}$) es posible sólo gracias a que éstos están en posiciones regulares, es decir, están *ordenados*. Que el orden está estrechamente asociado a la existencia de máximos de difracción lo muestra la figura 2.8 donde se ve la correspondencia entre el orden espacial limitado de los materiales que se denominan amorfos con su espectro de difracción. Aquí la existencia de los dos picos de difracción a bajo ángulo está asociada al orden de corto alcance (primeros vecinos) característico de estos materiales.

Figura 2.9: Efecto del desorden atómico en la difracción de rayos x.

Capítulo 3

Enlace cristalino

En este capítulo se estudian los distintos mecanismos de *cohesión* de los cristales. La *distribución electrónica* alrededor de los núcleos caracteriza, a nivel microscópico, el tipo de enlace cristalino: *covalente, metálico, molecular, iónico* y *de hidrógeno*. La *energía de cohesión* (aquella que se debe suministrar al cristal para separarlo en sus constituyentes) varía para los elementos cristalinos desde 0.02 eV/átomo en el Ne hasta 8.9 en el W.

3.1. Clasificación de los sólidos

El cálculo de la energía de cohesión requiere el conocimiento de los estados electrónicos en el cristal. Las funciones de onda electrónicas de los electrones de valencia de los átomos libres cambian (y en consecuencia la distribución de carga) cuando los átomos se unen formando el cristal. En función de cuánto cambian estos estados electrónicos, los sólidos suelen clasificarse en cuatro tipos fundamentales, con distribuciones electrónicas según muestra la figura 3.1:

- **Moleculares**: con cambio mínimo.
- **Iónicos** en los que hay trasferencia de carga.
- **Covalentes** en los que la distribución de carga es direccional y localizada.
- **Metálicos** con carga electrónica extendida a todo el cristal.

3.2. Cristales moleculares

Son aquellos en que los nudos están ocupados por moléculas en las que los *enlaces intermoleculares son débiles* (al menos respecto los intramoleculares). Ejemplo de estos son los gases inertes y gases orgánicos (metano...). Los átomos de gases inertes tienen las capas electrónicas cerradas con simetría esférica. La baja energía de ionización ($\sim 1\,\%$) sugiere que la distribución de carga no se distorsiona apreciablemente.

3.2.1. Interacción de *van der Waals-London*

La deformación atómica más sencilla que conduce a una interacción no nula entre átomos es el desplazamiento de la nube electrónica (*rígida*) de manera que aparezca un momento dipolar. El

Figura 3.1: Esquema de la distribución electrónica en los tipos de sólidos básicos

modelo simple que muestra en la figura 3.2 en el que se supone $x_1, x_2 \ll R$, permite dar cuenta de la existencia de una interacción atractiva entre átomos o moléculas neutros.

La energía de los dos osciladores sin interacción ($R \to \infty$) esférica

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{p_2^2}{2M} + \frac{1}{2}Cx_2^2 \tag{3.2.1}$$

Figura 3.2: Posiciones relativas de los osciladores.

donde $C = M\omega_0^2$ siendo ω_0 la frecuencia propia de vibración de la carga (rígida) negativa de los átomos y M su masa. Por su parte, la energía de interacción de Coulomb se expresa por

$$H_i = \frac{q^2}{R} + \frac{q^2}{R + x_1 - x_2} - + \frac{q^2}{R + x_1} - + \frac{q^2}{R - x_2} \approx -\frac{2q^2 x_1 x_2}{R^3} \tag{3.2.2}$$

donde $q^2 = e^2$ en unidades cgs o $q^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$ en mks. El hamiltoniano total $H = H_0 + H_i$ se puede

diagonalizar para obtener sus valores propios, introduciendo las llamadas *variables normales*

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \qquad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \tag{3.2.3}$$

$$p_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) \qquad p_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) \tag{3.2.4}$$

de modo que

$$H = \left[\frac{p_s^2}{2M} + \frac{1}{2}\left(C - \frac{2q^2}{R^3}\right)x_s^2\right] + \left[\frac{p_a^2}{2M} + \frac{1}{2}\left(C + \frac{2q^2}{R^3}\right)x_a^2\right] \tag{3.2.5}$$

Formalmente el problema se reduce al de dos *osciladores* independientes, de frecuencias propias:

$$\omega_s^2 = \omega_0^2 - \frac{2q^2}{MR^3} \quad \omega_a^2 = \omega_0^2 + \frac{2q^2}{MR^3} \tag{3.2.6}$$

En la aproximación $\frac{2q^2}{MR^3} \ll \omega_0^2$, podríamos escribir:

$$\omega_s^a = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3}\right)\right] \cong \left[1 \pm \frac{1}{2}\left(\frac{2e^2}{CR^3} - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{CR^3}\right)^2 + \cdots\right)\right] \tag{3.2.7}$$

en donde $\omega_0 = (C/m)^{1/2}$. Dado que la energía del punto cero del sistema es $\hbar\omega_0$, ahora el cambio de energía (por oscilador) debido al acoplamiento será $\Delta E = \frac{1}{2}(\hbar\omega_s + \hbar\omega_a - 2\hbar\omega_0)$, que es

$$\Delta E \approx -\frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(\frac{q^2}{CR^3}\right)^2 \propto -C^{-3/2}R^{-6} \tag{3.2.8}$$

La dependencia (3.2.8) coincide con la clásica *dipolo-dipolo inducido*. Observar sin embargo que la interacción es un efecto cuántico en cuanto que $\Delta E \to 0$ si $\hbar \to 0$. Esta interacción es la denominada *interacción de van der Waals*, y es la interacción atractiva principal de los gases inertes y también de los cristales de muchas moléculas orgánicas. La interacción de van der Walls no depende para su existencia de ningún solapamiento de las densidades de carga de los dos átomos.

Interacción repulsiva

Cuando se aproximan los dos átomos sus distribuciones de carga se solapan gradualmente, cambiando por tanto la energía electrostática del sistema. A separaciones suficientemente pequeñas, la energía de solapamiento es repulsiva y en gran parte se debe al **principio de exclusión de Pauli**. El enunciado elemental de este principio es que dos electrones no pueden tener iguales todos sus números cuánticos. Cuando las distribuciones de cargas de dos átomos se solapan existe una tendencia para que los electrones del átomo B ocupen parte del átomo A, ya ocupados por electrones del mismo átomo A y viceversa.

El principio de Pauli impide la ocupación múltiple, y la distribución de electrones al de los átomos con capas cerradas o llenas pueden solaparse solamente si están acompañadas por la promoción parcial de los electrones a estados energéticos más altos no ocupados de los átomos. Así, pues, el solapamiento electrónico aumenta la energía total del sistema y da una contribución repulsiva a la interacción. Es por tanto de esperar un potencial que tenga una parte repulsiva (positiva) y una atractiva (negativa). Los datos experimentales de los gases inertes pueden ajustarse bien por un

potencial *semiempírico* con dependencia de la separación entre átomos según R^{-12}. El potencial dado al juntar ambas interacciones se llama potencial de Lennard-Jones, y lo describimos en el siguiente apartado.

3.2.2. Interacción de Lennard-Jones

El potencial de interacción por par de átomos i y j (a distancia r_{ij}) resultante (contribución atractiva más repulsiva) puede escribirse Coulomb

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \tag{3.2.9}$$

Esta ecuación describe la llamada **interacción de Lennard-Jones** o **interacción 6-12**. Un modelo parecido a este es el *modelo de las esferas duras*, en el que $U(r_{ij})$ definida a cachos de tal modo que para $r < R$ (siendo R el radio del átomo/molécula/ión) tendremos que $U = \infty$. Sin embargo esta función experimental, describe mucho mejor el comportamiento de los sólidos. Los parámetros ϵ y σ pueden determinarse a partir de medidas de viscosidad y coeficientes de Virial en la fase gaseosa. El potencial total sobre un átomo i cualquiera esférica

$$U_i = \sum_{j \neq i}^{N} U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{6} \right] \quad \text{con } B = \sum_{i \neq j}^{N} p_{ij}^{-12} \quad A = \sum_{i \neq j}^{N} p_{ij}^{-6} \tag{3.2.10}$$

siendo R la distancia entre vecinos más próximos y $p_{ij} = r_{ij}/R$. Las sumas A y B dependen de la estructura cristalina. En el cuadro 3.1 (izquierda) se dan sus valores para algunas de las más comunes. Para calcular estos parámetros podemos usar aproximaciones a primeros vecinos/segundos vecinos, o usar métodos computacionales.

Figura 3.3: Potencial de Lennard-jones para variables reducidas ($\epsilon, \sigma = 1$)

El potencial total del cristal resulta (factor 1/2 para impedir que se cuenten dos veces el mismo par de átomos, ya que la interacción i→j también aparece en j→i):

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i}^{N} U_i = 2\epsilon N\left[B\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - A\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \tag{3.2.11}$$

A partir de la ecuación 3.2.11 se puede calcular la distancia de equilibrio R_0 por la condición $(\mathrm{d}U/\mathrm{d}R)_{R_0} = 0$ obteniéndose la ecuación:

$$-2N\epsilon\left[12B\frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6A\frac{\sigma^6}{R_0^7}\right] = 0 \tag{3.2.12}$$

de lo cual puede deducirse:

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2B}{A}\right)^{1/6} \tag{3.2.13}$$

con un valor de $R_0 = 1.09$ para la estructura *fcc*. En cuanto a la energía de cohesión (en equilibrio) a temperatura cero se puede obtener sin más que sustituir en 3.2.11 $R = R_0$ resultando

$$U_0(R_0) = -N\epsilon\left(\frac{A^2}{2B}\right) \tag{3.2.14}$$

La estructura con menor U_0 es la *fcc* ($-8.6N\epsilon$), que es la que tienen todos los cristales de gases nobles. Las correcciones mecano cuánticas a U_0 alcanzan un 28 % en el Ne, 10 % para el Ar, un 6 % para el Kr y un 4 % en el Xe. Los valores experimentales para algunos gases nobles (*fcc*) son los mostrados en el cuadro 3.1 (derecha).

Cuanto más pesado es el átomo, menor es la corrección cuántica (y por tanto mejor resultado dará este valor de la energía). Podemos comprender el origen de la corrección cuántica mediante la consideración de un modelo sencillo en el que el átomo está confinado por sus límites fijos. Si la partícula está encerrada en un volumen caracterizado por una distancia R (que podría ser el radio de los átomos en el cristal o la distancia entre átomos más próximos), tendremos que aplicando el principio de incertidumbre $p \sim \hbar/R$ nos lleva a una corrección de energía aproximada (por átomo [1]) de:

$$E \sim \frac{p^2}{2M} \sim \frac{\hbar^2}{2MR^2}$$

De este modo la corrección cuántica del punto cero es *inversamente proporcional a la masa*, tal y como se puede ver en el radio

$$R_0 = \frac{(2B/A)^{1/6}\sigma}{(1 - \hbar^2 R_0^4/12\epsilon m A\sigma^6)^{1/6}} \tag{3.2.15}$$

que como podemos ver es mayor cuando menor sea la masa de los átomos.

Las diferencias entre energías son muy pequeñas entre la *fcc* y a *hcp*, tal y como podemos ver en la siguiente tabla (tabla 3.1). La razón de esto es que ambas estructuras, tal y como hemos visto en el capítulo 1 son las estructuras compactas por antonomasia, por lo que las diferencias energéticas

[1] Por lo que si se necesita tener en cuenta en las anteriores ecuaciones para calcular el valor del equilibrio R_0 o $U(R_0)$ (3.2.13, 3.2.14) se necsita multiplicar por N

entre ambas serán diferentes. Que un sólido adopte una u otra dependerá de la variación del potencial de Lennard-Jones o de las posibles impurezas.

Estructura	B	A	$A^2/2B$
fcc	12.122	14.454	8.617
hcp	12.132	14.455	8.236
bcc	9.114	12.253	8.611

Elemento	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	1.14	1.11	1.10	1.09
$-U/N\epsilon$	5.59	8.24	8.61	8.62
$-U_0$(eV/at.)	0.02	0.08	0.12	0.17

Tabla 3.1: A la izquierda los parámetros A y B para las estrucutras indicadas. A la derecha valores experimentales para los cristales de gases nobles con estrucutra *fcc*.

Como podemos ver el valor de la energía de cohesión de equilibrio para los enlaces de van der Waals (3.2.14) cumple que $U_0 \propto A^2/2B$, por lo que una estructura será más energéticamente favorable cuanto mayor sea este cociente $A^2/2B$. En el caso de los cristales inertes podemos ver que la energía de cohesión es máxima para la estructura *fcc*(tabla 3.1), lo cual se corrobora con los datos experimentales.

3.3. Cristales iónicos

La interacción de largo alcance entre iones con carga $\pm q$ es la interacción electrostática $\pm q^2/r$ que es atractiva entre iones de carga opuesta e iones de la misma carga. Los iones se distribuyen por sí mismos en la estructura cristalina que dé la interacción atractiva más fuerte compatible con la interacción repulsiva a distancias cortas entre los iones de los átomos, de tal forma que uno de los iones forma una estructura mientras que el otro ion se va metiendo en los huecos. El enlace iónico es fuerte (6-12 eV/ion) y es el resultado de la interacción electrostática *directa* de iones con *capas electrónicas completas*, como por ejemplo el Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$) y Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

Las interacciones repulsivas entre estos iones con configuraciones de gases inertes son semejantes a las correspondientes a los mismos átomos de gases inertes (esto es, una interacción repulsiva del tipo B/r^n donde B es una constante semiempírica). La parte de interacción de van de Waals de la interacción atractiva en cristales iónicos es minúscula (del 1 o 2 por ciento), por lo que no es tenido en cuenta. La contribución principal de la energía de enlace de los cristales iónicos es electrostática (recordemos que la de van der Waals es dipolar), y se denomina **energía de Madelung**. Esta contribución podrá ser estimada por la **constante de Madelung** que definiremos posteriormente.

La constante de Madelung aparece al calcular la energía (potencial) de cohesión de un cristal iónico admitiendo una energía potencial por pares de forma

$$U_{ij} = \frac{\pm q^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n} \tag{3.3.1}$$

donde B y n ($n \gg 1$) son desconocidos ($q^2 = e^2$ en unidades cgs o $q^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$ en mks). Otra aproximación válida sería utilizar una intersección repulsiva de la forma, tal que

$$U_{ij} = \frac{\pm q^2}{r_{ij}} + \lambda \exp(-r_{ij}/\rho)$$

donde λ y ρ son parámetros empíricos. El desarrollo que vamos a hacer ahora pero usando este potencial se puede encontrar en el capítulo 3 del Kittel [2], por lo que recomendamos leer esta parte

[2] Análogamente a las sumas en 3.2.11, al sumar 3.3.1 para todos los pares (N átomos) se tiene [3]:

$$U = \frac{N}{2}\left(\frac{BA_n}{R^n} - \frac{\alpha q^2}{R}\right) \tag{3.3.2}$$

con

$$A_n = \sum_{i\neq j} p_{ij}^{-n} \qquad \alpha = \sum_{j\neq i} \pm p_{ij}^{-1} \quad p_{ij} = \frac{r_{ij}}{R} \tag{3.3.3}$$

tal que a α se conoce como **constante de Madelung** y *su valor depende de la estructura* (número de primeros vecinos, de segundos vecinos, distancias relativas...) (cuadro 3.2).

Estrucura	ClNa	ClCs	ZnS cúbica
α	1.748	1.763	1.638

Tabla 3.2: Constante de Madelung para algunas estructuras muy comunes.

La separación de equilibrio R_0 se calcula a partir de la condición $(\partial U/\partial R)_{R_0} = 0 \Rightarrow R_0 = (nBA_n/\alpha q^2)^{1/(n-1)}$, a la cual

$$U(R_0) = -\frac{N}{2}\frac{\alpha q^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{3.3.4}$$

El exponente n puede relacionarse con el **coeficiente de compresibilidad**

$$K \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_{R_0}$$

(donde P es la presión y V el volumen) según la ecuación

$$n = 1 + 18R_0^4/Kq^2\alpha \tag{3.3.5}$$

Para ver la relación entre la energía y el coeficiente de compresibilidad tenemos que definir el módulo de comprensibilidad B_0, como el inverso del coeficiente de compresibilidad:

$$B_0 = -V\,(\partial P/\partial V)_{R_0} \tag{3.3.6}$$

Dado que $P = -(\partial U/\partial V)_{R_0}$ [4] el módulo de comprensibilidad es, entonces:

$$B_0 = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{R_0} \tag{3.3.7}$$

Dado que U está definido en función de R, y V es una función de R, podemos, tras hacer unos pocos cálculos (como tener en cuenta que $(\partial U/\partial R)_{R_0} = 0$), podemos llegar a que:

$$B_0 = -V\frac{\partial^2 U}{\partial R}\left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)^2 \tag{3.3.8}$$

[2] Realmente no acaba usando este potencial, ya que solo aplica el potencial con la exponencial a los primeros vecinos (que denota por z) mientras que al resto le aplica el potencial electrostático. Es bastante llamativo como a pesar de usar otro potencial acaba llegando al miso rsultado de la energía $U(R_0)$.

[3] Al igual que antes, el factor 1/2 se debe a que no podemos sumar dos veces la contribución de la misma interacción

[4] Para ver esto basta con recordar la expresión termodinámica de la energía interna: $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ de tal modo que $P = (\mathrm{d}U/\mathrm{d}V)_S$ a S constante. Podemos asumir una entropía constante ya que por ahora el sistema es perfecto, está en equilibrio y es infinito. Aún así podemos pesar como esto como una aproximación.

en $R = R_0$. Hay que tener en cuenta que $V = \beta N R^3$ (en tres dimensiones), siendo β un *factor de estructura de la base* (por ejemplo, para el NaCl es 1). Así podremos estudiar el comportamiento de K respecto a U.

Es probable que veamos la energía definida como negativa, por lo que los signos para cada ejercicio pueden cambiar. Como ejemplo para el NaCl (*fcc*), a partir del valor experimental $K = 3.3 \times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{dyna}$ y $\alpha = 1.75$ se obtiene $n = 9.4$. También para el NaCl se obtiene que $\rho = 0.3$ Å admitiendo una forma exponencial para la interacción repulsiva, de modo que resulta ser ésta de muy corto alcance.

Las energías de cohesión de cristales iónicos típicos como los haluros alcalinos se predicen según ecuación 3.3.4, con una precisión mejor que el 10 %. El término $-N\alpha q^2/2R_0$ representa prácticamente el 90 % de $U(R_0)$. En el cuadro 3.3 se dan estos valores para algunos *haluros alcalinos*.

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	10.5	9.31	8.25	7.86	7.50
	12.6	**10.9**	**9.44**	**8.94**	**8.38**
Cl	8.63	7.94	7.19	6.94	
	9.82	**8.94**	**8.00**	**7.69**	
Br	8.25	7.56	6.86	6.63	
	9.19	**8.44**	**7.63**	**7.38**	
I	7.69	7.06	6.50	6.31	
	8.38	**7.75**	**7.13**	**6.88**	

Tabla 3.3: Energía de cohesión experimental (eV/par-de-iones). En negrita la energía de cohesión teórica considerando sólo el término $N\alpha q^2/2R_0$.

3.4. Cristales covalentes

El enlace covalente entre dos átomos, muy común en los compuestos orgánicos, involucra a sendos a electrones de valencia que son compartidos. Este *solapamiento* asociado de carga electrónica en la dirección de la unión de los átomos genera un enlace fuerte (7.3 eV/átomo en el diamante). Los cristales covalentes suelen ser duros y quebradizos.

Los cristales covalentes están formados por átomos que tienen capas electrónicas semillenas, de forma que el número de electrones a ser transferidos de unos átomos a otros (para completar capas electrónicas) es demasiado grande para que sea energéticamente posible. El ejemplo típico es el diamante con átomos C de estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. El mecanismo de enlace no se basa por tanto en que los átomos cedan o ganen electrones si no en que éstos sean *compartidos* por átomos vecinos. Por compartir se quiere decir que las funciones de ondas de **dos** electrones correspondientes a **dos** átomos **vecinos** solapan de forma que la probabilidad de encontrar cualquiera de los dos electrones en todo el espacio entre los dos núcleos es muy alta.

El enlace covalente es característico de átomos de electronegatividad similar y su capacidad de enlazar reside en que por un lado los electrones están próximos a ambos núcleos a la vez (energía potencial más baja) y por otro la función de onda está más deslocalizada (menor energía cinética). El ejemplo más sencillo de enlace covalente en la molécula H_2: un átomo de estructura $1s^1$ necesita

un electrón para completar la capa, y lo hace compartiendo dos electrones con otro átomo H (véase 3.4.1 y 3.4.2).

Algunas propiedades, en particular la energía de cohesión, de los cristales covalentes se puede estudiar utilizando algunos de los resultados que se obtienen para la molécula H_2 porque se pueden considerar un conjunto (ordenado) de pares de átomos unidos por el mecanismo de compartir sendos electrones. La diferencia reside en que mientras que para la molécula H_2 las funciones de onda que se solapan son funciones de onda asociadas a cada átomo, en el caso de cristales esas funciones son a su vez *mezcla de orbitales* atómicos s, p que son los llamados *híbridos* (véase 3.4.3) . El mecanismo de compartir electrones determina que el enlace covalente sea *direccional* (distribución de carga electrónica localizada en la línea de unión entre átomos vecinos) y *saturable* (cada átomo no puede formar más enlaces que átomos tenga en la capa incompleta).

3.4.1. La molécula ion de hidrógeno H_2^+

Esta molécula ilustra lo esencial del enlace covalente y admite solución exacta minimizando $\langle E\rangle = \langle\Psi|H|\Psi\rangle$ donde

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{q^2}{r_a} - \frac{q^2}{r_b} + \frac{q^2}{R}$$

es el Hamiltoniano del electrón y los dos núcleos, supuestos éstos en reposo (*aproximación adiabática*). Una aproximación es suponer que la función de onda al acercar los núcleos (que llamaremos *orbital-molecular*) es representable por una combinación lineal de los orbitales atómicos aislados ($R \to \infty$, ver figura 3.4), con energías $E_a = E_b = E_0$:

$$\Psi = C_a\Psi_a + C_b\Psi_b \tag{3.4.1}$$

Figura 3.4: Distribución de carga electrónica en torno al núcleo a o al b y posiciones relativas.

donde C_a y C_b son coeficientes a determinar. De la condición de normalización $\int_V \Psi\Psi^* d^3r = 1$ se obtiene

$$C_a^2 + 2C_aC_bS + C_b^2 = 1 \quad \text{con} \quad S = \int_V \Psi_a^*\Psi_b d^3r \tag{3.4.2}$$

El valor medio de la energía se calcula según:

$$\langle E\rangle = \int_V \Psi^* H\Psi d^3r = C_a^2H_{11} + C_aC_bH_{12} + C_aC_bH_{21} + C_b^2H_{22} \tag{3.4.3}$$

Los términos H_{ij} vienen dados Por

$$H_{11} = \int_V \Psi_a^* H \Psi_a \mathrm{d}^3 r = H_{22} = \int_V \Psi_b^* H \Psi_b \mathrm{d}^3 r = -E_0 + \frac{q^2}{R} - A$$
$$H_{12} = \int_V \Psi_a^* H \Psi_b \mathrm{d}^3 r = H_{21} = \int_V \Psi_b^* H \Psi_a \mathrm{d}^3 r = -E_0 S + \frac{q^2}{R} S - J$$

donde

$$A = \int_V \Psi_a \frac{q^2}{r_b} \Psi_a \mathrm{d}^3 r = \int_V \Psi_b \frac{q^2}{r_a} \Psi_b \mathrm{d}^3 r$$

es la llamada *integral de Coulomb* [representa la interacción del protón *a (b)* con el electrón alrededor del protón *b(a)*] y

$$J = \int_V \Psi_a^* \frac{q^2}{r_b} \Psi_b \mathrm{d}^3 r = \int_V \Psi_b^* \frac{q^2}{r_b} \Psi_a \mathrm{d}^3 r > 0$$

es la *integral de canje* (no tiene *interpretación clásica*). En este caso, como la distribución de carga alrededor de ambos núcleos debe ser la misma

$$C_a^2 = C_b^2 \Rightarrow C_a = \pm C_b$$

con lo cual sustituyendo en la ecuación 3.4.2 se obtiene que

$$C_a = C_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \Rightarrow \Psi_+ = \frac{\Psi_a + \Psi_b}{\sqrt{2(1+S)}} \tag{3.4.4}$$
$$C_a = -C_b = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \Rightarrow \Psi_- = \frac{\Psi_a - \Psi_b}{\sqrt{2(1-S)}} \tag{3.4.5}$$

La solución que así resulta son dos nuevos autoestados, que se corresponden con las combinaciones simétrica y antisimétrica de Ψ_a y Ψ_b, denominados orbital enlazante (Ψ_+) y orbital antienlazante (Ψ_-), de energías, respectivamente

$$\epsilon_+ = -E_0 + \frac{q^2}{R} - \frac{A+J}{1+S} \approx -E_0 - J \tag{3.4.6}$$
$$\epsilon_- = -E_0 + \frac{q^2}{R} - \frac{A-J}{1-S} \approx -E_0 + J \tag{3.4.7}$$

Como se ve en la figura 3.5 la mayor densidad de carga es la solución simétrica en el espacio entre núcleos es la diferencia distintiva. Esta configuración es la de menor energía porque el electrón está menos confiando y tiene por tanto una menor energía cinética E_c (valor medio de $\nabla^2\Psi$ menor). Lo mismo vale para la energía potencial E_p por cuanto el electrón, en el estado simétrico, está en medio más cerca de ambos núcleos a la vez.

La energía de disociación (energía de cohesión), E_D, y la distancia internuclear en el equilibrio , R, de la molécula H_2^+, son respectivamente 2.79 eV y 1.06 Å. Evaluando las integrales H_{ij}, A, S, etc. precedentes, y utilizando funciones de onda $1s$ para los orbitales atómicos ($\Psi \propto e^{-r/a_0}$ donde $a_0 = 0.529$Å es el *radio de Bohr*). Si además de orbitales $1s$ se incluyen los orbitales $2s$ y $2p$ en la ecuación 3.4.1 se obtiene $E_D = 2.71$eV y $R = 1.06$Å de modo que el modelo da cuenta cuantitativamente de la molécula H_2^+.

Figura 3.5: Distribución de carga electrónica para las soluciones Ψ_- y Ψ_+ y los correspondientes niveles de energía.

3.4.2. La molécula de hidrógeno (H_2)

Es el ejemplo más sencillo de molécula neutra y prototipo de enlace covalente: enlace entre átomos (*objetos* neutros) por medio de electrones igualmente compartidos. Este mecanismo necesariamente comprende el tomar un electrón de cada uno de ellos para formar el enlace. El hamiltoniano es ahora

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{q^2}{r_{a_1}} - \frac{q^2}{r_{a_2}} - \frac{q^2}{r_{b_1}} - \frac{q^2}{r_{b_1}} + \frac{q^2}{r_{12}} - \frac{q^2}{R}$$

La presencia del término q^2/r_{12}, qeu da cuenta de la interacción repulsiva entre los dos elecrrones, impide obtener una solución exacta para la molécula de hidrógeno. Ignorando este término, en la llamada *aproximación de electrones independientes*, pueden aplicarse directamente los resultados obtenidos para el ion H_2^+: la existencia de un estado enlazante y otro antienlazante. El estado de más baja energía se obtiene poniendo ambos electrones en el orbital enlazante, con sus espines opuestos para no violar el principio de exclusión, como se indica en la figura . Este hecho está de acuerdo con el llamado *principio de máximo solapamiento*, según la cual la configuración más estable es aquella en la que las funciones de onda electrónicas individuales solapan lo máximo posible (el aumento de la energía de interacción electroestática se compensa con la disminución de la energía de confinamiento). Este principio exige que, en general, un átomo no puede formar más enlaces covalentes que electrones tenga fuera de capas cerradas (en particular, el H sólo puede formar un enlace). Por esto se dice que el enlace covalente es *saturable*.

Para obtener la energía de cohesión de la molécula H_2 existen dos métodos aproximados que se aplican en general a otras moléculas y sólidos: el de *orbitales moleculares* y el de *electrones de valencia*. En el primero el estado molecular fundamental se representa por la función

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_+(\mathbf{r}_1)\Psi + (\mathbf{r}_2) \tag{3.4.8}$$

que es simétrica bajo el intercambio de las coordenadas electrónicas (para hacer la función de onda *total* antisimétrica, la función de onda de espín debe ser antisimétrica $\Rightarrow$ espines antiparalelos) y para Ψ_+ se utiliza el orbital enlazante obtenido para el ion H_2^+, $\Psi_+ \propto \Psi_a + \Psi_b$. Así:

Figura 3.6: Energía con dos electrones en el estado enlazante (espines opuestos) y con un electrón en el estado enlazante.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\Psi_a(\mathbf{r}_1) + \Psi_b(\mathbf{r}_1)]\,[\Psi_a(\mathbf{r}_2) + \Psi_b(\mathbf{r}_2)] \tag{3.4.9}$$

En la aproximación de elctrones independientes y utilizando orbitales $1s$ para las funciones atómicas Ψ_a y Ψ_b se obtiene $E_D = 2.65$eV y $R = 1.6a_0$, a comparar con los experimentales $E_D = 4.72$eV y $R = 1.40a_0$. El origen de este desacuerdo se halla en el error cometido por la necesiddad de tener en cuenta otros orbitales además del $1s$, pero sobre todo por aproximar la función de onda $\Psi(r_1, r_2)$ según la ecuación 3.4.9. Si se desarrolla el producto de esta ecuación se obtiene

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_a(\mathbf{r}_2) + \Psi_b(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1) \tag{3.4.10}$$

Como Ψ_a es grande cerca del núcleo, a y Ψ_b lo cerca del núcleo b, los dos primero sumandos de la ecuación 3.4.10 tienen una interpretación física muy diferente de la de los dos últimos. Éstos dan la amplitud de probabilidad de encontrar dos átomos neutros de hidrógeno (H+H), mientras que los dos primeros sumandos dan la amplitud de probabilidad de encontrar un protón *desnudo* H^+ y un ion hidrógeno negativo H^+ y un ion hidrógeno negativo H^- (H^++H^-). En la aproximación de electrones independientes estos estados tienen la misma energía (un electrón tiene una energía de enlace de 13.6 eV con un protón independientemente de si ya está enlazado con otro electrón) y por ello sus funciones de onda se mezclan con igual peso. Sin embargo, es bien conocido que un electrón se enlaza con un átomo neutro de hidrógeno para formar H^- sólo por 0.7 eV (debido a la fuerza de repulsión del primer electrón). Por lo tanto, al menos a separaciones a las que se pueda diferenciar claramente entre los estados H^++H^- y H+H, la aproximación de electrones independientes es mala. Existen refinamientos dentro del método de *orbitales moleculares* que mejoran el acuerdo con los datos experimentales, en particular, dando *pesos* distintos a los sumandos de la ecuación 3.4.10.

El método de *electrones de valencia* desprecia por completo la configuración H^++H^-, de modo que usa la función de onda aproximada

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1) \tag{3.4.11}$$

Utilizando el hamiltoniano completo (sin despreciar el término repulsivo), orbitales $1s$ para Ψ_a y Ψ_b, y aplicando el cálculo variacional se obtiene $E_D = 3.14$ eV y $R = 1.64a_0$ que está más cerca de los valores experimentales. El acuerdo se mejora considerando además orbitales p, la polarización de los orbitales atómicos.

3.4.3. Hibridación

La hibridación es una característica del enlace covalente que se origina en átomos con varios electrones fuera de una capa cerrada. De acuerdo con el principio genérico de *máximo solapamiento* que rige el enlace covalente entre orbitales $1s$ del H_2 ($1s^2$) es más débil que el enlace entre orbitales $2p$ del F_2 ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$), por ser esta más direccional (*lóbulos p*) y por tanto permitir más solapamiento. En medio de ambos está el de la molécula HF formado por el solapamiento del orbital $1s$ del hidrógeno y el $2p$ del flúor.

Para estar en condiciones de máximo solapamiento puede ser rentable que se produzca primero una *promoción* (excitación) electrónica dando lugar a la formación de nuevos estados, los llamados *orbitales híbridos*, que serán los que se enlacen con orbitales híbridos de átomos vecinos recuperando en el enlace la energía invertida en la promoción. Por ejemplo, en la formación de la molécula Cl_2Be (Be: $1s^2 2s^2$, Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3p_x^1 3p_y^2 3p_z^2$) previamente en el Be se produce la promoción $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1$ formándose luego los llamados híbridos sp, como se ilustra en la figura 3.7 (izquierda), cada uno de los cuales se enlaza con el orbital $3p_x$ de cada átomo de cloro.

Figura 3.7: Formación de los orbitales híbridos sp^1 (izquierda) y sp^2 (derecha).

Figura 3.8: Orbitales híbridos sp^3.

La molécula BH_3 resulta de la promoción $1s^2 2s^2 2p_x^1 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ del boro dando lugar a los híbridos sp_2, como se muestra en la figura 3.7 (derecha) con cada uno de los cuales se enlaza a un H.

Otro ejemplo son los híbridos sp^3 tetraédricos del C que resultan de la promoción previa

$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Se forman luego, por combinación lineal de los estados, orbitales híbricos que apuntan a los vértices de un tetaedro regular (figuras 3.8 y 3.9 (a)) y constituyen la base del cristal de diamante y de los semiconductores.

Los enlaces se forman por el acoplamiento de orbitales híbridos de dos átomos vecinos a, b que apunten en la misma dirección

$$\Psi = C_a|h(a)\rangle + C_b|h(b)\rangle \tag{3.4.12}$$

El tratamiento es análogo al que se sigue para la molécula H_2 (los orbitales híbridos h son sólo algo más complejos que los atómicos al igual que el hamiltoniano) y se obtienen también dos soluciones: un estado enlazante y otro antienlazante. En el estado fundamental los electrones ocuparán los estados de más baja energía (estado enlazante), como se indica en la figura 3.9(b).

En la aproximación del *orbital enlazante*, el cristal puede verse como una estructura periódica de orbitales enlazantes entre los átomos vecinos. La energía de cohesión del cristal es $\frac{z}{2}NE_{1\text{enlazante}}$ siendo N el número de átomos del cristal, z el número de coordinación, $E_{1\text{enlazante}} = 2(E_+ - E_0 - E_{\text{prom}})$ y E_{prom} la energía para promocionar un electrón a un orbital de un nivel superior y así producir orbitales híbridos. Incluyendo los llamados *efectos de metalicidad* (interacción de un orbital enlazante de un átomo con los antienlazantes de los átomos vecinos), esta aproximación de las energías de la tabla 3.4.

	C	Si	Ge	Sn
Calculada	14.2	5.0	4.6	3.5
Experimental	**7.3**	**4.6**	**3.9**	**3.1**

Tabla 3.4: Energías de cohesión (eV/átomo) de algunos cristales covalentes.

Figura 3.9: Niveles de energía asociados al enlace entre orbitales híbridos.

3.5. Cristales metálicos

El enlace metálico puede considerase como caso límite del enlace iónico, en el cual los iones negativos son precisamente electrones. La diferencia crítica es que la masa muy pequeña del electrón hace que su energía del punto cero sea grande, de modo que no está localizado en un punto de red, lo que a su vez da cuenta de la alta conductividad eléctrica.

Considérese el modelo idealizado (figura 3.10) consistente en iones positivos puntuales de valencia Z situados regularmente y bañados por un mar de carga negativa que consideremos confinada en volúmenes esféricos de radio R alrededor de cada ion, de modo que la carga electrónica neta alrededor de cada ion es $Ze(\Rightarrow$ densidad de carga $n = Ze/\frac{4}{3}\pi R^3)$. R o equivalentemente la concentración n es desconocida y será determinada por la condición de energía mínima.

Figura 3.10: Modelo de cirstal metálico.

Para determinar la energía comenzamos por calcular la energía potencial. La carga a distancia r de un ion es

$$q(r) = Ze - n\frac{4}{3}\pi r^3 = Ze\left(1 - \frac{r^3}{R^3}\right) \tag{3.5.1}$$

y entonces el potencial electrostático es $\phi(r) = q(r)/4\pi\epsilon_0 r$. La energía electrostática atractiva ion-electrón será $\mathrm{d}U_{\text{atrac}} = \phi \mathrm{d}q$, es decir,

$$\mathrm{d}U_{\text{atrac}} = \underbrace{\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}\left(1 - \frac{r^3}{R^3}\right)}_{\phi}\underbrace{\frac{-3Ze}{R^3}r^2\mathrm{d}r}_{\mathrm{d}q} = -3Z^2e^2\left(1 - \frac{r^3}{R^3}\right)\frac{r\mathrm{d}r}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{3.5.2}$$

Integrando sobre el volumen en R se obtiene la energía potencial por átomo

$$U_{\text{atrac}} = \frac{-3Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}\int_0^R\left(1 - \frac{r^3}{R^3}\right)r\mathrm{d}r = -\frac{9Z^2e^2}{40\pi\epsilon_0 R} \tag{3.5.3}$$

Esta energía potencial contabiliza la interacción atractiva entre iones y electrones así como la repulsión electrón-electrón. Obsérvese que en este modelo no hay interacción entre átomos por ser éstos neutros y esféricamente simétricos.

Falta la energía cinética de los electrones. Esta es muy elevada debido fundamentalmente a su carácter fermiónico: el *principio de exclusión de Pauli* los obliga a ocupar estados distintos, cada vez más energéticos, de modo que incluso a $T = 0$K los más energéticos alcanzan una energía cinética del orden de ~eV. Como se verá en el capítulo 6, la energía cinética total de un gas de electrones de concentración numérica n viene dada Por

$$U_{\text{cinet}} = \frac{3\hbar^2(3\pi^2 n^{2/3})}{10m} \tag{3.5.4}$$

donde m es la masa del electrón. Como $n = Ze/\frac{4}{3}\pi R^3$, se tiene que

$$U_{\text{cinet}} = \frac{3\hbar^2(9\pi\frac{Z}{r})}{10mR^2} \tag{3.5.5}$$

Así como la energía potencial aumenta (se hace menos negativa) al aumentar R, por cercanía de cargas opuestas la energía cinética disminuye porque el confinamiento electrónico es menor. En el equilibrio (radio R_0, interdistancia $2R_0$), se debe cumplir que $U_{\text{tot}} = U_{\text{atrac}} + U_{\text{cinet}}$ sea mínima. Imponiendo esta condición resulta

$$2R_0 = \frac{16\hbar^2\pi\epsilon_0}{3Z^{4/3}e^2m}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} = \frac{4.9}{Z^{4/3}}a_0 \tag{3.5.6}$$

donde $a_0 = \hbar^2 4\pi\epsilon_0/e^2m$ es el *radio de Bohr*. Para $Z = 1$ se tiene $2R_0 \approx 2.6$Å a comparar con los valores experimentales 2.88Å del Au y 2.56Å del Cu, por ejemplo. A su vez la energía de equilibrio resultante

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -\frac{9e^2}{80\pi\epsilon_0 R_0} \approx -5\text{–eV/at} \tag{3.5.7}$$

a comparar con -3.81–eV/at del Au o -3.49–eV/at del Cu.

Aunque este modelo recoge lo esencial del enlace metálico, es limitado en cuanto que es independiente de la estructura o no tiene en cuenta otros electrones que los de valencia. Por ello, no puede explicar, por ejemplo, por qué algunos metales cristalizan en el sistema *hcp* y otros lo hacen en el *bcc* o *fcc* o por qué la energía de enlace en el W es tan alta como 8.9 eV/at.

Capítulo 4

Dinámica de redes

En este capítulo se comienza el estudio de las vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio y sus efectos observables. Esta llamada *dinámica de redes* es necesaria para explicar propiedades como: i) la conductividad térmica de los aislantes, ii) la dependencia en T^3 del calor específico a baja temperatura, iii) las energías de cohesión, iv) la dilatación térmica, v) la conductividad eléctrica *finita* de los metales, vi) la reflectividad de los cristales iónicos, etc.

4.1. Vibraciones de los cristales con base atómica

4.1.1. La cadena lineal monoatómica

Supongamos una cadena lineal de átomos en equilibrio. El potencial que experimenta un átomo n estará modelizado de tal forma que solo depende las posiciones relativas entre este y sus átomos vecinos. En función de los vecinos que tengamos en cuenta a la hora de describir el potencial tendremos una ecuación u otra. En este caso vamos a suponer que solo tenemos en cuenta las posiciones relativas entre los *primeros vecinos*. Entonces el potencial U_n viene dado por

$$U_n = U_n(x_n - x_{n-1}, x_{n+1} - x_n) \tag{4.1.1}$$

Tal y como sabemos, el punto de equilibrio de un átomo ocurre cuando el potencial está en un mínimo, denotando las posiciones de equilibrio como $x_n^0, x_{n-1}^0 \ldots$ Ahora supongamos que nuestros átomos se encuentran muy cerca del equilibrio pero sin llegar a estarlo, de tal forma que:

$$x_n = x_n^0 + \delta x_n \tag{4.1.2}$$

de tal modo que este $\delta x_n \ll a$ siendo a la distancia entre átomos en equilibrio (del orden de Å). A esta aproximación la llamamos **aproximación armónica**, y nos permitirá describir el potencial perturbado como un potencial armónico y por tanto describir el movimiento de los átomos/puntos de red como si fueran osciladores armónicos. En ese caso es evidente que podemos hacer una aproximación de taylor del potencial para esta posición x_n, de tal modo que:

$$U_i(x_n) \approx U_0 + \left(\frac{\partial^2 U_n}{\partial x^2}\right)_{x_n^0} \left\{\left[(x_n - x_{n-1}) - (x_n^0 - x_{n-1}^0)\right]^2 + \left[(x_{n+1} - x_n) - (x_{i+1}^0 - x_n^0)\right]^2\right\} \tag{4.1.3}$$

donde lógicamente el término de primer orden a desaparecido al encontrarse en un mínimo, El término U_0 es la energía en el mínimo. En este caso estamos derivando en x que sería $|x_n - x_{n-1}|$

que coincide con $|x_{n+1} - x_n|$, ya que solo depende de la distancia relativa (que entre primeros vecinos podemos considerarla igual). Es muy importante tener claro esto, ya que de considerar más vecinos (segundos, terceros...) la derivada no será sobre la misma variable, sino que tendremos $x_1 = |x_n - x_{n-1}|, x_2 = |x_n - x_{n-2}|...$, generando derivadas diferentes para cada vecino considerado. Esto debe ser así ya que, como podemos ver, esta derivada segunda no es otra cosa (si lo comparamos con el potencial armónico [1]) que la constante de recuperación en un muelle o lo que nosotros llamaremos **constante de fuerza**, y evidentemente la fuerza que pueda ejercer el primer vecino *debe ser mayor* que la que ejerza el tercer vecino, no digamos ya el quinto. Entonces definimos la constante de fuerza C_1 de los primeros vecinos como:

$$C_1 \equiv \left(\frac{\partial^2 U_n}{\partial x^2}\right)_{x_n^0} \tag{4.1.4}$$

Figura 4.1: Parámetro de red y posiciones de átomos de masa M conectados por una fuerza de constante C entre planos adyacentes. Los desplazamientos de los átomos se designan por u_{s-1}, u_s, u_{s+1}.

En general la ecuación anterior (4.1.3) la podemos escribir en función de los desplazamientos infinitesimales, de tal forma que:

$$U_n(x_n) \approx U_0 + C_1 \left\{[\delta x_n - \delta x_{n-1}]^2 + [\delta x_{n+1} - \delta x_n]^2\right\} \tag{4.1.5}$$

Una vez tenemos esto ahora solo tenemos que calcular las ecuaciones del movimiento, las cuales vendrán dadas por $m\ddot{x_n} = F_n$[2]. Dado que $\ddot{x}_n = \ddot{\delta x}_n$ (la posición de equilibrio es siempre la misma), tenemos que, para cada átomo de la cadena las ecuaciones son:

$$\vdots$$

$$m\ddot{\delta x}_{n-1} = F_{n-1} = -2C_1\left(2\delta x_{n-1} - \delta x_n - \delta x_{n-2}\right) \tag{4.1.6}$$

$$m\ddot{\delta x}_n = F_n = -2C_1\left(2\delta x_n - \delta x_{n+1} - \delta x_{n-1}\right) \tag{4.1.7}$$

$$m\ddot{\delta x}_{n+1} = F_{n+1} = -2C_1\left(2\delta x_{n+1} - \delta x_{n+2} - \delta x_n\right) \tag{4.1.8}$$

$$\vdots$$

[1] El potencial armónico es $U = \frac{1}{2}kx^2$ donde x es el desplazamiento relativo respecto el punto de equilibrio

[2] Recordemos que la fuerza viene dada por el menos gradiente del potencial $\mathbf{F} = -\nabla U$

La solución más sencilla que se nos puede ocurrir es la *solución de ondas planas* o *solución armónica*:

$$\delta x_n = u_k e^{i(\omega t - k x_n^0)} \tag{4.1.9}$$

donde u_k no es más que la amplitud de la onda, la distancia máxima de la que se puede separar de la posición de equilibrio (recordar que $a \gg u_k$, siendo a la distancia interatómica). En general la amplitud dependerá de k, por eso denotamos esta por u_k. Ahora bien, es evidente que no son válidas todas las soluciones armónicas posibles, ya que debe existir una relación entre ω y k. Para hallarla solo debemos sustituir (4.1.9) en 4.1.7, y tener en cuenta que la posición de equilibrio $x_n^0 = na$:

$$m\omega^2 e^{i(\omega t - kna)} = 2C\left[2e^{-ikna} - e^{-k(n+1)a} - e^{-k(n-1)a}\right] e^{i\omega t}$$

eliminando las exponenciales que sobran

$$m\omega^2 = 2C\left[2 - e^{ka} - e^{-ka}\right] = 4C\left[1 - \cos(ka)\right]$$

y tras una pequeña modificación, podemos llegar a que:

$$\boxed{\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}}\left|\sin\left(\frac{1}{2}ka\right)\right|} \tag{4.1.10}$$

que es llamada la **relación de dispersión** y cuya gráfica se muestra en la figura 4.2. Teniendo esto en cuenta la frecuencia máxima a la que puede vibrar la cadena es:

$$\omega_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{4C}{m}} \tag{4.1.11}$$

La posición de la partícula n viene dada por:

$$x_n(t) = x_n^0 + u_k e^{-i(\omega t - k x_n^0)} = x_n^0 + u_k e^{-i(\omega t - kna)} \tag{4.1.12}$$

Figura 4.2: Representación de la relación de dispersión de una cadena monoatómica de átomos de masa M y constante de acoplamiento C. Observar que para $k \to 0$, $\omega \to k$

Una vez tenemos esto, algunos puntos importantes dentro del marco de la cadena lineal monoatómica son:

- Hay simetría $k \to -k$.
- Hay periodicidad $k \to k + n2\pi/a = k + G$. La razón de que k y $k + G$ sean equivalentes es que dan lugar a las mismas coordenadas atómicas, como se muestra con el ejemplo de la figura 4.3. Por la *redundancia* existente en el espectro sólo consideramos los vectores de onda $k \in PZB$ (**primera zona de Brillouin**).

Figura 4.3: Ejemplo de ondas con distinta longitud de onda que, sin embargo, representan el mismo estado de movimiento de los átomos.

Ahora podemos estudiar, por ejemplo, cual es la velocidad de las ondas armónicas viajando a lo largo del sólido. En general diferenciamos dos tipos de velocidades, la velocidad de fase y la velocidad de grupo [3]:

- La **velociad de fase** es aquella a la que se mueve una fase concreta de la onda (esto es, a la velocidad se mueve aquella que tiene, por ejemplo, $\omega = 10^{12}$ rad/s):

$$v_f = \frac{\omega}{k} \tag{4.1.13}$$

- La **velocidad de grupo** es aquella a la que se mueve el paquete de ondas, esto es, la energía. Es en general la de mayor interés, y viene dada por

$$v_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} \tag{4.1.14}$$

En general la velocidad del sonido tiene una frecuencia bastante baja (y por tanto una longitud de onda muy grande). Si nos damos cuenta, para longitudes de onda grandes ($k \to 0$) la relación de dispersión (4.1.10) es lineal (aproximación de Taylor del seno):

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}}\frac{ka}{2} \tag{4.1.15}$$

A toda ecuación de dispersión que verifique una relación de dispersión lineal cuando $k \to 0$ la llamamos **rama acústica**. Si la dispersión es lineal la velocidad de fase y de grupo coinciden. Entonces la **velocidad del sonido** de un sólido según este modelo viene dada por:

$$v_{\text{sonido}} = \sqrt{\frac{C}{M}}a \tag{4.1.16}$$

sustituyendo aquí la ecuación (4.1.11) podemos expresar la velocidad del sonido como

$$v_{\text{sonido}} = \frac{\omega_{\text{máx}}a}{2} \tag{4.1.17}$$

Mas allá de los primeros vecinos

Módulo de Young

Momento lineal total de la cadena

4.1.2. Cristales monoatómicos tridimensionales

En este caso, los átomos ocupan posiciones $\mathbf{r}(t) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$. Si llamamos a ϕ al potencial de interacción entre dos átomos, la *aproximación armónica* nos permite aproximar la energía total por un desarrollo en serie a segundo orden:

$$U_{\text{arm}} = \frac{1}{4}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')]\, \Phi\, [\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \tag{4.1.18}$$

con $\Phi_{ij} = \partial^2\phi/\partial x_i \partial x_j$, siendo $x_i(t) = R_i + u_i(\mathbf{R}, t)$ $(i, j = 1, 2, 3)$. Equivalentemente (4.1.18) se puede escribir como:

$$U_{\text{arm}} = \frac{1}{4}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mathbf{u}(\mathbf{R}') \tag{4.1.19}$$

donde

$$D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \tag{4.1.20}$$

es una matriz que contiene las interacciones entre pares de átomos. La **ecuación dinámica** es

$$M\frac{\mathrm{d}\mathbf{u}(\mathbf{R})}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U_{\text{arm}}}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{R}'} D(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mathbf{u}(\mathbf{R}') \tag{4.1.21}$$

que admite soluciones de la forma

$$\boxed{\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{R}, t)e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} - \omega t)} \qquad (4.1.22)}$$

donde $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{k})$ es el *vector de polarización*. Esto no es más que la generalización de la ecuación (4.1.9) al caso 3D. Al sustituir (4.1.22) en (4.1.21) se ve que la condición de existencia de solución es

$$D(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{k}) = M\omega^2(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}\mathbf{k} \tag{4.1.23}$$

donde $D(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ es la llamada *matriz dinámica*, que se puede ver que es real y simétrica. Esto garantiza la existencia de *tres* soluciones a (4.1.23) que verifican $\boldsymbol{\epsilon}_i(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_j(\mathbf{k}) = \delta_{ij}$,

$(i, j = 1, 2, 3)$, y que se denominan **ramas acústicas** por verificarse en ellas que $\omega_i(\mathbf{k}) \approx c_i(\mathbf{k})k$ para $ka \ll 1$. Dado un $\mathbf{k}$, los vectores $\boldsymbol{\epsilon}$ no tienen en general que ser paralelos o perpendiculares a $\mathbf{k}$. Por eso sólo se puede hablar aproximadamente de *polarización longitudinal* o *transversal*. A pesar de ello, los tres modos posibles para cada $\mathbf{k}$ se denominan **acústica longitudinal** (LA) y **acústicos transversales** (TA). El resto de las propiedades coinciden con las del caso unidimensional.

4.2. Vibraciones de cristales con base diatómica

4.2.1. La cadena lineal diatómica

El modelo es una cadena unidimensional con base diatómica. Los átomos de la base se distinguirán por tener masa distinta (véase 4.4), aunque sería equivalente distinguirlos por sus acoplamientos. Como antes, este modelo podría representar vibraciones de cristales reales en direcciones particulares. Las ecuaciones del movimiento, admitiendo interacción sólo a vecinos más próximos y una única constante de fuerza C son

$$\begin{aligned} M_1 \frac{\mathrm{d}^2 u_s}{\mathrm{d}t^2} &= C(v_s - u_s) + C(v_{s-1} - u_s) \\ M_2 \frac{\mathrm{d}^2 v_s}{\mathrm{d}t^2} &= C(u_{s+1} - v_s) + C(u_s - v_s) \end{aligned} \tag{4.2.1}$$

Figura 4.4: Parámetro de red y posiciones de átomos 1 (masa M_1) y 2 (masa M_2) conectados por una fuerza de constante C entre planos adyacentes. Los desplazamientos de los átomos 1 se designan por u y los átomos 2 por v.

Una solución en modos normales, permitiendo amplitudes distintas para M_1 y para M_2 es

$$u_s = u_k e^{i(ksa-\omega t)} \qquad v_s = v_k e^{i(ksa-\omega t)} \tag{4.2.2}$$

Al sustituir (4.2.1) y (4.2.2) se encuentra

$$\begin{aligned} -M_1\omega^2 u_k &= C(v_k - u_k) + C(v_k e^{-ika} - u_k) \\ -M_2\omega^2 v_k &= C(u_k e^{ika} - b_k) + C(u_k - v_k) \end{aligned} \tag{4.2.3}$$

Para que exista una solución en u_k, v_k debe verificarse que

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1+e^{-ika}) \\ -C(1+e^{ika}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \tag{4.2.4}$$

$$\omega^2 = \frac{C(M_1+M_2)}{M_1M_2}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\,\mathrm{sen}\,(ka/2)}\right] \tag{4.2.5}$$

El mayor cambio respecto a la cadena lineal monoatómica es que ahora existen *dos modos* ($\pm$) para cada valor de k, como se ilustra gráficamente en la imagen 4.5. Una de las soluciones tiene las características de una *rama acústica*; la otra, por corresponder, como veremos, a frecuencias próximas a las ópticas, se denomina *rama óptica.*

Figura 4.5: Representación de la relación de dispersión de una cadena diatómica de átomos de masas M_1 y M_2 y constante de acoplamiento C. Observar que para la rama óptica $\omega \to$ cte $\neq 0$ cuando $k \to 0$.

Es interesante excitar el tipo de movimiento atómico asociado a cada una de las ramas. Esto es especialmente sencillo si nos situamos en $ka \ll 1$, pues entonces las ecuaciones (4.2.1) y (4.2.2) dan $u_k/v_k = 1$ para la *rama acústica* y $u_k/v_k = -M_2/M_1$ para la *rama óptica*. Esto quiere decir que el modo acústico los átomos de la celda se mueven en fase, es decir, la celda vibra como un todo y el movimiento es sobre todo *intercelda*. En cambio, en el modo óptico los átomos se mueven en oposición de fase, de modo que el centro de masas está inmóvil y el movimiento es *intracelda*. Estas características además no dependen de la aproximación $ka \ll 1$. La figura 4.6 ilustra la esencia del movimiento de los modos ópticos y acústicos en el caso de un cristal diatómico.

Obsérvense que si los dos átomos fueran iones de signo opuesto, como en un cristal iónico, cabría esperar que los modos ópticos fueran excitados por un campo eléctrico de la frecuencia adecuada. Veremos en la sección 4.4 que, en efecto, existe una fuerte interacción de estos modos con las *ondas e.m. infrarrojas*. Nótese finalmente, que si la cadena tuviese una base formada por z átomos habría una **rama acústica** y $z-1$ **ramas ópticas**.

Añadir imagenes de ambos movimientos pag 91-95 oxford, matrices, cadenas diatomicas con misma masa y diferente constante, explicacion zona ampliada y reducida.

Figura 4.6: Modos óptico y acústica en una cadena diatómica. El desplazamiento atómico respecto a la posición de equilibrio se representa verticalmente.

4.2.2. Cristales tridimensionales poliatómicos

Como generalización (sin demostración) natural de lo que precede, se tiene que en un cristal con base de z átomos existen, *para cada valor de k, $3z$ modos normales*. Estos modos se pueden agrupar en $3z$ ramas, de las que 3 son **acústicas** y $3z-3$ son **ópticas**. El factor 3 está asociado a las tres polarizacioens posibles y se habla de modos LA, TA, LO, TO. La figura 4.7 muestra espectros de vibración de algunos sólidos simples. El punto importante es que las frecuencias características de vibración son del orden de 10^{12} Hz que corresponden al *infrarrojo*.

Figura 4.7: Ejemplos de relación de dispersión experimental $\omega(\mathbf{k})$. En el eje horizontal se representa $\mathbf{k}/\mathbf{k}_{\text{máx}}$ para distintas direcciones, y en los ejes verticales la frecuencia $\omega/2\pi$ en unidades de 10^{12} Hz.

4.3. Fonones

4.3.1. Cuantización de las ondas elásticas

Para introducir el concepto de **fonón** vamos a ver una manera más formal de obtener la relación de dispersión dada por la ecuación 4.1.7 haciendo uso de las *variables normales*. En concreto, si se define

$$\xi(k,t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{s=1}^{N} u_s(t)e^{-iksa} \tag{4.3.1}$$

$$\Pi(k,t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{s=1}^{N} p_s(t)e^{iksa} \left[\text{con } p_s(t) = M\frac{\partial u_s(t)}{\partial t}\right] \tag{4.3.2}$$

multiplicando la ecuación del movimiento (**??**) por e^{iksa} y sumando a todos los valores de s, se encuentra que

$$M\frac{\partial}{\partial t}\xi(k,t) = \Pi(k,t) \tag{4.3.3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\Pi(k,t) = -M\omega^2(k)\xi(k,t) \tag{4.3.4}$$

c con $\omega^2(k) = \frac{2}{M}\sum_l C_l \operatorname{sen}^2(ka/2)$, que a primeros vecinos ($l = \pm 1$) se reduce a la ecuación 4.1.7.

Las funciones ξ y Π responden a las ecuaciones canónicas de un oscilador de masa M y frecuencia ω. Las soluciones (η, Π) se denominan *modos normales* o propios del cristal. Cualquier movimiento de los átomos se pueden describir como suma de *modos normales independientes* según

$$u_s(t) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k\in PZB}\xi(k,t)e^{iksa} \approx \frac{L}{2\pi\sqrt{N}}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\xi(k,t)e^{iksa}\mathrm{d}k \tag{4.3.5}$$

Por tanto, un modo normal es una *excitación colectiva* (involucra a todos los átomos) caracterizada por un vector de onda **k** y una frecuencia ω.

La energía de cada uno de los modos posibles de vibración de un cristal está discretizada, siendo sus valores posibles los conocidos por el oscilador armónico, es decir,

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \left[n(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega(\mathbf{k}) \tag{4.3.6}$$

donde $n(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \ldots$ es el llamado **número de ocupación**. La energía *mínima* $\frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{k})$ es la *energía del punto cero* de cada modo. En el caso más general:

$$\epsilon_p(\mathbf{k}) = \left[n_p(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega_p(\mathbf{k}) \tag{4.3.7}$$

es decir, cada modo normal está caracterizado, además de por el vector de onda y la frecuencia, por el índice de rama, p. Recuérdese que para un cristal con base de z átomos el número de modos por cada **k** es $3z$.

El *cuanto* de energía de vibración $\hbar\omega_p(\mathbf{k})$ se denomina **fonón** y es del orden de 4 meV pues $\omega/2\pi \approx 10^{12}$ Hz. El número de ocupación es una medida de *cuantos fonones* de un determinado tipo hay excitados. En la *aproximación semiclásica* ($n \gg 1$) se recupera el sentido de la amplitud de oscilación u_k de un modo de vector de onda **k** (de la rama p) y entonces se verifica

$$\frac{1}{2}NM\omega_p^2(\mathbf{k})u_p^2(\mathbf{k}) = n_p(\mathbf{k})\hbar\omega_p(\mathbf{k}) \tag{4.3.8}$$

Desde el punto de vista clásico, más o menos energía se traduce en mayor o menor amplitud de oscilación, mientras que el punto de vista cuántico se traduce en mayor o menor número de ocupación.

No es difícil verificar que *un modo normal no transporta impulso neto* (centro de masas del cristal inmóvil) , por lo que no cabe decir que $\hbar\mathbf{k}$ es el impulso del fonón, pues entonces el impulso total del modo debería de ser $n\hbar\mathbf{k}$. A pesar de esto $\hbar\mathbf{k}$ del fonón verifica, en su interacción con otras partículas, *leyes de conservación* similares a las del impulso habitual, como vamos a ver.

Añadir demostración de la amplitud de onda, paginas 82-85 del Oxford, conservación del momento, numero de ocupación.

4.3.2. Espectroscopía de fonones

Supóngase un cristal monoatómico sobre el que incide una onda (neutrones, rayos x, etc.) de vector de onda $\mathbf{K}$ y de frecuencia Ω. La amplitud dispersada, en la dirección $\mathbf{K}'$, por los átomos en posiciones de equilibrio $[\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{R}_j]$ es, como sabemos

$$A_{\text{salida}} \propto e^{-i\Omega t} \sum_j e^{-i\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \tag{4.3.9}$$

donde $\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}' - \mathbf{K}$. Supongamos ahora que existe un modo normal establecido en el cristal, de modo que las posiciones atómicas vienen dadas por $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j(t)$ donde $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{\pm i\left[\mathbf{k}\mathbf{R}_j - \omega(\mathbf{k})t\right]}$. Al sustituir en (4.3.9) se obtiene, en aproximación armónica ($u \ll R$)

$$A_{\text{salida}} \propto e^{-i\Omega t} \sum_j e^{-i\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j} - i\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_0 \sum_j e^{-i(\Delta\mathbf{K}\pm\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_j} e^{-i[\Omega\pm\omega(\mathbf{k})]t} \tag{4.3.10}$$

de forma que, además de la dispersión en elástica (1^{er}término), tendremos *dispersión inelástica* según las condiciones

$$\Omega' = \Omega \pm \omega(\mathbf{k}) \qquad \mathbf{K}' = \mathbf{K} \pm \mathbf{k} + \mathbf{G} \tag{4.3.11}$$

Por estas relaciones de (cuasi)conservación $\hbar\mathbf{k}$ recibe el nombre de *cuasiimpulso*. Irradiando un cristal y examinando la radiación dispersada inelásticamente, según estas relaciones es posible conocer el espectro fonónico de un cristal $\omega(\mathbf{k})$. Entre las radiaciones más utilizadas están:

- Radiación electromagnética en el rango del ***infrarrojo***: cubre $10 \leq k \leq 10^4\text{cm}^{-1}$ y $10^{12} \leq \nu \leq 10^{14}$ Hz (4 meV $\leq \epsilon \leq$ 1 eV). Aunque su energía es similar a la de los fonones, no lo es $\hbar\mathbf{k}$ pues $k_{PZB} \approx 10^8\text{cm}^{-1}$. Se utiliza por ejemplo en análisis químicos para identificar grupos funcionales dentro de las moléculas (*modos ópticos*).
- Radiación electromagnética en el rango de la ***luz visible***: con $k \approx 10^5\text{cm}^{-1}$ ($2 \leq \epsilon \leq 4$ eV) se utiliza para la dispersión inelástica (*espectroscopía Raman*). Aunque los cambios de energía de los fotones son muy pequeños, se pueden determinar por técnicas interferométricas. La *espectroscopía Ramen* sirve para estudiar la dinámica de los electrones de conducción en metales, la naturaleza de los cristales, etc.
- ***Neutrones***: constituyen la sonda ideal por cuanto los *neutrones térmicos* tienen tanto el vector de onda como la energía comparables a los de los fonones y de hecho la mayoría de las curvas de dispersión de fonones en sólidos se han obtenido empleando neutrones.

El espectro fonónico $\omega(\mathbf{k})$ permite obtener información muy valiosa sobre las interacciones entre átomos (alcance, intensidad, etc.) en los sólidos. Como ilustración considérese vibraciones unidimensionales incluyendo interacción de un plano con los l más próximos. Como ya se ha visto la relación de dispersión es entonces

$$\omega^2(k) = \frac{4}{M} \sum_{l>0} C_l \sin^2\left(\frac{1}{2}kla\right) \tag{4.3.12}$$

multiplicando ahora por $\cos(ksa)$ e integrando (en la PZB) se encuentra

$$C_s = \frac{-Ma}{2\pi}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\omega^2(k)\cos(ska)\mathrm{d}k \tag{4.3.13}$$

que nos da la constante de fuerza entre cualesquiera planos atómicos a partir de $\omega(k)$.

Añadir demostración de la ecuación de dipsersión, todo por taylor.

4.4. Vibraciones de los cristales iónicos

Las oscilaciones ópticas en cristales iónicos conllevan un campo electromagnético dentro del cristal, y por tanto una interacción de largo alcance (los modos acústicos, por tratarse de movimientos de celdas neutras como un todo, no llevan asociado campo eléctrico). Por esto, *el estudio de los fonones ópticos en los cristales iónicos exige estudiar simultáneamente el movimiento de iones y el campo eléctrico asociado*. Sin embargo, como las ondas electromagnéticas son transversales, el acoplamiento sólo tiene lugar para los modos ópticos transversales, que es para los que se hace este estudio. Para simplificar analizaremos sólo cristales cúbicos diatómicos (tipo CsCl, NaCL, ZnS,...) en el límite $ka \ll 1$. En estas condiciones los cristales se pueden tratar isótropicamente y macroscópicamente (medio continuo).

Considérese una celda cualquiera con dos iones de cargas opuestas $\pm q$. Representemos por u_+ u_- los desplazamientos locales de sendos iones, y por M_+ y M_- sus masas. En el límite $ka \ll 1$ todos los iones del mismo signo en la vecindad de la celda considerada se moverán al unísono de modo que las ecuaciones del movimiento son:

$$M_+\frac{\partial^2\mathbf{u}_+}{\partial t^2} = 2C(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) + q\mathbf{E} \tag{4.4.1}$$

$$M_-\frac{\partial^2\mathbf{u}_-}{\partial t^2} = 2C(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) - q\mathbf{E} \tag{4.4.2}$$

donde se ha incluido la *interacción de largo alcance* a través del campo eléctrico.

Introduciendo la coordenada relativa $\mathbf{w} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ en las ecuaciones (4.4.1) y (4.4.2) dan

$$M^*\frac{\partial^2\mathbf{w}}{\partial t^2} = -M^*\omega_0^2\mathbf{w} + q\mathbf{E} \tag{4.4.3}$$

con $M^* = M_+M_-/(M_+ + M_-)$ y $\omega_0 = (2C/M^*)^{1/2}$, que sería la frecuencia de los modos ópticos, tanto longitudinales como transversales, para $ka \ll 1$, suponiendo fuerzas de corto alcance.

Una solución ondulatoria a (4.4.3) , es decir, con $\mathbf{w} \propto e^{-i\omega t}$, permite, al sustituir, despejar

$$\mathbf{w} = \frac{q\mathbf{E}}{M^*(\omega_0^2 - \omega 2)} \tag{4.4.4}$$

Por (4.4.4) es obvio que $\mathbf{w}$ es función del campo eléctrico, pero a su vez el campo eléctrico $\mathbf{E}$ tiene su origen en $\mathbf{w}$. Esto se puede ver recordando que la *polarización* $\mathbf{P}$, está ligada al campo eléctrico a través de la permitividad $\epsilon(\omega)$ según

$$\mathbf{P} = [\epsilon(\omega) - 1]\,\epsilon_0\mathbf{E} \tag{4.4.5}$$

Figura 4.8: (a) Dependencia con la frecuencia de la permitividad eléctrica relativa en cristales iónicos. (b) reflectividad de algunos cristales iónicos para longitudes de odna en el rango infrarrojo.

y observando por otro lado que, la definición de *polarización* como una *densidad de momento dipolar*, se tiene

$$\mathbf{P} = nq(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + \mathbf{P}_\infty \tag{4.4.6}$$

Aquí n denota el número de celdas por unidad de volumen y

$$\mathbf{P}_\infty = [\epsilon(\infty) - 1]\,\epsilon_0\mathbf{E} \tag{4.4.7}$$

es la contribución a $\mathbf{P}$ de las nubes electrónicas [la notación $\epsilon(\infty)$ indica que esta contribución se refiere a $\epsilon(\omega)$ a frecuencias electrónicas muy grandes (comparadas con las de la vibración reticular)]. Combinando (4.4.4) y (4.4.7) se obtiene que

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) + \frac{nq^2}{\epsilon(0)M^*\omega_0^2} \tag{4.4.8}$$

resulta

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]\,\frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}\mathbf{E} \tag{4.4.9}$$

cuya gráfica se muestra en la figura 4.8 (a). En ella ω_L es la frecuencia para la que $\omega(\omega_L) = 0$, que por (4.4.9) verifica $\omega_L = (\epsilon(0)/\epsilon(\infty))^{1/2}\omega_0 > \omega_0$.

Los rasgos esenciales del comportamiento de la luz frente a los cristales iónicos se puede deducir de comparar la relación de dispersión (4.4.9) con la general para ondas electromagnéticas trasversales, esto es,

$$\omega = k\frac{c}{\sqrt{\epsilon(\omega)}} \qquad (c = \text{velocidad de la luz}) \tag{4.4.10}$$

Para $\omega_0 < \omega < \omega_L$, $\epsilon < 0$ y por (4.4.10) k es complejo puro: $k \propto i\alpha$, con lo que la onda con la parte espacial $E \propto e^{ika} = \epsilon\alpha x$ se amortigua exponencialmente, es decir, hay una fuerte *atenuación*. También $\epsilon(\omega \to \omega_0) \to \infty$ lo que conlleva una reflectividad $r = (\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1)^2/(\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1)^2$ que

se acerca a la unidad, de acuerdo con lo que ses observara experimentalmente, como se ilustra en la imagen 4.8 (b). Como $\omega_0 \approx 2\pi \times 10^{12}\text{rad s}^{-1}$, la alta reflectividad tiene lugar en el *infrarrojo*, lo cual se utiliza tanto para determinar experimentalmente ω_0 como para producir radiación muy monocromática en el infrarrojo mediante sucesivas en cristales iónicos.

Añadir ejercicios (ej 10)

Capítulo 5

Propiedades térmicas reticulares

En este Tema se estudia la parte más *física* de las vibraciones atómicas en los sólidos. En concreto, veremos cómo se pueden entender desde la dinámica de red propiedades como *calor específico*, la *conductividad térmica* y la *dilatación térmica* de los sólidos.

5.1. Densidad de modos

5.1.1. Condiciones de contorno

Se trata de incluir cuantitativamente el hecho de que todo cristal es finito. Sea un cristal de dimensiones $N_i\mathbf{a}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ siendo los $\mathbf{a}_i$ ejes primitivos $N = N_1N_2N_3$ el número de celdas primitivas. Imponiendo sobre las soluciones $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)}$ las llamadas **condiciones de contorno periódicas** o **condiciones de contorno de Born-von Karman**, $\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R})$. Teniendo esto en cuenta en las ecuaciones del movimiento

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\omega t-\mathbf{k}\mathbf{R})} = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\omega t-\mathbf{k}(\mathbf{R}+N_i\mathbf{a}_i)} = \mathbf{u}Rn + N_i\mathbf{a}_i, t$$

vemos que se debe verificar que:

$$e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 2\pi$$

que no es más que la condición de que $N_i\mathbf{k}$ debe ser un vector de la red recíproca. Generalizando (y reescribiendo un poco la ecuación), esto conlleva que para cualquier $i = 1, 2, 3$ se encuentra que los vectores $\mathbf{k}$ son de la forma

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \text{ con } \mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{5.1.1}$$

donde los n_i son, en principio, cualquier entero. Hemos visto sin embargo que sólo hay que considerar los vectores de onda dentro de la PZB. Es fácil de ver que en cualquier celda primitiva de la red recíproca, por ejemplo en la PZB, sólo existen, según (5.1.1), $N_1N_2N_3 = N$ *valores de* $\mathbf{k}$ *posibles*. Por lo visto del tema 4, existirán un total de $3zN$ modos normales. El volumen asociado a cada valor permitido de $\mathbf{k}$ es V_{PZB}/N. Como el volumen total del cristal se puede escribir como $V = V_{\text{celda}}N$ y $V_{\text{celda}} = 8\pi^3/V_{PZB}$, resulta que el volumen asociado a cada valor de $\mathbf{k}$ es $8\pi^3/V$.

Añadir imagen como la del resumen.

Figura 5.1: Relación de dispersión para una cadena monoatómica. Equivalencia entre la densidad de modos en k y en ω.

5.1.2. Cálculo de la densidad de modos

Para el estudio de muchas propiedades cristalinas es importante conocer cómo se *reparten* los modos posibles no en **k** sino en frecuencia ω. Se define así la *densidad de modos* o *estados* para la rama p, $D_p(\omega)$, como el número de modos por unidad de frecuencia con frecuencias en el intervalo $(\omega, \omega + \mathrm{d}\omega)$.

En una dimensión, si el cristal es de longitud $L = Na$, hay N valores de k en la PZB $(-\pi/a < k \leq \pi/a)$ de manera que, el intervalo δk asociado a cada modo es $2\pi/L$. El número de modos de una rama denotada por p en el intervalo $\mathrm{d}\omega$ será, según se indica en la figura 5.1:

$$D_p(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{2\mathrm{d}k}{\delta k} = \frac{L}{\pi}\left|\frac{\partial k}{\partial w}\right|\mathrm{d}\omega = \frac{L}{\pi}\frac{\mathrm{d}\omega}{|\nabla_l \omega(k)|_p} \Rightarrow$$

$$D_p(\omega) = \frac{L}{\pi}\frac{1}{|\nabla_k \omega(k)|_p} \tag{5.1.2}$$

La generalización a dos y tres dimensiones es, respectivamente:

$$\text{2D) } D_p(\omega) = \int_{L_p(\omega)} \frac{S}{4\pi^2}\frac{\mathrm{d}L}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|_p} \tag{5.1.3}$$

$$\text{3D) } D_p(\omega) = \int_{S_p(\omega)} \frac{V}{8\pi^3}\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|_p} \tag{5.1.4}$$

donde la integral se extiende sobre la línea (en 2D) o superficie (en 3D) del espacio **k** con ω. Finalmente, $D(\omega) = \sum_p Dp(\omega)$.

Explicar mejor como obtener esto, resumen + pag. 84.

5.1.3. Aproximación de Debye

Esta aproximación consiste en sustituir todas las ramas de vibración por *tres idénticas e isótropas* con relación de dispersión:

$$\omega = ck \quad (0 < k < k_D) \tag{5.1.5}$$

siendo c la velocidad del sonido en el cristal (para $k \to 0$) y k_D el llamado **vector de onda de Debye**. Este se escoge de tal manera que el número total de modos sea el correcto ($3zN$)[1]. La figura 5.2 ilustra como k_D debe ser mayor que k_{PZB} precisamente para que el número total de modos sea el adecuado. Según esta definición

$$3zN = 3 \times \frac{\frac{4}{3}\pi k_D^3}{\frac{8\pi^3}{V}} \Rightarrow k_D^3 = 6\pi^2 n \tag{5.1.6}$$

siendo $n = zN/V$ la densidad numérica de átomos.

En esta aproximación las superficies de ω constante son esferas (la figura 5.3 muestra la sección para k_z de una superficie ω = cte.) La densidad de modos viene dada por $D_D(\omega)\mathrm{d}\omega = 3 \times 4\pi k^2 \mathrm{d}k/(8\pi 3/V)$, que al utilizar (5.1.4) permite despejar

$$D_D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3} \qquad (0 < \omega < \omega_D) \tag{5.1.7}$$

La frecuencia máxima $\omega_D = ck_D$ se denomina **frecuencia de Debye**.

Figura 5.2: Representación de la aproximación de Debye. Todas las ramas se sustituyen por tres acústicas degeneradas.

Añadir paginas 10-15 oxford, explicar mejor lo de la densidad de estados, como poder deducir la ecuación, relevancia.

5.2. Capacidad térmica reticular

La capacidad térmica reticular (en metales debe añadirse la asociada a los electrones por conducción) está estrechamente relacionada con la energía vibracional y por tanto con los *fonones*. En concreto queremos calcular $C_V = (\partial U/\partial T)_V$.

[1] Es ese ya que hay N valores posibles de k y hay $3z$ modos de vibración para cada k.

Figura 5.3: Sección de una superficie de frecuencia constante en la aproximación de Debye.

5.2.1. Estadística de fonones

Para determinar la energía de un modo necesitamos conocer el número medio de fonones a una temperatura T. El *factor de Boltzmann* nos dice que la probabilidad de tener un oscilador en un estado de excitación n es $P_n \propto e^{-\epsilon_n/k_BT}$ donde $\epsilon_n = (1/2 + n)\hbar\omega$ es la energía del estados n. El número medio de excitación $\langle n \rangle$ (número medio de fonones) de un modo cualquiera k, p a temperatura T será:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nP_n}{\sum_{n=0}^{\infty} P_n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \tag{5.2.1}$$

que es la conocida *distribución de Plank*. La energía media del modo en cuestión será

$$\langle U \rangle = (1 + \langle n \rangle)\,\hbar\omega \tag{5.2.2}$$

Observar que a altas temperaturas ($k_BT \gg \hbar\omega$): tenemos que

$$\langle n \rangle \approx \frac{k_BT}{\hbar\omega} \Longrightarrow \langle U \rangle = k_BT \tag{5.2.3}$$

que es el límtie clásico.

Añadir cibujos sobre la estadística de bose einstein y planck

5.2.2. Cálculo de la capacidad térmica

Habiendo determinado la energía media de cada modo,

$$\langle U_{\mathbf{k},p} \rangle = \left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{k},p} \rangle\right)\hbar\omega_p(\mathbf{k})$$

la energía de la total media U será la suma

$$U = \sum_{\mathbf{k},p} U_{\mathbf{k},p} = \sum_{\mathbf{k},p} \frac{\hbar\omega_p(\mathbf{k})}{e^{\hbar\omega_p(\mathbf{k})/k_BT} - 1} = \sum_p \int_0^{\omega_{p\,\text{máx}}} \frac{D_p(\omega)\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \mathrm{d}\omega \tag{5.2.4}$$

donde se ha omitido la energía del punto cero por no depender de la temperatura. Se ha expresado también la suma en ω en vez de $\mathbf{k}$ a través de la densidad de modos y, además debido a la alta densidad de modos, se ha sustituido la suma por una integral. La suma en (5.2.4) se puede calcular en los casos límites aún si conocer la relación de dispersión $\omega = \omega_p(\mathbf{k})$.

1. A altas temperaturas ($k_BT \gg \hbar\omega_{\text{máx}}$) se tiene $U \approx \sum_{\mathbf{k},p} k_BT$. Como el número de modos es $3zN$, $U \approx (3zN)k_BT$, y finalmente

$$C_V \equiv \frac{\partial U}{\partial T} \approx (3zN)k_B \tag{5.2.5}$$

Este resultado se conoce como **ley de Dulong y Petit** y expresa que el *calor específico por mol* es el mismo para todos los cuerpos.

2. A bajas temperaturas ($k_BT \ll \hbar\omega_{\text{máx}}$) las frecuencias (5.2.4) corresponden a la zona lineal de las ramas acústicas donde $\omega_p(\mathbf{k}) \approx c_pk$, lo cual permite aproximar la función densidad de modos por $D_p(\omega) = V\omega^2/2\pi^2c_p3$. Asimismo puede aproximarse $e^{\hbar\omega_p/k_BT} - 1 \approx e^{\hbar\omega/k_BT}$. Llamando $x = \hbar\omega/k_BT$ (5.2.4) se puede escribir finalmente como

$$U \approx \frac{Vk_B^4T^4}{2\pi^2\hbar^3}\left(\sum_{p=1}^{3}\frac{1}{c_p^3}\right)\int_0^\infty x^3e^{-x}\mathrm{d}x = \frac{3Vk_B^4T^4}{\pi^2\hbar^3}\left(\sum_{i=0}^{3}\frac{1}{c_p^3}\right) \tag{5.2.6}$$

Como $U \propto T^4$ se tiene que $C_V \propto T^3$, de acuerdo con lo que se observa experimentalmente. Para cristales isotrópicos $c_p = c$ para las tres direcciones espaciales ($p = 1, 2, 3$) con lo cual

$$U \approx \frac{9V(k_BT)^4}{\pi^2c^3} \Rightarrow C_V \approx \frac{36Vk_B^4}{\pi\hbar^3c^3}T^3 \tag{5.2.7}$$

3. A temperaturas intermedias se necesita alguna aproximación. Una es la de Debye, que supone admitir, como ya se ha visto, un espectro lineal. Usando (5.1.7) en (5.2.4) se obtiene

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2c^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}\mathrm{d}\omega \tag{5.2.8}$$

que derivada con respecto a T da

$$C_V = \frac{3V\hbar}{2\pi^2c^3k_BT^2}\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^4}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1\right)}\mathrm{d}\omega \tag{5.2.9}$$

Se define la **temperatura de Debye** θ_D por $k_B\theta_D = \hbar\omega_D$, la cual representa básicamente la temperatura a partir la cual todos los modos de vibración de un sólido están excitados, y en consecuencia, aquélla a partir de la cual empieza el *comportamiento clásico*. En términos de θ_D y teniendo en cuenta que $c = \omega_D/k_D = k_B\theta_D/\hbar(6\pi^2zN/V)^{1/3}$, C_V se puede expresar como

$$C_V = 9zNk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^4e^x}{(e^x - 1)^2}\mathrm{d}x \tag{5.2.10}$$

donde de nuevo $x = \hbar\omega/k_BT$. Esta ecuación predice que la capacidad térmica molar C_V es una función universal de T/θ_D para todos los sólidos. Esto está en excelente acuerdo (dentro del 1-2 %) con los resultados experimentales que ilustramos en la figura Fig. 5.4, donde la línea continua representa la expresión (5.2.10). Algunas temperaturas de Debye las representamos en la tabla 5.1.

Figura 5.4: Capacidad térmica por mol frente T/θ_D para diversos tipos de cristales.

Elemento	θ_D (K)	Elemento	θ_D (K)
Na	158	Ca	230
Be	1440	C	2230
Ti	420	Cr	630
Fe	470	Ag	225
Cu	343	In	108
Pb	105	Bi	119
Ar	92	Si	645
Ge	374	Sn	200
W	400	Nb	275

Tabla 5.1: temperatuas de Debye de algunos elementos.

5.3. Efectos anarmónicos

Existe, como vamos a ver, algunas propiedades reiticulares cuya explicación exige ir más allá de la aproximación armónica. Es el caso de la *dilatación térmica* y *conductividad térmica*.

5.3.1. Dilatación térmica

Se verá primero si la fuerza entre un átomo y sus vecinos dependiera linealmente de su desplazamiento (aproximación armónica) la dilatación no existiría. Para simplificar considérese el caso de sólo dos átomos unidos por un potencial armónico $U(r) = U_0 + c(r - r_0)^2$ donde r es la interdistancia. *Clásicamente*, a temperatura T, la probabilidad de encontrar una separación al sistema con una separación r es $P(r) \propto e^{-U(r)/k_BT}$. La *separación media* es entonces

$$\langle r \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} rP(r)\mathrm{d}r}{\int_{-\infty}^{\infty} P(r)\mathrm{d}r} = r_0 \tag{5.3.1}$$

independiente de la temperatura, y por tanto no hay dilatación. La representación gráfica de este hecho se esquematiza en la figura 5.5 a).

En segundo lugar se verá el efecto de añadir un término armónico al potencial, es decir, con-

Figura 5.5: Potencial por par de átomos según la aproximación armónica (a) y según la aproximación anarmónica (b) que permite explicar de los cristales cuando se calientan.

siderar $U(r) = U_0 + c(r - r_0)^2 - g(r - r_0)^3$. Obsérvese que g tiene que ser positivo para que la contribución repulsiva decrezca más rápidamente que la distancia atractiva. La ecuación (5.3.1) no es ahora analítica, pero si admite, que los términos armónicos son pequeños respecto a $k_B T$, puede aproximarse $e^{g(r-r_0)^3/k_B T} \approx 1 + g(r - r_0)^3/k_B T$, en cuyo caso (5.3.1) es resoluble, resultando en

$$\langle r \rangle = r_0 + \frac{3g}{4c^2} k_B T \tag{5.3.2}$$

Por tanto, la interdistancia media crece con T, como se muestra en la figura (5.5 (b)). Este modelo clásico predice una dilatación térmica lineal $\alpha \equiv L^{-1}(\mathrm{d}L/\mathrm{d}T)$ constante (L es la longitud de la muestra), que es lo que se observa experimentalmente ($\alpha \approx 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$). Es claro que un modelo tan sencillo no considera efectos más complejos, como la anisotropía intrínseca a los sólidos cristalinos.

5.3.2. Conductividad térmica

En los sólidos la propagación del calor cumple la *ley de Fourier*:

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T \tag{5.3.3}$$

donde $\mathbf{j}_Q$ es la densidad del *flujo de calor* (W/m^2) y κ es la *conductividad térmica* (W/mK). En cristales κ es en general un tensor, pero aquí prescindiremos de esa circunstancia.

Dejando de lado aparte la contribución de los *electrones libres* (muy importante en metales), la propagación de calor sólo puede hacerse por las vibraciones de los átomos, es decir, por *fonones* (el mismo mecanismo para la propagación del sonido). Se puede pensar entonces en un modelo cinético consistente en un *gas de fonones*. En este modelo la conductividad térmica finita está asociada a con choques de los fonones que dificultan su propagación. Sin embargo, hay que justificar primero que se le puede dar carácter *corpuscular* al fonón (recuérdese que el fonón es un cuanto de energía asociado al modo normal que *involucra a todos los átomos* del cristal, y por ello está *deslocalizado*). Para ello basta con tener en cuenta que los distintos modos pueden superponerse y formar paquetes de onda de extensión Δx en el espacio real y Δk en el espacio recíproco, verificando $\Delta x \Delta k \sim 1$. Una exigencia del modelo es que Δk debe estar bien definido en el espacio recíproco, o sea $\Delta \ll k_{PZB} \sim a^{-1}$

($a \equiv$ distancia intraatómica). Esto implica que Δx debe ser mucho mayor que a. El modelo será pues aplicable siempre que las longitudes características involucradas (por ejemplo, el *recorrido libre medio*, ver después) sean a su vez mucho mayores que a.

Cálculo de κ

El modelo cinético que se utiliza para obtener la conductividad térmica (*modelo de Drude*) está basado en las siguientes aproximaciones.

1. Las partículas colisionan con obstáculos con una probabilidad de colisión por unidad de tiempo τ^{-1}.
2. Entre colisión y colisión no hay interacción entre partículas: *aproximación de partículas independientes*.
3. Las colisiones *mantienen el equilibrio térmico local*, que quiere decir que el número de fonones en un sitio lo determina la temperatura local, y también que la velocidad con que una partícula emerge de un colisión no está relacionado con velocidad que llevaba antes de la colisión, sino que es al azar en dirección proporcional (en modulo) a la temperatura local.

Con las anteriores aproximaciones se puede demostrar que, en cualquier instante, el tiempo transcurrido desde la última colisión (o hasta la siguiente), promediado para todas las partícula es τ; es igualmente, el tiempo medio entre sucesivas colisiones, de una partícula es también τ, de ahí que τ recibe el nombre de *tiempo libre medio* (entre colisiones) o *tiempo de relajación*.

Se trata de hacer un balance de flujos (recuérdese que *flujo=densidad×velocidad*) desde un punto cualquiera de referencia O en el seno del cristal. La densidad de energía $u = U/V$ de los fonones depende de la posición a través de la temperatura, con lo cual $u = u[T(x)]$. Esta energía contiene esencialmente el número de fonones, porque su velocidad la supondremos constante (*aproximación de Debye*). El sitio en que tuvo lugar la última colisión (antes de llegar a O) es la que cuenta para computar la energía y el número de fonones. Los fonones recorren una distancia media (hasta llegar a O) de $l = c\tau$, lo que define el *recorrido libre medio* (ver figura 5.6). Estos fonones tienen una energía $u = u[T(x)] = u[T(x_0 + l\cos(\theta))]$. Sumaremos pues $j_x(\theta) = c_x u(x_0 + l\cos\theta)$ a todas las direcciones (puntos P) (nótese que, por simetría, j_y y j_z deben ser nulos):

$$j_x = \langle j_x(\theta)\rangle_\theta = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} j_x(\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta \tag{5.3.4}$$

Como $c_x = -c\cos(\theta)$, se tiene

$$j_x = -\frac{c}{2}\int_0^{\pi} u(x_0 + l\cos(\theta))\cos(\theta)\sin(\theta)\mathrm{d}\theta \tag{5.3.5}$$

Usando la aproximación $u(x_0 + l\cos\theta) \approx u(x_0) + \frac{\partial u}{\partial x} l\cos(\theta)$ es inmediato obtener:

$$j_x = -\frac{1}{3}cl\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{3}\underbrace{\frac{\partial u}{\partial T}}_{c_V}\underbrace{\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)}_{-\nabla T} \tag{5.3.6}$$

esto es

$$\kappa = \frac{1}{3}c_V cl \tag{5.3.7}$$

con $c_V = C_V/V$.

Figura 5.6: Transporte de calor mediante fonones en presencia de un gradiente uniforme de temperatura. La corriente térmica en O se debe a los fonones que, en media, han sufrido la última colisión en un punto P a distancia $l = c\tau$.

Mecanismos de *scattering*

En la aproximación armónica los modos normales son ondas elásticas que se propagan libremente sin interacción mutua. Se podría decir que los fonones tienen un recorrido libre medio infinito (es decir, no chocan). Es necesario pues introducir términos *armónicos* en el potencial elástico. El lenguaje de partículas estas contribuciones dan lugar a tres fonones (figura 5.7) en las que se deben cumplir la conservación de la energía y del cuasiimpulso:

$$\sum \hbar\omega_i = \sum \hbar\omega_f \qquad (i = \text{inicial}, f = \text{final})$$
$$\sum \hbar\mathbf{k}_i = \sum \hbar\mathbf{k}_f + \hbar\mathbf{G} \tag{5.3.8}$$

Figura 5.7: Procesos de interacción entre fonones debidos a los términos (*cúbicos*) anarmónicos del potencial de interacción entre átomos. Izquierda: Dos fonones interaccionan dando lugar a un tercer fonón. Derecha: Un fonón *se rompe* en dos.

Las colisiones entre fonones con $\mathbf{G} = 0$ se denominan *procesos normales* o N y aquellas $\mathbf{G} \neq 0$, *procesos umklapp* o U. Los procesos N conservan tanto la energía como la direccionalidad de la misma $\sum \hbar\mathbf{k}_i$ y por tanto no existe resistencia térmica. Los procesos U, por contra, degradan la energía porque ésta pierde direccionalidad ($\sum \hbar\mathbf{k}_i \neq \sum \hbar\mathbf{k}_f$).

La figura 5.8 esquematiza ambos procesos y pueden apreciarse que *solo los vectores de onda comparables al tamaño de la PZB pueden sufrir procesos U*, es decir, $k \approx k_{PZB}$, o también $k \approx k_D$ ya que $k_D \approx k_{PZB}$. Otros mecanismos posibles de *scattering* de fonones son las *imperfecciones cristalinas* (impurezas químicas, defectos estructurales como vacantes, maclas, dislocaciones, etc.

e incluso los límites físicos del cristal) que rompen la periodicidad implícita en la *construcción* de los fonones.

Figura 5.8: Izquierda: Proceso N que no degrada el transporte de energía térmica. Derecha: Proceso U que degrada fuertemente el transporte de calor.

Evolución de κ con la temperatura

A bajas temperaturas ($T \ll \theta_D$) el recorrido libre medio lo fija la calidad del cristal ya que no hay fonones con la suficiente energía para sufrir procesos U. Como $c_V \propto T^3$ resulta $\kappa \propto T^3$. Al aumentar la temperatura (aunque todavía a $T \ll \theta_D$) el número medio de fonones capaces de sufrir procesos U serán aquellos con $\omega \approx \omega_D$, esto es, $\langle n \rangle_U \approx e^{-\theta_D/T}$. Admitiendo que $l \propto \langle n \rangle_U^{-1}$ se tendrá que $\kappa \propto T^3 e^{\theta_D/T}$.

Cuando $T > \theta_D$ una proporción sustancial de todas las colisiones entre fonones serán procesos U. Entonces $\langle n \rangle_U \approx \langle n \rangle \approx k_B T/\hbar\omega$, con lo cual $l \propto T^{-1}$. Como estas temperaturas $c_V \approx$cte., se tiene $\kappa \propto T^{-1}$. La evolución global es, cualitativamente, la que ilustra en la figura 5.9 (a). Como puede verse en la figura 5.9 (b), está en buen acuerdo con la observación experimental en el caso de sólidos cristalinos.

Figura 5.9: (a) Dependencia genérica de la conductividad térmica de los cristales con la temperatura. (b) Conductividad térmica frente a la temperatura para diversos tipos de sólidos.

Añadir ultimas pagians del os aputens de ramallo, etan bien, hablar del recorrido libre medio con mas ahinco

Capítulo 6

Gas de fermi de electrones libres

En este capítulo se comienza el estudio de los metales con un primer modelo en el que los electrones de valencia de los átomos del metal se *independizan* cosntituyéndose en electrones de conducción que se mueven de una forma casi completamente libre a través del metal. De manera más precisa se supone que la red de iones positivos en el metal está inmóvil (red *fría*) y además se sustituye por un fondo positivo de carga (a veces llamado *modelo jalea*) de modo que el potencial eléctrico a que están sometidos los electrones de conducción es una constante que puede tomarse como cero. Se admite además que los electrones no interaccionan entre sí, pero debido a su carácter fermiónico les aplicaremos el Principio de Exclusión de Pauli. Hablaremos entonces de *Gas de Fermi de elctrones libres*.

6.1. Estados fundamentales del gas de Fermi

6.1.1. Niveles de energía

Por tratarse de electrones independientes debemos calcular los niveles de un solo electrón, que luego serán ocupados por todos los electrones libres del metal: es la *aproximación monoeléctrica*. Consideremos pues un electrón libre en un volumen $V = L_1 L_2 L_3$. La función de onda es, como es sabido,

$$\psi_{\mathbf{k}} = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{6.1.1}$$

con energía e impulso, respectivamente

$$\begin{aligned} \epsilon &= \hbar^2 k^2/2m \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k} \end{aligned} \tag{6.1.2}$$

Se aplican ahora a (6.1.1) las condiciones de contorno periódicas:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z + L_3) &= \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \\ \psi_{\mathbf{k}}(x, y + L_2, z) &= \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \\ \psi_{\mathbf{k}}(x + L_1, y, z) &= \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \end{aligned} \tag{6.1.3}$$

que conducen a

$$k_i = n_i 2\pi/L_i \quad (i = 1, 2, 3 \text{ y } n_i \in \mathbb{Z}) \tag{6.1.4}$$

De esta forma el volumen del espacio recíproca asociado a cada valor posible de $\mathbf{k}$ es $8\pi^3/V$, con densidad uniforme. Si ahora tenemos N electrones para "colocar" el estado fundamental a $T = 0$K

consiste en ir llenando por energías crecientes los distintos estados monoelectrónicos respetando el Principio de Exclusión hasta agotar los N electrones. La situación final es como se esquematiza en la figura 6.1 (cada punto corresponde a dos electrones).

Figura 6.1: Distribución de estados electrónicos ocupados en el espacio de fases.

La *superficie de Fermi* es la superficie que separa los estados ocupados de los desocupados. A continuación vamos a definir los términos de Fermi:

- **Vector de onda de Fermi (3D):**

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (n \equiv N/V) \tag{6.1.5}$$

- **Vector de onda de Fermi (2D):**

$$k_F = \sqrt{2\pi n} \tag{6.1.6}$$

- **Energía de Fermi:**

$$\varepsilon_F \equiv \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \tag{6.1.7}$$

- **Velocidad de Fermi:**

$$v_F \equiv \sqrt{2\varepsilon_F/m} \tag{6.1.8}$$

- **Temperatura de Fermi:**

$$T_F \equiv k_B \varepsilon_F \tag{6.1.9}$$

Todos estos parámetros dependen sólo de la concentración electrónica n uqe es conocida para metales: $10^{22} < n(\mathbf{cm}^{-1}) < 10^{23}$. Numéricamente, resultan los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \varepsilon_F &= 1 - 10\text{eV} \\ T_F &= 10^4 - 10^5\text{K} \\ v_F &= (0.7 - 2) \times 10^8\text{cm/s} \\ v_F &= (0.7 - 1.7) \times 10^8\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

La **densidad de estados** $D(\varepsilon)$ se calculaa fácilmente haciendo referencia a la figura 6.2, resultando:

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = 2 \times \frac{4\pi k^2 \mathrm{d}k}{8\pi 3/V} = \frac{V}{2\pi 2}\left(\frac{2m}{\hbar 2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \tag{6.1.10}$$

El factor 2 da cuenta de los dos estados electrónicos posibles. Es útil expresar la densidad de estados $D(\varepsilon)$ en función de ε_F combinando (6.1.10), con (6.1.5) y (6.1.7) resulta:

$$D(\varepsilon) = \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}} \tag{6.1.11}$$

A menudo es más útil trabajar con el número de estados por unidad de volumen del cristal, en cuyo caso basta hacer en (**??**) la sustitución $N \longrightarrow N/V = n$.

Figura 6.2: Cálculo de la densidad de estados electrónicos.

6.1.2. Ocupación de estados a $T > 0$

Se trata de saber cómo cambia el llenado de estados si el gas de electrones está a una temperatura finita. Por tratase de fermiones la respuesta la da la distribución de Fermi-Dirac, según la cual la probabilidad f_{FD} de que un estado **k** esté ocupado es:

$$f_{FD}(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)/k_B T} + 1} \tag{6.1.12}$$

donde μ es el potencial química que verifica $f_{FD}(\mu) = 1/2$. A $T = 0$K, como esperaríamos, $f_{FD}(\varepsilon < \mu) = 1$ y $f_{FD}(\varepsilon > \mu) = 0$, por lo que podemos decir que $\varepsilon_F = \mu(T = 0\mathbf{K})$. A $T > 0$ K la función f_{FD} tiene el perfil que se grafíca en la figura 6.3. El potencial químico de la ligadura:

$$N = \int_0^\infty f_{FD}(\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{6.1.13}$$

Al sustituir (6.1.11) y (6.1.12) en (6.1.13) resulta una integral no analítica. Gracias a que $T \ll T_F$ las integrales de tipo (6.1.13) se pueden aproximar por la llamada *expansión de Sommerfeld*

$$\int_0^\infty H(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \approx \int_0^\mu H(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi 2 k_B^2 T^2}{6}\frac{\mathrm{d}\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\mathrm{d}\varepsilon}(\mu) \tag{6.1.14}$$

Aplicando esta relación a (6.1.13), tras alguna manipulación se llega a

$$\mu(T) = \mu(0)\left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{\pi T}{2T_F}\right)^2\right] \tag{6.1.15}$$

Usando los valores característicos para T_F, la lectura de (6.1.15) es que para que metales, incluso a la temperatura ambiente, se puede aproximar $\mu(T) \approx \varepsilon_F$ dentro del 0.01 %, y concluimos que el gas electrónico resulta sólo muy ligeramente alterado de $T = 0$ K a $T \sim 300$ K. Por tanto, en muchos casos se podrá aproximar la energía total a cualquier temperatura:

$$U(T) = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f_{FD}\mathrm{d}\varepsilon \tag{6.1.16}$$

por la correspondiente a $T = 0$ K (energía del punto cero):

$$U(0) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{6.1.17}$$

pues $f_{FD}(\varepsilon, T) = 1$ para $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ y $f_{FD}(\varDelta, T) = 0$ para $\varepsilon > \varepsilon_F$. Si sustituimos (6.1.11) en la anterior expresión e integramos se obtiene:

$$U(0) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \tag{6.1.18}$$

de modo que la energía por electrón es, por (6.1.7):

$$u(0) = \frac{3}{5}\varepsilon_F = \frac{3}{5}\left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}\right) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2 n)^{2/3} \tag{6.1.19}$$

que es la energía que fue utilizada al tratar el enlace metálico.

Figura 6.3: Distribución de Fermi-Dirac.

6.1.3. Interacción electrón-electrón

Es un metal la distancia media entre electrones de conducción es del orden de unos pocos Å y, sin embargo, los recorridos libres medios para las colisiones elcetrón-electrón son mayores que 10^4Å a temperatura ambiente, y superiores a 10 cm a 1 K. Uno de los factores responsables de esta falta de interacción entre electrones y que justifica la aproximación de electrones independientes es el Principio de Exclusión.

Figura 6.4: Restricción a los procesos de colisión $e^- - e^-$ debido a las leyes de conservación de la energía (a) y del momento (b).

Consideremos la situación especialmente sencilla de una esfera de Fermi con un solo electrón excitado 1 con energía ε_1 respecto del nivel de Fermi. Como ilustra la figura 6.4 (a), no todos los electrones 2 pueden colisionar con el 1, de modo que $1 + 2 \longrightarrow 3 + 4$, pues los estados finales 3 y 4 deben estar desocupados. La condición $\varepsilon_3 + \varepsilon_4 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ exige $|\varepsilon_2| < \varepsilon_1$ por lo que sólo una fracción $\sim \varepsilon_1/\varepsilon_F$ de los electrones totales constituye un blanco para el electrón 1. La condición $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$ limita aún más los estados finales: deben caer en la esfera de estados finales que ilustra la figura 6.4 (b), y fuera del mar de Fermi la fracción permitida resulta ser también $\sim \varepsilon_1/\varepsilon_F$. El producto de las dos fracciones es $\sim (\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2$. En presencia de una temperatura finita puede equipararse ε_1 con k_BT, con lo que el Principio de Exclusión reduce las colisiones electrón-electrón en un factor $\sim (k_BT/\varepsilon_F)^2 \sim 10^4$. El correspondiente recorrido libre a temperatura ambiente es $\sim 10^4$ Å, mucho mayor que el debido a la interacción electrón-fonón.

6.2. Capacidad térmica electrónica

La contribución electrónica a la capacidad térmica medida en metales es ~ 1 %. Si los electrones fueran partículas clásicas la capacidad debería ser $\frac{3}{2}Nk_BT$ y la energía que ganan $\sim k_BT$. Así pues $U(T) \approx U(0) + \frac{3N}{2\varepsilon_F}k_B^2T^2$ y entonces

$$C_{el} \approx 3Nk_B\frac{T}{T_F} \tag{6.2.1}$$

que es directamente proporcional a T, de acuerdo con los resultados experimentales, y mucho menor que el valor clásico $\frac{3}{2}Nk_B$ debido a que $T \ll T_F$. El cálculo más formal se realiza a partir de

$U = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon$ que, vía la expansión de Sommerfeld, conduce a

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \tag{6.2.2}$$

La medida de la capacidad térmica electrónica debe hacerse a muy bajas temperaturas para no ser enmascarada por la contribución de la red (que es proporcional a T^3 cuando $T \to 0$). La dependencia lineal con T se verifica excelentemente, pero de acuerdo del coeficiente γ en $c_{el} = \gamma T$ es, como ilustra la tabla 6.1, muy variable y en algunos casos muy alejado del valor experimental.

Elemento	$\gamma_{\text{el.libres}}$ $(10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2})$	γ_{exp} $(10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2})$	cociente
Li	1.8	4.2	2.3
Na	2.6	3.5	1.3
Cs	5.3	7.7	1.5
Cu	1.2	1.6	1.3
Au	1.5	1.6	1.1
Sr	4.3	8.7	2.0
Fe	1.5	12	8.0
Zn	1.8	1.4	0.78
Pb	3.6	7.0	1.9
Bi	4.3	0.2	0.047

Tabla 6.1: Predicción de la teoría de e^- libres y resultado experimental para el coeficiente γ de distintos elementos.

6.3. Conductividad eléctrica DC

6.3.1. Modelo cinético de Drude y ecuación dinámica

Los otros metales se caracterizan por una alta conductividad eléctrica, σ, comparada con otros materiales [10^8-10^7 $(\Omega\text{m})^{-1}$ frente a 10^5-10^{-4} $(\Omega\text{m})^{-1}$ en semiconductores y hasta 10^{-16} $(\Omega\text{m})^{-1}$ en aislantes]. Electrones completamente libres e independientes (es decir, no interaccionantes con la red o entre ellos) darían lugar a una conductividad eléctrica infinita. Se introduce por tanto un modelo cinético similar al utilizado en el capítulo 5 con fonones, según el cual los electrones colisionan con una probabilidad de tiempo τ^{-1} con fonones, defectos reticulares y en menor medida con otros electrones (*modelo de Drude*). En este modelo cinético los electrones se tratan clásicamente. Esto es posible porque podemos formar, a partir de las funciones de onda (6.1.1), un paquete de ondas de extensión espacial Δx verificando $\Delta k \Delta x \sim 1$. Como Δk debe estar bien definido, es decir $\Delta k \ll k_F \sim a^{-1}$, debe ser $\Delta x \gg a$. Por tanto, el modelo será aplicable siempre que las características de posibles perturbaciones (la longitud de onda de campos aplicados o el recorrido libre medio, ver más abajo) sean mucho mayores que a.

Para obtener una ecuación dinámica para los electrones colisionantes, supongamos que $\mathbf{p}(t) = m\mathbf{v}(t)$ es el impulso medio de la colectividad de electrones y $\mathbf{f}(t)$ la fuerza media. Si se sigue la evolución del gas de t a $t + \mathrm{d}t$ se tiene:

$$\mathbf{p}(t + \mathrm{d}t) = \left(1 - \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\mathrm{d}t] + o(\mathrm{d}t^2) \tag{6.3.1}$$

donde se ha restado el impulso de las $\mathrm{d}t/\tau$ partículas que han colisionado en el intervalo $\mathrm{d}t$. Teniendo en cuenta que $\mathbf{p}(t+\mathrm{d}t) = \mathbf{p}(t) + (\mathrm{d}\mathbf{p}/\mathrm{d}t)\mathrm{d}t$, la relación anterior conduce inmediatamente a

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}(t)}{\mathrm{d}t} \equiv -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t) \tag{6.3.2}$$

6.3.2. Ley de Ohm

Bajo la aplicación de un campo eléctrico se tiene que $\mathbf{f} = \mathbf{E}$. En régimen estacionario ($\mathrm{d}\mathbf{p}/\mathrm{d}t = 0$), por (6.3.2) cada electrón gana un impulso de $\delta\mathbf{p} = -er\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}$ es el campo eléctrico). Podemos decir que la esfera de Fermi se desplaza globalmente un vector de onda $\delta k = -er\mathcal{E}/\hbar$ (obsérvese figura 6.5). obsérvese que la pequeñez de τ hace que $\delta k \ll k_F$. La densidad de corriente eléctrica asociada a dicho desplazamiento es

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v} = -(ne/m)\delta\mathbf{p} = (ne^2 r/m)\mathcal{E}$$

Este modelo predice por tanto la relación lineal $\mathbf{j} = \sigma\mathcal{E}$ que es precisamente la **Ley de Ohm**. La constante de proporcionalidad (*conductividad eléctrica*) se expresa en el marco de este modelo según:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{6.3.3}$$

La dificultad de la verificación de (6.3.3) es que τ no es, en principio, conocido. Lo único que podemos decir es que identificando σ en (6.3.3) con valores experimentales resulta $\tau(300\mathrm{K}) \sim 10^{-14}$s, lo que corresponde a un recorrido libre medio $\ell = v_F\tau$ de ~ 100Å

Figura 6.5: Desplazamiento de la "esfera de Fermi" bajo la aplicación de un campo eléctrico. Las líneas indican algunos procesos de colisión permitidos.

6.3.3. Dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica

Si admitimos que los dos mecanismmos de scattering principales (fonones y defectos) son independientes entre sí, la probabilidad de colisión por unidad de tiempo τ^{-1} será la suma de las debidas a ambos mecanismos por separado:

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{def}}^{-1} + \tau_{\text{fon}}^{-1} \tag{6.3.4}$$

Como los defectos estructurales en un cristal (impurezas qímicas, microgrietas, dislocaciones, etc.) no cambian esencialmente con la temperatura, dan una contribución a σ constante. En cuanto a los fonones, la probabilidad de colisión variará porque, en particular, varía el número de aquellos. Si combinamos (6.4) y (6.5) tenemos que para la resisitividad eléctrica $\rho \equiv 1/\sigma = m/ne^2\tau$:

$$\rho = \rho_{\text{def}} + \rho_{\text{fon}}(T) \tag{6.3.5}$$

resultado que se conoce como la *regla de Matthiesen*. A bajas temperaturas se tiene $\rho \approx \rho_{\text{def}}$, pues $\rho_{\text{fon}}(T) \to 0$ al no existir fonones. En cristales ultrapuros y a muy bajas temperaturas τ o ℓ (y por tanto σ) pueden llegar a ser hasta 6 órdenes de magnitud mayores que a temperatura ambiente. A altas temperaturas, en el límite clásico ($T > \theta_{\text{Debye}}$) la distribución energética de los fonones cambia poco y lo que cuenta es su número medio. En particular , cabe esperar $\tau \propto \langle n \rangle_{\text{fon}}^{-1}$ y por tanto $\rho \propto \langle n \rangle_{\text{fon}}$. Como $\langle n \rangle_{\text{fon}} \propto T$ se predice la dependencia lineal de ρ con T. Esto es en efecto lo que se encuentra experimentalmente en metales (figura 6.6). En el caso de medios desordenados como aleaciones, metales amorfos, etc. predomina la dispersión electrónica por defectos sobre la dispersión por fonones y ρ es casi constante.

Figura 6.6: Comprobación de la regla de Mathiessen con la resistividad de aleaciones de Pb-In. Al aumentar x el desorden de la aleación y por tanto la contribución constante ρ_{def} frente a $\rho_{\text{fon}}(T)$ que casi no cambia (nótese que la pendiente no varía). Es interesante que estas aleaciones son superconductores por debajo de ~ 7 K (veáse Capítulo **??**).

6.4. Conductivdad térmica electrónica

A los electrones les es aplicable la expresión general $\kappa = \frac{1}{3}cv\ell$ donde c es el calor específico electrónico, v una velocidad característica del gas ($v \sim v_F$) y $\ell = v\tau$. Utilizando las ecuaciones (6.2.2), (6.1.5), (6.1.7) y (6.1.8) resulta

$$\kappa_{\text{el}} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T_\tau}{3m} \tag{6.4.1}$$

su evolución con la temperatura es cualitativamente similar a la conductividad térmica reticular. En metales puros κ_{el} es dominante a todas las temperaturas (uno o dos órdenes de magnitud mayor), aunque en metales impuros o aleaciones desordenadas puede competir con la contribución reticular. Observar qeu de nuevo no podmeos comparar κ_{el} con el valor experimental porque desconocemos τ

6.5. Ley de Wiedmann-Franz

Es un hecho notable que tanto σ como κ dependan linealmente del tiempo medio entre colisiones. Esto sugiere trabajar con la razón $L \equiv \kappa/\sigma T$, llamada *número de Lorentz*. De nuestros resultados previos se obtiene fácilmente

$$L = \frac{\pi^2 k_B^3}{3e^2} = 2.45 \times 10^{-8} \tag{6.5.1}$$

de modo que $\kappa/\sigma T$ es una constante universal. Los resultados experimentales reprsentenativos mostrados en la tabla 6.2 confirman excelentemente nuestra predicción, al menos a altas temperaturas. Hay que decir, sin embargo, que para $T \ll \theta_D$, L_{exp} desciende apreciablemente; por ejemplo, para el Cu puro $L_{\text{exp}}(15\text{K}) \sim 0.1 L_{\text{teo}}$. La razón se atribuye a una posible difernecia entre tiempos de relajación térmico y eléctrico.

Elemento	$L_{\text{exp}}(273\text{K})$ $10^8\text{W}\Omega/\text{K}^2$	$L_{\text{exp}}(373\text{K})$ $10^8\text{W}\Omega/\text{K}^2$
Ag	2.31	2.37
Cu	2.23	2.33
W	3.04	3.20
Zn	2.31	2.33
Pt	2.51	2.60

Tabla 6.2: Números de Lorentz experimentales para varios elementos.

6.6. Efecto Hall y magnetorresistividad

En este aparatado se estudia la influencia sobre la conducción electrónica de un campo mangético externo. La configuración experimental típica (Hall 1879) se muestra la figura 6.7. La componente magnética de la fuerza de Lorentz produce una deflexión de las trayectorias electrónicas electrónicas que da lugar a una acumulación de carga en los bordes de la muestra. Asociado a ella aparece un campo eléctrico *transversal*, E_y, que crece con la acumulación de carga hasta qeu contrarrestra la fuerza de Lorentz magnética y se establece un régimen estacionario.

Las cantidades de interés son dos, ambas de fácil medida. La primera es la *magnetorresistividad*

$$\rho \equiv \frac{E_x}{\rho_x} \tag{6.6.1}$$

así llamada porque es de esperar que sea dependiente de **B**. La segunda, que concierne al campo eléctrico transversal, se denomina *coeficiente Hall*

$$R_H \equiv \frac{R_y}{j_x B} \tag{6.6.2}$$

Figura 6.7: Configuración experimental para comprobar el efecto Hall.

Aplicando la ecuación dinámica (6.3.2) en régimen estacionario y con $\mathbf{f}(t) = q(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, se obtiene

$$m\frac{\mathbf{v}}{\tau} = q(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \tag{6.6.3}$$

y en componentes

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{E_x q\tau}{m} - \omega_c \tau v_y \\ v_y &= \frac{E_y q\tau}{m} + \omega_c \tau v_x \\ v_z &= \frac{E_z q\tau}{m} \end{aligned} \tag{6.6.4}$$

en donde $\omega_c = eB/m$ es la llamada frecuencia ciclotrón. En la configuración experimental dada debemos hacer $v_y = 0$ pues no pueden haber corriente transversal neta. Utilizando que $\mathbf{j} = nq\mathbf{v}$ y sustituyendo (6.6.4) en (6.6.1) y (6.6.2) se llega fácilmente a

$$\rho = \frac{m}{nq^2\tau}$$

$$R_H = \frac{1}{nq} \tag{6.6.5}$$

Metal	Valencia	$R_H^{\text{exp}}/R_H^{\text{teo}}$	Metal	Valencia	$R_H^{\text{exp}}/R_H^{\text{teo}}$
Li	1	1.25	Na	1	0.83
K	1	0.83	Rb	1	1.0
Cs	1	1.1	Cu	1	0.67
Ag	1	0.77	Au	1	0.67
Be	2	-5	Mg	2	-2.5
In	3	-3.3	Al	3	-3.3

Tabla 6.3: Coeficiente Hall de algunos elementos (relativos al resultado de la teoría de e^- libres).

En conclusión, nuestro modelo predice que

1. La magnetorresistividad es independiente del campo magnético externo $\rho(\mathbf{B}) = \rho(0)$.

2. $R_H < 0$ (dado que $q = -e$), dependiendo su magnitud sólo de la concetración electrónica.

Experimentalmente, la magnetorresistividad presenta gran variedad de comportamientos. Para algunos metales la dependencia es débil; para otrosm satura a un valor constante para altos valores de B, pero para ciertas orientanciones crece sin límite (volveremos a ello en el Capítulo 8). En cuanto al coeficiente Hall, el datos experimentales es bueno para los metales alcalinos, relativamente aceptable para los metales nobles e inaceptables para otros. En particular resulta inexplicable el signo positivo de R_H^{exp} a menos que aceptáramos que los portadores de carga fueran positivos, lo cual a su vez es incompatible con un modelo de elctrones libres. En general, además $R_H = R_H(\mathbf{B})$, aunque (6.6.5) puede aún ser válida en el límite de campos magnéticos altos. Estas discrepancias se resuelven dentro de la Teoría de Bandas (Capítulo 7), que incluye la interacción de los electrones con el potencial periódico que producen los iones de la red.

6.7. Conductividad AC y propiedades ópticas

Se estudia en apartado la predicción del modelo de electrones libres para algunas de las magntiudes ópticas básicas como la reflectividad y la atenuación. Supóngase un campo electromagnético de frecuencia ω aplicado sobre el metal. Despreciando el efecto del campo magnético asociado y prescindiendo del carácter vectorial, la ecuación dinámica (6.3.2), puede expresarse como $m\dot{v} = -mv/\tau - eE_0e^{-i\omega t}$. Probando para la velocidad media de portadores una solución de la forma $v = v_0e^{i\omega t}$ (donde v_0 puede ser complejo para tener en cuenta posibles desfases) resulta $v = -e\tau E/m(1 - i\omega\tau)$. Usando ahora $j = -nev$, se obtiene directamente $j = \sigma(\omega)E$ donde

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 - i\omega\tau} \tag{6.7.1}$$

Aquí $\sigma(0) = ne^2\tau/m$ es la conductividad eléctrica para $\omega = 0$, es decir, DC. Una primera consecuencia de (6.7.1) es que cuando $\omega\tau \ll 1$, $\sigma(\omega) \approx \sigma(0)$, la corriente oscila a la misma frecuencia que $\mathcal{E}$, gracias a las colisiones, y el comportamiento es puramente resistivo. Sin embargo, cuando $\omega\tau \gg 1$ las colisiones no son lo suficientemente frecuentes para frenar la inercia de los electrones y éstos se retrasan con respecto a $\mathcal{E}$, diminuyendo la absorción de energía.

Aunque $\sigma(\omega)$ contiene en principio toda la respuesta del gas, es más conveniente utilizar la *formulación óptica*, que consiste en usar permitividad eléctrica relativa $\varepsilon(\omega)$. Recuérdese que las ecuaciones de Maxwell conducen a la siguiente relación entre $\varepsilon(\omega)$ y $\sigma(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \tag{6.7.2}$$

Al sustituir (6.7.1) en (6.7.2) se obtiene

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma_0/\varepsilon_0\omega}{1 - i\omega\tau} \tag{6.7.3}$$

Dos casos límite de (6.7.3) son especialmente interesantes:

- **Frecuencia bajas:** $\omega\tau \ll 1$ y $\omega \ll \sigma/\varepsilon_0$. Por ejemplo, en el cobre esto se cumple para $\omega/2\pi \ll 10^{12}$ Hz ($\lambda = 0.3$mm), que está en la frotera entre ondas muy cortas radio y el infrarrojo. En este límite (6.7.3) queda

$$\varepsilon(\omega) = \frac{i\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \tag{6.7.4}$$

Introduciendo el índice de refracción $n = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n_1 + in_2$, y teniendo en cuenta $\sqrt{i} = (1+i)/\sqrt{2}$, resulta

$$n = \sqrt{\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0\sigma}}(1+i) \tag{6.7.5}$$

Al haber parte imaginaria habrá *atenuación*: la amplitud del campo eléctrico se atenúe como $E \propto e^{ikx} \propto e^{\omega n_2 x/c} = e^{-x/2\delta}$ (se ha utilizado la relación de dispersión general de las ondas electromangéticas $\omega = ck/n$). La onda recorre una distancia δ antes de atenuarse, llamada *profundidad de penetración*, que viene dada por

$$\delta = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 c^2}{\sigma_0\omega}} \tag{6.7.6}$$

Por ejemplo para el cobre y con $\omega/2\pi \approx 10^{10}$Hz (microondas $\lambda = 3$cm) δ es tan sólo de unos 10 µm. En cuanto a la reflectividad

$$r = \left|\frac{n-1}{n+1}\right|^2 = \frac{(n_1-1)^2 + n_2^2}{(n_1+1)^2 + n_2^2} \tag{6.7.7}$$

Como, por (6.7.5), $n_1 = n_2 = \sqrt{\sigma/2\varepsilon_0\omega} \gg 1$ (límite de bajas frecuenias), se tiene que $r \approx 1$, o sea, la reflectividad tiende al 100 %. De hecho es una regla general que cuanto más abosbe un material tanto más refleja en la superficie.

- **Frecuencias altas:** $\omega\tau \ll 1$. En este límite (6.7.3) se aproxima por

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\sigma_0/\varepsilon_0\tau}{\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{6.7.8}$$

donde $\omega_p^2 = \sigma_0/\varepsilon_0\tau = ne^2/\varepsilon_0 m$ se denomina *frecuencia de plasma*. Se puede comprobar que ω_p corresponde a la frecuencia caractrística de oscilaciones longitudianles de la densidad de densidad del gas de electrones, cuyo *cuanto* se denomina *plasmón*. Estos modos de vibración electrónicas son muy energéticos corresponde al U.V. Para $\omega < \omega_p$, $\varepsilon(\omega) < 0$, $n \approx n_2$ y existe atenuación. Asimismo, se ve en (6.7.7) que $r \to 1$ al tender $n_1 \to 0$. Sin embargo, para $\omega > \omega_p$,$\varepsilon(\omega)$ es real, $n_2 = 0$ y el metal se hace *transparente*. Esta transparenecia debe ocurrir en el U.V. Para algunos metales, como los alcalinos, esto se verifica bien. En general, las propiedes óptica de los metales son menos simples de los que predica el modelo de electrones libres y, de nuevo, la estructura de badndas es de referencia obligdaa para su explicación.

Capítulo 7

Electrones en un potencial periódico. Teoría de bandas.

Para mejorar algunas de las predicciones del modelo del gas de electrones libres se introduce ahora la interacción de los electrones con la red cristalina a través de un potencial periódico. Se sigue despreciando, sin embargo, la posible interacción de los electrones entre sí.

7.1. Teorema de Bloch

Se estudia el comportamiento de un electtón en un potencial con la propiedad $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ siendo $\mathbf{R}$ un vector de red. El hecho de que este potencial sea periódico permite establecer la forma general que debe tener la función de onda. La ecuación de Schrödinger para un electrón es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r}) \tag{7.1.1}$$

Supongamos el nivel ε no degenerado (aunque el resultado final no dependa de esta circunstancia). El hecho de que $\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ sea también solución de (7.1.1) exige a la función ser igual que $\Psi(\mathbf{r})$ salvo por una constante (que puede ser compleja) $\Psi(\mathbf{R}+\mathbf{r}) = C(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r})$. Como $\Psi(\mathbf{r})$ y $\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ deben estar normalizadas, se tiene que $|C|^2 = 1 \rightarrow C(\mathbf{R}) = e^{i\phi(\mathbf{R})}$. Para dos traslaciones sucesivas $C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}') = C(\mathbf{R}+\mathbf{R}')$, que se verifica si $\phi(\mathbf{R}) = \mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ donde $\mathbf{k}$ es un vector constante. En resumen, para cualquier nivel ε las autofunciones verifican

$$\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) \tag{7.1.2}$$

Podemos etiquetar los autoestados por un vector $\mathbf{k}$ que denominaremos como **vector de onda**, y entonces $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$. Una forma equivalente de (7.1.2) es-nodecimaldot

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{7.1.3}$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Este resultado se conoce como *teorema de Bloch*. La solución general (función de onda Bloch) es una onda plana modulada en amplitud. Algunas de las consecuencais que se derivan de (7.1.3) son:

- $\mathbf{k}$ está definido en un vector $\mathbf{G}$ perteneciente a la red recíproca, pues si $\mathbf{k}$ verifica (7.1.1) también lo hace $\mathbf{k}+\mathbf{G}$, y por tanto también $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{G})$.
- La combinación $\hbar\mathbf{k}$, denominada cuasiimpulso no es el impulso del electrón, pues $i\hbar\nabla\Psi_{\mathbf{k}} \neq \hbar\mathbf{k}\Psi_{\mathbf{k}}$, lo que es consistente pues el impulso no debe ser una constante de movimiento en un potencial periódico.
- Por ser hamiltoniano hermítico se puede probar que $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$.
- Se verifica $|\Psi(\mathbf{r})|^2 = |\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})|^2$, como debe ser en una estructura periódica.
- Al imponer las condiciones de contorno periódicas, los valores de $\mathbf{k}$ distintos (en una celda primitiva de la red recíproca) son los mismos ya vistos en el Capítulo anterior, esto es, igual al número N de celdas primitvas de la red directa.

7.2. Aproximación de red vacía

Se trata de ver los cambios que introduce un potencial periódico ("red") tan débil que no afecte apreciablemente al espectro de energías del electrón libre:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_0(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{7.2.1}$$

de ahí lo de "vacía". En la discusión supondremos 1D para simplificar. Como $\varepsilon(k) = \varepsilon(k+G)$, la relación de dispersión sería la representada en la figura 7.1 (arriba). Esta reprsentación se denomina *esquema en zona periódica*. Obsérvese que si contamos las porciones de las distintas parábolas que entran en la PZB ya se contabilizan todas las soluciones posibles ($\varepsilon(k)$) de la partícula libre. Se tiene así el llamado *esquema en zona reducida*, representado en la figura 7.1 (abajo izquierda), donde se ve claro la existencia de mcuhas soluciones para cada valor de k. En concreto, todas las energías se pueden representar por

$$\varepsilon_0(k_{\text{PZB}}) = \frac{\hbar^2(k_{\text{PZB}} - G)^2}{2m} \tag{7.2.2}$$

para los distintos G de la red recíproca. Los valores posibles de energía se clasfiican en *bandas de energías*. Así como en este caso todas las energías son posibles, veremos que la presencia de un potencial periódico no despreciable puede introducir intervalos prohibidos de energía entre las diferentes bandas (de ahí toma sentido el concepto de *banda de energía*). Una última reprsentación de la relación de dispersión es el llamado *esquema en zona extendida* en el que cada banda se representa en una zona de Birllouin distitna (figura 7.1 abajo derecha) (es necsario recordar que la zona n-ésima de Brillouin se define como la región del esapcio k a la que se puede acceder desde el origen atravesando $n-1$ planos de Bragg). Aquí nos e aplica $\varepsilon(k) = \varepsilon(k+G)$ pues ya se ha eliminado la redundancia de información.

7.3. Ecuación de onda del electrón en un potencial periódico

La función de onda se puede expresar de manera general por la suma de Fourier:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{7.3.1}$$

Figura 7.1: Arriba: Esquema en zona periódica. Abajo: Esquemas en zona reducida (izquierda) y en zona extendida (derecha).

para todos los $\mathbf{k}$ que cumplen las condiciones de contorno. Nuestro objetivo es determinar los coeficientes de C en (7.3.1) bajo distintas aproximaciones para $U(\mathbf{r})$. Al ser periódico el potencial $U(\mathbf{r})$, se podrá escribir como

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{7.3.2}$$

donde

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{\text{celda}}} \int_{\text{celda}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r} \tag{7.3.3}$$

Por simplificar, tomaremos el origen de la energía de modo que la energía media sea nula, es decir, $U_{\mathbf{G}=0} = 0$, y escogemos el origen de coordenadas de modo que el potencial tenga simetría de inversión $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$, lo que es siempre posible para una red monoatómica. Tras sustituir (7.3.1) y (7.3.3) en la ecuación de Schrödinger (7.1.1), resulta:

$$[\varepsilon_0(\mathbf{k}) - \varepsilon]\, C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \tag{7.3.4}$$

con

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{7.3.5}$$

para cada valor de $\mathbf{k}$ compatible con las condiciones de contorno. Si introducimos $\mathbf{k}_{\text{PZB}} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ donde $\mathbf{G}$ es cierto vecetor de la red recíproca tal que $\mathbf{k}_{\text{PZB}}$ pertenece a la PZB, la ecuación (7.3.4) se reescribe como

$$[\varepsilon_0 (\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}) - \varepsilon] C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}'} = 0 \tag{7.3.6}$$

Ahora, para cada $\mathbf{k}_{\text{PZB}}$ existe una ecuación (7.3.6) para cada $\mathbf{G}$ pertenece a la red recíproca. Así pues, el problema original ha sido separado en N problemas independientes: uno para cada posible valor de $\mathbf{k}_{\text{PZB}}$. Cada sistema de ecuaciones (7.3.6) acopla solo los coeficientes C ($C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}}, C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}'}, C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}''} \ldots$) y su solución será una superposición de ondas planas de la forma:

$$\Psi_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \tag{7.3.7}$$

Es fácil ver que (7.3.7) tiene la estrucutra de función de onda Bloch: si se reescribe como

$$\Psi_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\text{PZB}}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{7.3.8}$$

es justamente la ecuación (7.1.3) con $u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, que es fácil de demostrar que es periódico en la red.

7.4. Electrones cuasilibres

Se trata aquí el caso de un potencial periódico débil (pequeño respecto a la energía cinética). Este caso es útil conceptualmente y se aplica bien a los metales de los grupos I,II,III y IV. Queremos encontrar los coeficientes C en (7.3.7) y también las energías para cada vector de onda $\mathbf{k}$. Para ello se resuelve usando una técnica perturbativa (aprovechando que $U_{\mathbf{G}} \ll \varepsilon_0$) sobre el sistema de ecuaciones (7.3.6). Se presentan varais situaciones:

- **Caso no degenerado**. Supongamos que en presencia de U se verifica

$$|\varepsilon_0 (\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_0) - \varepsilon_0 (\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G})| \gg I \quad \forall \mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0 \tag{7.4.1}$$

  Esta condición de *no degeneración* se cumple generalmente en estados alejados de los planos de Bragg. Tras algunas manipulaciones ([5] pag. 153) resultado

$$\begin{aligned} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}} &= \frac{U_{\mathbf{G}_0-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}_0}}{\varepsilon - \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G})} + 0(U^2) \\ \varepsilon &= \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_0) + \sum_{\mathbf{G}\neq\mathbf{G}_0} \frac{|U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0}|^2}{\varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_0) - \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G})} + 0(U^3) \end{aligned}$$

  la lectura es que al orden U la modificación (7.3.5) del electrón libre es despreciable. Recuérdese que para el electrón libre:

$$\begin{aligned} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}_0} &= 0 \\ C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}-\mathbf{G}} &= 0 \quad \forall \mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0 \\ \varepsilon &= \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_0) \end{aligned} \tag{7.4.2}$$

- **Caso degenerado**: ahora existe un grupo de vectores $\mathbf{G}_1, \ldots, \mathbf{G}_m$ tales que

$$|\varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_i) - \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_j)| < U_j \quad j \neq i \tag{7.4.3}$$

pero que

$$|\varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}) - \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_j)| \gg U_j \quad \mathbf{G} neq \mathbf{G}_i \tag{7.4.4}$$

Estas condiciones se cumplen en estados cercanos a los planos de Bragg. El resultado a que se llega tras las manipulaciones en (7.3.6) ([5] pag. 155).

$$[\varepsilon - \varepsilon_0(\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_i)]\, C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^{m} U_{\mathbf{G}_j - \mathbf{G}_i} C_{\mathbf{k}_{\text{PZB}}} + 0(U^2) \quad i = 1, 2, \ldots, m \tag{7.4.5}$$

de manera que se deben resolver m ecuaciones en vez del sistema infinito (7.3.6). El punto importante es que ahora la corección es importante por ser *lineal* en U.

7.4.1. Gap de energía en los bordes de zona

Un caso particular de (7.4.5) de gran importancia corresponde al caso de degeneración doble ($m = 2$), en los estados $\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_1$ y $\mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_2$. Si denotamos $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_{\text{PZB}} - \mathbf{G}_1$ y $\mathbf{G} \equiv \mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1$, las condiciones (7.4.3) y (7.4.4) peuden escribirse como

$$\varepsilon_0(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_0(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \tag{7.4.6}$$

y

$$|\varepsilon_0(\mathbf{k}) - \varepsilon_0(\mathbf{k} - \mathbf{G}')| \gg U \quad \forall \mathbf{G}' \neq \mathbf{G} \tag{7.4.7}$$

Figura 7.2: (a) Ejemplo de estados doblemente degenerados sobre planos Bragg de una red cuadrada. (b) Estados cuádruplemente degenerados sobre las esquinas de la PZB de una red cuadrada.

Estas condiciones se cumplen para estados cerca de los planos de Bragg dado que verifican $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$ (figura 7.2 (a)), aunque no cerca de sus intersecciones donde la degeneración es mayor (figura 7.2 (b)) . El sistema de ecuaciones (7.4.5) resulta (se usa $U_{\mathbf{G}} = U_{-\mathbf{G}}$ por la simetría de inversión de U):

$$\begin{aligned} [\varepsilon - \varepsilon_0(\mathbf{k}-\mathbf{G})]\, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} \\ [\varepsilon - \varepsilon_0(\mathbf{k})]\, C_{\mathbf{k}} &= U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{aligned} \tag{7.4.8}$$

que en forma matricial queda como

$$\begin{pmatrix} \varepsilon - \varepsilon_0(\mathbf{k}) & -U_{\mathbf{G}} \\ U_{\mathbf{G}} & \varepsilon - \varepsilon_0(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}} \\ C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.4.9}$$

La solución se obtiene igualando a cero el determinante de la matriz, resultando

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left[\varepsilon_0(\mathbf{k}) + \varepsilon_0(\mathbf{k}-\mathbf{G})\right] \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0(\mathbf{k}) + \varepsilon_0(\mathbf{k}-\mathbf{G})}{2}\right)^2 + |U_{\mathbf{G}}|^2} \tag{7.4.10}$$

En particular, exactamente sobre los planos de Bragg se tiene que

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\mathbf{k}) \pm |U_{\mathbf{G}}| \tag{7.4.11}$$

o sea, existe un *intervalo prohibido de energía* de amplitud $2|U_{\mathbf{G}}|$. Es fácil comprobar que, además

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m}\left(\mathbf{k} - \frac{\mathbf{G}}{2}\right) \tag{7.4.12}$$

lo que implica que que las superficies de energía constante perpendiculares a los planos de Bragg, como se ilustra en la figura 7.3. La figura 7.4 ilustra la aparición de las bandas prohibidas en las fronteras de zona para el ejemplo en 1D.

Figura 7.3: Ejemplo de contornos equienergéticos en la PZB de una redcuadrada en la aproximación de electrones cuasilibres. Lejos de los planos de Bragg la aproximación de electrones libres es buena y los contornos son circulares. En los planos de Bragg, según se abre un gap de amplitud $2|U_{\mathbf{G}}|$. Según los contornos son perpendiculares a los planos de Bragg.

La existencia de intervalos prohibidos (o *gaps*) de energía en las fronteras de zona es el resultado más importante de este Capítulo 7. Como sobre los planos de Bragg $\mathbf{k}$, verifica la condición de difracción, la aparición de bandas prohibidas de energía peude asociarse a un fenómeno de difracción interna de la onda electrónica asociada. En efecto, al sustituir (7.4.11) en (7.4.8) se

Figura 7.4: Bandas prohibidas en los esquemas en zona extendida (izquierda) y reducida (derecha).

obtiene $C_{\mathbf{k}} = \pm\mathrm{sgn}(U_{\mathbf{G}})C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$[1], lo que quiere decir que, por efecto del potencial, la onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, lleva asociada una nueva onda $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ con la que se combina (con el mismo peso) para dar la función de ondas final, que además tiene la forma de odna estacionaria. La presencia de $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ es coherente con la idea de una onda electrónica difractada.

7.5. Electrones fuertemente ligados

Se trata de una aproximación al cálculo de las funciones de onda y energías electróncias en la que se parte de los estados atómicos yse estudia perturbativamente el efecto de otros átomos próximos. Es un efoque útil para describir los electrones de bandas internas d de los metales de transición o los de los aislantes.

Consideramos para simplificar una cristal monoatómico, y denotamos por ϵ_n, ϕ_n las energías y autoestados atómicos: $H_{\mathrm{at}}\phi_n = \epsilon_n\phi_n$. La aproximación lineal es probar como solución $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{k}}\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, donde la función Ψ será una combinación lineal de orbitales atómicos degenrados $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n\phi_n(\mathbf{r})$. Debemos exigir que $\Psi_{\mathbf{k}}$ sea de la forma de Bloch. Esto se cumple si $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, como es fácil de comprobar, con lo que

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \tag{7.5.1}$$

Por otro lado el hamiltoniano completo será

$$H = H_{\mathrm{at}} + \Delta U(\mathbf{r}) \tag{7.5.2}$$

donde $\Delta U(\mathbf{r})$ se supone sólo pareciable lejos de los iones (figura 7.5).

Utiliznado la ecuación se Schrödinger podemos hallar que

$$(H_{\mathrm{at}} + \Delta U)|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k})|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \tag{7.5.3}$$

que multiplicando por $\langle\psi_s|$

$$\varepsilon_s\langle\phi_s|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle + \langle\phi_s|\Delta U|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k})\langle\phi_s|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \tag{7.5.4}$$

y despejando

[1] el signo de $U_{\mathbf{G}}$

Figura 7.5: Potencial periódico expresado como suma de un potencial atómico más una perturbación.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s + \frac{\langle \psi_s | \Delta U | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \phi_s | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle} \tag{7.5.5}$$

utiliznado ahora la ecuación (7.5.1) e introduciendo la simplificación de consdierar en ϕ sólo orbitales de tipo s:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_s + \frac{\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \phi_s(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \mathrm{d}^3\mathbf{r}}{\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \phi_s(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \mathrm{d}^3\mathbf{r}} \\ & \varepsilon_s - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}} \end{aligned} \tag{7.5.6}$$

donde hemos usado la siguiente notación:

$$\begin{aligned} \beta &= -\int \mathrm{d}^3\mathbf{r} \Delta U(\mathbf{r}) |\phi_s(\mathbf{r})|^2 \\ \alpha(\mathbf{R}) &= \int \mathrm{d}^3\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \\ \gamma(\mathbf{R}) &= -\int \mathrm{d}^3\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \end{aligned} \tag{7.5.7}$$

Teniendo en cuenta que para un nivel s $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r)$, y que para un cristal monoatómico existe simetría de inversión ($\mathbf{R} \to -\mathbf{R}$) se tiene $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(R)$, $\alpha(\mathbf{R}) = \alpha(R)$ y $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})$. Finalmente, despreciando γ y α salvo para los vecinos más proximos (vmp), resulta:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \frac{\beta + \gamma_{\text{vmp}} \sum_{\text{vmp}} \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})}{1 + \alpha_{\text{vmp}} \sum_{\text{vmp}} \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})} \tag{7.5.8}$$

En ocasiones, puede también despreciarse la pequeña contribución de α_{vmp} en el denominador, quedando

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \beta - \gamma_{\text{vmp}} \sum_{\text{vmp}} \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \tag{7.5.9}$$

El resultado es que cada nivel atómico discreto da lugar a una banda posible de valores de la energía (dependientes de $\mathbf{k}$), cuya anchura está controlada por γ. Es imporatnte que este modelo puede dar lugar a *solapamiento* entre bandas (que para cierto $\mathbf{k}$ una banda tenga mayores valores de ε que la banda inmediatamente superior) incluso en 1D (figura 7.6).

Figura 7.6: Bandas de energía a partir de la aproximación de electrones fuertemente ligados. La zona sombreada representa el solapamiento entre la 1ª y 2ª bandas.

7.6. Superficie de Fermi y zonas de Briollouin

Una vez conocida la relación de dispersión monoeléctria $\varepsilon(\mathbf{k})$, se estudia a continuación como se ocupan los disntios niveles energéticos con los electrones aportados por el cristal. El concepto de la superficie de Fermi (estudiada en el capítulo anterior) como la superficie en el espacio de fases que separa, a $T = 0$ K, los estados electrónicos llenos de los vacío, sigue teniendo sentido. Como se verá, la relación topológica entre la superficie de Fermi y las zonas de Brillouin es determinante para muchas propiedades metálicas.

Figura 7.7: 1ª, 2ª, 3ª y 4ª zonas de Brillouin para una red cuadrada 2D, según los esquemas en zona extendida (a) y reducida (b). En gris se representan los estados ocupados.

En la figura 7.7 (a) se encuentran las primeras zonas de Brillouin para la red cuadrada, y la superficie de Fermi en la aproximación de red vacía. En este ejemplo, la primera zona de Brillouin (PZB) está completamente llena, y la 2ª (SZB), 3ª (TZB) y 4ª (CZB) parcialmente llenas. Se puede hacer una transformación al esquema en zona reducida por las traslaciones en vectores de red y resulta lo que ilustra la figura 7.7 (b) (obsérvese que todas las zonas tienen el mismo volumen fásico). Las regiones grises son las ocupadas por electrones y tienen una energía inferior a la de las regiones blancas. En la figura 7.8 se muestran otros ejemplosd de zonas de Brillouin, esta vez para la estructuras *bcc*y *fcc*. Finalmente, en la figura 7.9 se muestra un ejemplo, correspondiente a una

estructura *fcc*, de cómo es la relación topologica entre las zonas de Brillouin y la superficie de Fermi para electrones libres, según la valencia de los átomos que componen la estructura.

La forma real de la superficie de Fermi puede determinarse mediante experimentos de magnetorresistencia, efecto pelicular anómoalo, resonancia ciclotrón, magnetoacústica y el efecto Haas-van Alphen (oscilación del momento magnético de un metal en función de la intensidad del campo mangético aplicado). Como ya se explicó anteriormente, las superficies de Fermi se ven más deformadas (respecto de las de electrones libres) cerca de las fronteras de zona, de modo que en general las cortas perpendicularmente.

Figura 7.8: Primeras zonas de Brillouin para las estructuras *bcc*y *fcc*, según el esquema en zona reducida.

Figura 7.9: Relación entre las primeras zonas de Brillouin de la estructura *fcc*y la superficie de Fermi de electrones libres (esférica), según la valencia atómica.

7.7. Metales, aislantes y semiconductores

La importancia del "mapeo" de la superficie de Fermi en las distintas zonas, del que hemos visto algunos ejemplos, viene de lo siguiente. Como se verá en detalle en el siguiente Capítulo 8, debido al gap de energía en las fronteras de zona, las bandas llenan son aislantes, las zonas casi llenas conducen por cargas positivas, y las casi vacías por cargas negativas. Hay que recordar también que, como hemos visto, el número de electrones posibles en una zona o banda es $2N$ siendo N el número de celdas primitivas en el cristal. En base a esto caben varias posibilidades: una sustancia con un número *impar* de electrones de valencia por celda primitiva será siempre un *metal* (conductor) ya

que no puede llenar bandas enteras. Si el número de electrones es *par* es necesario saber si las bandas sucesivas se solapan en energía o no. Si no hay solapamiento será *aislante* y si solapan sucesivas (o *semimetal* si el solapamiento pequeño). Podría darse también el caso de materiales aislantes con un gap de energía tan pequeña (< 1 eV) que para $T \neq 0$ K conduzcan por promoción térmica de electrones entre bandas (*semiconductores*). Estas posibilidades se esquematizan en la figura 7.10.

Figura 7.10: Clasifiación de los sólidos según la relación que hay entre el nivel de Fermi y la estructura de bandas.

Capítulo 8

Dinámica semiclásica de electrones de Boch

En este capítulo se estudia el comportamiento de electrones en un cristal frente a campos eléctricos y magnéticos. Para ello se utiliza el formalismo clásico visto en capítulos anteriores, bajo el supuesto de que los campos externos varían suavemente en la escala del paquete de onda. La estructura de bandas de energáis $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ se supondrá conocida.

8.1. Ecuaciones del movimiento

El paquete de ondas Bloch está constituido por funciones de odna cercanas al vector de onda $\mathbf{k}$ particular. La velocidad de grupo resulta ser la expresión familiar $\mathbf{v} = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}\mathbf{k}$. Como la frecuencia asociada con una función de energía ε es $\omega = \varepsilon/\hbar$ se tiene para la velocidad $\mathbf{v}$ del electrón:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \hbar^{-1}\frac{\mathrm{d}\varepsilon(\mathbf{k})}{\mathrm{d}\mathbf{k}} \tag{8.1.1}$$

Los efectos del cristal (potencial-periódico) sobre el movimiento de los elcetrones se contienen en la relación de dispersión $\varepsilon(\mathbf{k})$. En presencia de fuerzas externas las energías electrónica aumentará a una velocidad

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F}\cdot\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\cdot\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\mathbf{k}} \tag{8.1.2}$$

Pero por otro lado,

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\mathbf{k}}\cdot\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{\mathrm{d}t} \tag{8.1.3}$$

Combinando las dos relaciones anteriores se llega a

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F} \tag{8.1.4}$$

que muestra que $\hbar\mathbf{k}$ se comporta frente a campos externos como lo hace el impulso de una partícula libre; de ahí el nombre de cuasi-impulso para $\hbar\mathbf{k}$. Las ecuaciones (8.1.1) y (8.1.4) constituyen la base del modelo semiclásico. Esta aproximación presupone que el índice de banda n es una constante del movimiento, es decir, se prohíben las transiciones electrónicas inter-bandas. Como se peude

demostrar (*Ashcroft and Mermin* [5], Apéndice J), esto implica que, si E y B son los amplitudes de los campos eléctrico y mangético aplicados y ω su frecuencia, se tenga que exigir:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &\ll \varepsilon_g \\ eEa &\ll \varepsilon_g^2/\varepsilon_F \\ e\hbar B/m &\ll \varepsilon_g^2/\varepsilon_F \end{aligned} \tag{8.1.5}$$

siendo ε_g el gap de energía, ε_F la energía de Fermi y a la constante de red.

8.2. Masa efectiva

Vamos a intentar expresar las ecuacioens semiclásicas en la forma Fuerza=Masa×Aceleración. Si derivamos (8.1.1) respecto al tiempo:

$$a_i = \dot{v}_i = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\varepsilon}{\partial k_i}\right) = \frac{1}{\hbar}\sum_j \frac{\partial}{\partial k_j}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial k_i}\right)\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}k_i} = \frac{1}{\hbar^2}\sum_j \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_j \partial k_i}F_j \tag{8.2.1}$$

Si ahora definimos un tensor $\mathcal{M}^{-1}$ por

$$(\mathcal{M}^{-1})_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_j \partial k_i} \tag{8.2.2}$$

tendremos de (8.2.1)

$$\mathbf{a} = \mathcal{M}^{-1}\mathbf{F} \;\Rightarrow\; \mathbf{F} = \mathcal{M}\mathbf{a} \tag{8.2.3}$$

donde el tensor simétrico $\mathcal{M}(\mathbf{k})$ se denomina *tensor de masa*. Aparte de la anisotropía, explícita en su carácter tensorial, es destacable que no es constantesino que depende de $\mathbf{k}$ a través de la relación de dispersión $\varepsilon(\mathbf{k})$, que a su vez depende del potencial interno cristalino.

El concepto de masa cristalina se simplifica cuando se trata con electrones y huecos en los extremos de las bandas (figura 8.1), como es el caso de los semiconductores (capítulo 9). Si $\mathbf{k}_0$ es el vector de onda asociado al extremo de una banda, podemos aproximar la energía en torno a $\mathbf{k}_0$ según:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \sum_{i,j}(k_i - k_{0i})\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}\right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}(k_j - k_{0j}) \tag{8.2.4}$$

Por tanto la masa tensorial para un electrón que se mueve en las proximidades de $\mathbf{k}_0$ será:

$$\left(\mathcal{M}^{-1}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\left.\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}\right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \text{cte} \tag{8.2.5}$$

y se habla etnocnes de *masa efectiva*, denotada generalmente por m^*. En consecuencia, para semiconductores, para pasar de electrones libres a electrones de Bloch basta hacer la correspondencia $m \to m^*$, anisotropía aparte. Una simplificación adicional viene del carácter simétrico del tensor m^* peus cabe tomar el sistema coordenado de modo que

Figura 8.1: Representación de los estados ocupados por electrones (en el fondo de la banda de conducción) y por huecos (en el techo de la banda de valencia) en un semiconductor.

$$(m^*)^{-1} = \begin{pmatrix} 1/m_1^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_2^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_3^* \end{pmatrix} \Rightarrow (m^*) = \begin{pmatrix} m_1^* & 0 & 0 \\ 0 & m_2^* & 0 \\ 0 & 0 & m_3^* \end{pmatrix} \tag{8.2.6}$$

y toda la dinámica del electrón en el externo de la banda viene controlada por tres masas efectivas m_1^*, m_2^*, m_3^*. La energía en (8.2.4) se expresa entocnes por

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2(k_1 - k_{01})^2}{2m_1^*} + \frac{\hbar^2(k_2 - k_{02})^2}{2m_2^*} + \frac{\hbar^2(k_3 - k_{03})^2}{2m_3^*} \tag{8.2.7}$$

y entonces se ve que las superficies de energía $\varepsilon =$ cte son elipsoides de semiejes:

$$\frac{\sqrt{2m_1^*[\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}_0)]}}{\hbar} \quad \frac{\sqrt{2m_2^*[\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}_0)]}}{\hbar} \quad \frac{\sqrt{2m_3^*[\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}_0)]}}{\hbar} \tag{8.2.8}$$

8.3. Movimiento en campos electricos. Concepto de hueco.

Un importante resultante es que la densidad de corriente eléctrica de una banda llena es nula en presencias de campos externos. Por definición

$$\mathbf{j} \equiv -e \sum_i \mathbf{v}_i = -e\hbar^{-1} \sum_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}}$$

donde la suma es toda la PZB por la condición de banda llena. Como $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$, se tiene que $\partial\varepsilon/\partial\mathbf{k}|_{\mathbf{k}} = -\partial\varepsilon/\partial\mathbf{k}|_{-\mathbf{k}}$, y los términos del anterior sumatorio se anulan por parejas $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ ya que la PZB tiene simetría de inversión. El resultado anterior implica que hay tantos electrones que se mueven en la dirección $-\mathbf{E}$, como es de esperar para una carga negativa, como en la dirección $+\mathbf{E}$,

como correspondería a una carga positiva. Para comprender este comportamiento consdieremos la evolución de un solo electrón bajo efecto de un campo eléctrico **E** uniforme. La integración de (8.1.4) es inmediata y da

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e}{\hbar}\mathbf{E}t \tag{8.3.1}$$

Si hacemos un esquema unidimensional, como se ilustra en la figura 8.2, deducimos que el movimiento del electrón en **k** es periódico (y también lo es en el espacio real, pues si ε es periódico también lo es $\mathbf{v} \propto \partial\varepsilon/\partial\mathbf{k}$ y por tanto la posición). Conforme el electrón se acerca a la frontera de zona presenta un comportamiento anómalo asociado a su masa efectiva *negativa* en esa región. En realidad este comportamiento no es observable debido a las colisiones, que mantienen al electrón alrededor del fondo de la banda, donde el comportamiento es "normal". Naturalmente, el comportamiento del electrón a la combinación Fuerzas externas+Potencial cristalino es completamente normal.

Figura 8.2: Energía, masa efectiva y velocidad de un electrón según su posición en la PZB. Nótense los estados "anómalos" (con masa efectiva negativa) cerca de las fronteras de zona.

A diferencia del ejemplo anterior, los estados "anómalos" son obsevables en la situación de una banda casi llena. Para simplificar consideremos unabanda con un solo estado electrónico vacante respeto con el vector de onda $\mathbf{k}_e$, en cuyo casi diremos que existe un *hueco*. Veamos la respuesta global de la banda frente a campos eléctricos. Denotaremos con subíndice h las magnitudes de banda, y con e las del estado electrónico ausente. Respecto al vector de odna que asociar a la banda:

$$\mathbf{k}_h \equiv \left(\sum_{PZB} \mathbf{k}\right) - \mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_e \tag{8.3.2}$$

pues $(\sum_{PZB} \mathbf{k}) = 0$ por simetría de la PZB. En lo que respecta a la energía

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) \equiv \left[\sum_{PZB} \varepsilon(\mathbf{k})\right] - \varepsilon_e(\mathbf{k}_e) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) \tag{8.3.3}$$

pues la constante $\sum_{PZB} \varepsilon(\mathbf{k})$ se puede tomar como cero. A partir de $\mathbf{k}_h$ y ε_h la velocidad $\mathbf{v}_h$ que se debe asociar a la banda casi llena es

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{k}_h) \equiv \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_h(\mathbf{k}_h)}{\mathrm{d}\mathbf{k}_h} = -\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)}{\mathrm{d}(-\mathbf{k}_e)} = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e) \tag{8.3.4}$$

En cuanto masa efectiva

$$m_h^{-1} \equiv \frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon_h(\mathbf{k}_h)}{\mathrm{d}\mathbf{k}_h^2} = -\frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)}{\mathrm{d}(-\mathbf{k}_e)^2} = -m_e^{-1}(\mathbf{k}_e) \tag{8.3.5}$$

de donde se deduce que la masa efectiva del hueco es positiva, por tratase de un estado electrónica cerca del techo de la banda, donde $1/m_e \propto \mathrm{d}^2\varepsilon_e/\mathrm{d}\mathbf{k}_e < 0$. Si aplicamos ahora la ecuación dinámica (8.1.4) al electrón ausente $\hbar\mathrm{d}\mathbf{k}_e/\mathrm{d}t = -e(\mathbf{E}+\mathbf{v}_e\times\mathbf{B})$, al sustituir $\mathbf{k}_e$ por $-\mathbf{k}_h$ y $\mathbf{v}_e$ por $\mathbf{v}_h$ obtenemos:

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}_h}{\mathrm{d}t} = -e(\mathbf{E}+\mathbf{v}_h\times\mathbf{B}) \tag{8.3.6}$$

de donde se ve que un hueco se comporta como una partícula de carga eléctrica *positiva* con masa positiva. Finalmente, la conductividad eléctrica de una banda parcialmente llena viene dada por

$$\sigma = \frac{e^2\tau}{V}\sum_{\mathbf{k}}\mathcal{M}^{-1}(\mathbf{k}) \tag{8.3.7}$$

donde la suma se extiende a todos los estados ocupadas en la banda. Esta expresión es una generalización vista en el Capítulo 7 para e^- libres. En efecto, para electrones libres $\mathcal{M}^{-1}(\mathbf{k}) = m^{-1}$, con lo que $\sigma = e^2\tau N/Vm = ne^2\tau/m$.

8.4. Movimiento en campos magnéticos.

Bajo un campo magnético la fuerza que actúa sobre los portadores $q\mathbf{v}\times\mathbf{B}$, por ser perpendicular a $\mathbf{v}$, conserva la energía electrónica:

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F}\cdot\mathbf{v} = 0 \;\Rightarrow\; \varepsilon(\mathbf{k}) = \text{cte} \tag{8.4.1}$$

Otra ley de conservación se deduce de la ecuación dinámica

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{\mathrm{d}t} = -e\mathbf{v}\times\mathbf{B}$$

En efecto, descomponiendo $\mathbf{k}$ en sus compoenntes paralela y perpendicualr a $\mathbf{B}$ ($\mathbf{k} = \mathbf{k}_\perp + \mathbf{k}_\parallel$) se tendrá $(\mathbf{v}\times\mathbf{B})_\parallel = 0$, de donde $\mathbf{k}_\parallel = \text{cte}$. Por tanto, en un campo magnético los eletrones se mueven a lo largo de las curvas de intersección de las superficies de energía constante con planos perpendiculares al campo magnético aplicado (ver Fig. 8.3)

Veamos ahora cómo son las órbitas en el espacio real. La proyección de $\hbar\mathrm{d}\mathbf{k}/\mathrm{d}t = -e\mathbf{v}\times\mathbf{B}$ en la dirección perpendicular a $\mathbf{B}$ da:

$$\hat{\mathbf{n}}\times\hbar\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}_\perp}{\mathrm{d}t} = -e\hat{\mathbf{n}}\times(\mathbf{v}_\perp\times\mathbf{B}) = -eB\mathbf{v}_\perp \tag{8.4.2}$$

Como $\mathrm{d}\mathbf{r}_\perp/\mathrm{d}t = \mathbf{v}_\perp$, la ecuación anterior se integra fácilmente para dar

$$\mathbf{r}_\perp(t) = \mathbf{r}_\perp(0) - \hat{\mathbf{n}}\times\frac{\hbar}{eB}\left[\mathbf{k}_\perp(t) - \mathbf{k}_\perp(0)\right] \tag{8.4.3}$$

Figura 8.3: Movimiento de un electrón en el espacio de fases bajo influencia de un campo magnético.

cuya interpretación es que la proyección perpendicular a **B** de la órbita en el espacio real no es sino la órbita en el espacio **k** girada $\pi/2$ alrededor de la dirección de **B** y escalada en el factor $-\hbar/eB$. Por su parte, la velocidad paralela al campo vendrá dada por $\mathbf{v}_{\parallel} = \hbar^{-1}\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\mathbf{k}_{\parallel}$, que no tiene por qué ser constante.

Hay, como ilustra la figura 8.4 en un ejemplo 2D, órbitas *tipo electrón* y *tipo hueco* qeu diferen por el sentido de recorrido, pues la velocidad es opuesta al serlo el gradiente de energía (aunque en ambos casos son electrones los que describen las órbitas). Como regla general, las órbitas que encierran estados desocupados son tipo huevo, y las que encierran estados ocupados son de tipo electrón.

8.4.1. Resonancias ciclotrón: determinación experimental de masas efectivas.

Las órbitas (cerradas) electrónicas Naturalmente periódicad con período (pag. 231 *Ashcroft and Mermin* [5])

$$T(\varepsilon, k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{eB}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left(A(\varepsilon, k_{\parallel})\right) \tag{8.4.4}$$

siendo $A(\varepsilon, k_{\parallel})$ el área encerrada por la órbita (en el espacio de fases). Este período es una propiedad de toda la órbita, no de un estado electrónico particular. La frecuencia $\omega_c(\varepsilon, k_{\parallel}) = 2\pi/T(\varepsilon, k_{\parallel})$ se denomina *frecuencia ciclotrón*, y es una generalización de la frecuencia ciclotrón del electrón libre ($\omega_c = eB/m$). Por comparación con esta última expresión, se introduce

$$m^*(\varepsilon, k_{\parallel}) = \frac{eB}{\omega_c(\varepsilon, k_{\parallel})} = \frac{\hbar^2}{2\pi}\left(A(\varepsilon, k_{\parallel})\right)\varepsilon \tag{8.4.5}$$

que se conoce como *masa efectiva ciclotrónica*, cuyo valor depende de la masa efectiva (vista anteriormente, y con la que no debe de confundirse, pues la masa efectiva ciclotrónica es una

Figura 8.4: Órbitas en el espacio de fases de electrones y de huecos bajo la influencia de un campo mangético.

propiedad de toda la órbita y no de un estado individual).

Para estados cerca de los extremos de bandas, de interés en los semiconductores, es fácil demostrar que ω_c peude expresarse por

$$\omega_c = e\left(\frac{B_1^2 m_1^* + B_2^2 m_2^* + B_3^2 m_3^*}{m_1^* m_2^* m_3^*}\right)^{1/2} \tag{8.4.6}$$

donde las B_i son las componentes de $\mathbf{B}$ a lo largo de los ejes principales del elipsoide $\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{cte}$, y m_1^*, m_2^*, m_3^* las correspondientes componentes del tensor de masa efectiva. La ecuación (**??**) permite acceder experimentalmente a las masas efectivas de los electrones y huecos en semiconductore. La determinación experimental de ω_c se realiza por resonancia con un campo electromagnético de frecuencia adecuada. En concreto se detectan los máximos de absorción de una onda electromagnética polarizada circularmente aplicada en la dirección de un campo mangético externo estático y homogéneo (el único requisito es que las colisiones no impidan observar el efecto, esto es, que se cumpla $\omega_c \tau > 1$ lo que exige trabajar a bajas temperaturas).

8.4.2. Magnetorresistividad y efecto Hall

En campos magnéticos débiles ($\omega_c\tau \ll 1$) de forma que el electrón sólo recorre una pequeña parte de su órbita cerrada entre colisiones, la resistencia crece proporcionalmente al cuadrado del campo magnético. Esto es de esperar ya que, en primer lugar, la magnetorresistividad $\rho(\mathbf{B}) - \rho(0)$ debe ser siempre positiva pues el campo magnético siempre dificultará en alguna medida el movimietno longitudinal de los portadores. Esto descarta la dependencia lineal $\mathbf{B}$, que implica un cambio de signo en la magnetorresistividad al cambiar $\mathbf{B}$ de signo, de modo que $\rho(\mathbf{B})$ debe depender cuadráticamente de $\mathbf{B}$.

Para ver el comportamiento de la magnetorresistividad como del efecto Hall debe estudiarse el transporte de corriente bajo campo eléctrico y magnético aplicados simultáneamente. En presencia de campos $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$, la densidad de corriente se puede escribir como

$$\mathbf{j} = \sigma_E \mathbf{E} + \sigma_B (\mathbf{B} \times \mathbf{E}) \tag{8.4.7}$$

donde tanto σ_E como σ_B son escalares que dependen de la concentracción de portadores, de su masa efectiva, de su tiempo de relajación y del campo magnético. Considerando $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ y $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$ la ecuación (8.4.7) puede escribirse como

$$\mathbf{j} = \sigma(B)\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \sigma_E & -B\sigma_B & 0 \\ B\sigma_B & \sigma_E & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{E} \tag{8.4.8}$$

en régimen estacionario ($j_y = 0$) se obtiene, respectivamente, para la Magnetorresistividad y el coeficiente Hall

$$\rho = \frac{E_z}{j_x} = \frac{\sigma_E}{\sigma_E^2 + \sigma_B^2 B^2} \qquad R = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{-\sigma_B}{\sigma_E^2 + \sigma_B^2 B^2} \tag{8.4.9}$$

Para la aproximación más simple, es decir, electrones *cuasilibres*:

$$\sigma_E = \frac{ne^2\tau/m^*}{1 + (\omega_c\tau)^2} \qquad \omega_B = \frac{e\tau}{m^*}\sigma_E \qquad (\omega_c = eB/m^*)$$

con lo cual

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} = \rho(0) \quad R = -\frac{1}{ne} \tag{8.4.10}$$

En el caso de existir varios portadores, incluso la aproximación más simple, es decir, $\rho(\mathbf{B}) = \rho_i(0)$ para cada uno de los portadores i, sí se obtendría una magnetorresistividad global.

Suponiendo que las superficies equienergéticas (en particular la de Fermi) son esferas *ligeramente* deformadas, se puede aproximar

$$\sigma(B) \approx \frac{ne^2\tau}{m^*} \begin{pmatrix} 1 - 5(\omega_c\tau)^2 & -2\omega_c\tau & 0 \\ 2\omega_c\tau & 1 - 5(\omega_c\tau)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{8.4.11}$$

con lo cual (en régimen estacionario)

$$\rho(B) \approx \rho(0)\left[1 + (\omega_c\tau)^2\right] \Rightarrow \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \propto B^2 \tag{8.4.12}$$

Para el coeficiente Hall se obtendría

$$R \approx -\frac{1}{ne}\left[1 + 3(\omega_c\tau)^2\right] \tag{8.4.13}$$

Obsérvese que para $B \to 0$ se reencuentran los resultados del electrón libre. En campos magnéticos intensos ($\omega_c\tau \gg 1$) la magnetorresistividad presenta una gran variedad de comportamientos dependiendo de la topología de la superficie de Femri: puede saturar para todas las direccioens de **B**, sçolo para algunas puede crecer indefinidamente con el campo implica la existencia de órbitas *abiertas*.

En cuanto al coeficiente Hall, a campos altos resulta válida la expresión de electrones libres, sólo que la concentración de electrones n_e se sustituyen por la concentración neta de portadores $(n_e - n_h)$ siendo n_h la concentración de huecos, es decir

$$R_H = -\frac{1}{e(n_e - n_h)} \tag{8.4.14}$$

en el caso de que $n_e = n_e h$ (los llamados *metales compensados*) la expresión anterior no es válida-

Capítulo 9

Cristales semiconductores

Como ya se describió en capítulos anteriores, un semiconductor no es sino un aislantes (a $T = 0$K) pero con un gap de energía suficientemente pequeño ($\varepsilon_g < 1$ eV) como para que, digamos a temperatura ambiente, una proporción apreciable de la banda de valencia (B.V.) pasan a ocupar la banda de conducción (B.C.). Estos electrones térmicamente excitados y los huecos que dejan de la B.V. pueden transportar corriente eléctrica (figura 9.1).

Figura 9.1: Concentración de protadores para algunos metales, semimetales y semiconductores.

Una propiedad especial de los semiconductores, que no se encuentra en metales, es que su conductividad eléctrica se puede alterar en muchos órdenes de manitud añadiendo pequeñas cantidades de otros elementos, que se denominan genéricamente *impurezas*. Éstas determinan el carácter electrón o hueco de la conducción. Toda la electrónica de estado sólido (transistores, conmutadores diodos, células fotovoltaicas, etc.) descansa en esta propiedad conocida como *dopado*.

Los semiconductores son generalmente cristales de enlace covalente. Los más comunes son los del grupo IV y los compuestos de los grupos III-V. El gap de energía ε_g de algunos materiales se muestra en la tabla 9.1. Obsérvese la suave dependencia de ε_g con la temperatura, debida en parte a la variación del espacio atómico (dilatación).

Otro parámetro fundamental es la masa efectiva, algunos de cuyos valores numéricos se muestran en la tabla **??**.

Cristal	ε_g (0 K)	ε_g (300 K)
Si	1.17	1.12
Ge	0.75	0.6
InSb	0.23	0.17
GaAs	1.52	1.43
Te	0.33	-
SiC	43.0	-
C (dia)	5.5	5.5

Tabla 9.1: Gap de energía para algunos materiales semiconductores.

9.1. Concetración de portadores en equilibrio térmico

9.2. Semiconductores dopados

9.3. Concentración de portadores en Semiconductores dopados

9.4. Conductividad y movilidad

9.5. Semiconductores inhomogeneos: la unión p-n.

Figura 9.2

Figura 9.3

Figura 9.4

Figura 9.5

Figura 9.6

Figura 9.7

Figura 9.8

Capítulo 10

Magnetismo de sólidos

10.1. Relaciones básicas

10.2. Diamagnetismo atómico

10.3. Paramagnetismo atómico

10.4. Paramagnetismo de los electrones de conducción

10.5. La interacción de intercambio

10.6. Ferromagnetismo

10.7. Dominios ferromagnéticos

10.8. Orden ferrimangético

Figura 10.1

Figura 10.2

Figura 10.3

Figura 10.4

Figura 10.5

Figura 10.6

Figura 10.7

Figura 10.8

Figura 10.9

Bibliografía

[1] José Antonio Veira Jesús Maza, Jesús Mosqueria. *Física del Estado Sólido*.

[2] Charles Kittel. *Física del Estado Sólido*.

[3] Steve H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*.

[4] José Antonio Veira Jesús Maza, Jesús Mosqueria. *Física del Estado Sólido: ejercicios resueltos*.

[5] Mermin Aschroft. *Solid State Physics*.