Notas Física del estado sólido

Daniel Vazquez Lago

28 de septiembre de 2024

Índice general

1. Estructura cristalina **7**
1.1. Conceptos básicos . . . 7
1.2. Tipos fundamentales de redes: Redes de Bravais . . . 9
1.3. Empaquetamiento compacto . . . 10
1.4. Intersticios o huecos estructurales . . . 11
1.5. Defectos y desorden en los cristales . . . 12
1.5.1. Defectos puntuales . . . 13
1.5.2. Concentración de defectos térmicos puntuales en equilibrio . . . 14
1.5.3. Defectos de línea . . . 14

2. Red recíproca y difracción de rayos X **17**
2.1. Red recíproca . . . 17
2.2. Difracción . . . 19
2.3. Factor de estructura . . . 22
2.4. Diagramas de difracción . . . 23

3. Enlace cristalino **27**
3.1. Clasificación de los sólidos . . . 27
3.2. Cristales moleculares . . . 27
3.2.1. Interacción de *van der Waals-London* . . . 28
3.2.2. Interacción de Lennard-Jones . . . 29
3.3. Cristales iónicos . . . 31
3.4. Cristales covalentes . . . 32
3.4.1. La molécula ion de hidrógeno H_2^+ . . . 32
3.4.2. La molécula de hidrógeno (H_2) . . . 35
3.4.3. Hibridación . . . 36
3.5. Cristales metálicos . . . 39

4. Dinámica de redes **41**
4.1. Vibraciones de los cristales con base atómica . . . 41
4.1.1. La cadena lineal monoatómica . . . 41
4.1.2. Cristales monoatómicoos tridimensionales . . . 41
4.2. Vibraciones de cristales con base diatómica . . . 41
4.2.1. La cadena lineal diatómica . . . 41
4.2.2. Cristales tridimensionales poliatómicos . . . 41
4.3. Fonones . . . 41
4.3.1. Cuantización de las ondas elásticas . . . 41
4.3.2. Espectroscopía de fonones . . . 41
4.4. Vibraciones de los cristales iónicos . . . 41

5. Propiedaes térmicas reticulares **47**
5.1. Densidad de modos . . . 47
5.1.1. Condiciones de contorno . . . 47
5.1.2. Cálculo de la densidad de modo . . . 48
5.1.3. Aproximación de Debye . . . 48
5.2. Capacidad térmica reticular . . . 48
5.2.1. Estadística de fonones . . . 48
5.2.2. Cálculo de la capacidad térmica . . . 48
5.3. Efectos anarmónicos . . . 48
5.3.1. Dilatación térmica . . . 48
5.3.2. Conductividad térmica . . . 48

6. Gas de fermi de electrones libres **53**
6.1. Estados fundamentales del gas de Fermi . . . 55
6.1.1. Niveles de energía . . . 55
6.1.2. Ocupación de estados a $T > 0$ . . . 55
6.1.3. Interacción electrón-electrón . . . 55
6.2. Capacidad térmica electrónica . . . 55
6.3. Conductividad eléctricca DC . . . 55
6.3.1. Modelo cinético de Drude y ecuación dinámica . . . 55
6.3.2. Ley de Ohm . . . 55
6.3.3. Dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica . . . 55
6.4. Conductivdad térmica electrónica . . . 55
6.5. Ley de Wiedmann-Franz . . . 55
6.6. Efecto Hall y magnetorresistividad . . . 55
6.7. Conductividad AC y propiedades ópticas . . . 55

7. Electrones en un potencial periódico. Teoría de bandas. **59**
7.1. Teorema de Bloch . . . 59
7.2. Aproximación de red vacía . . . 60
7.3. Ecuación de onda del electrón en un potencial periódico . . . 60
7.4. Electrones cuasilibres . . . 60
7.4.1. Gap de energía en los bordes de zona . . . 60
7.5. Electrones fuertemente ligados . . . 60
7.6. Superficie de Fermi y zonas de Briollouin . . . 60
7.7. Metales, aislantes y semiconductores . . . 60

8. Dinámica semiclásica de electrones de Boch **65**
8.1. Ecuaciones del movimiento . . . 65
8.2. Masa efectiva . . . 65
8.3. Movimiento en campos electricos. Concepto de hueco. . . . 65
8.4. Movimiento en campos magnéticos. . . . 65

9. Cristales semiconductores **69**
9.1. Concetración de portadores en equilibrio térmico . . . 69
9.2. Semiconductores dopados . . . 69
9.3. Concentración de portadores en Semiconductores dopados . . . 69
9.4. Conductividad y movilidad . . . 69
9.5. Semiconductores inhomogeneos: la unión p-n. . . . 69

10. Magnetismo de sólidos **75**
10.1. Relaciones básicas 75
10.2. Diamagnetismo atómico 75
10.3. Paramagnetismo atómico 75
10.4. Paramagnetismo de los electrones de conducción 75
10.5. La interacción de intercambio 75
10.6. Ferromagnetismo 75
10.7. Dominios ferromagnéticos 75
10.8. Orden ferrimangético 75

11. Superconductividad **81**
11.1. Fenomenología básica 81
11.2. Aspectos termodinámicos de los superconductores 81
11.3. Ecuaciones de London 81
11.4. La teoría de Ginzburg-Landau (GL) 81
11.5. Propiedades magnéticas de los superconductores de tipo II 81
11.6. Introducción a la teoría BCS 81
11.7. Compuestos superconductores 81

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 desordenadamenet llamads 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 ordden de corto alcance carecen del orden de largo alcance característico de los critales.

1.1. Conceptos básicos

En esta sección introduciremos las definiciones más importantes que usaremos a lo largo del tema.

Definición 1.1 (Red). Cojunto 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 base primitivos.*

Definición 1.2 (Base atómica). conjunto de átomos que se asocia a todos y cada uno de los puntos de la red.

Definición 1.3 (Estructura cristalina o cristal). Es la combinación red+base atómica. Un ejemplo en 2D sería el representado por la figura.

Definición 1.4 (Celda unitaria primitiva). Es un volumen del espacio que por traslaciones en vectores de la red cube todo el espacio (sin solapamientos). Una posible forma de construirla es por el paralepípedo definido por los vectores base primitivos. La figura 1.1 muestra en la parte inferior dos posibles celdas unitarias con sus vectores bases asociados.

Definición 1.5 (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 correspondientes son simepre 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 1.1 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.

Figura 1.1: Ejemplos de vectores unitarios y sus correspondientes celdas unitarias.

Definición 1.6 (Primeras consecuencias). 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. También se puede decir que es invariante por traslacciones de vectores de red (*simetría de traslación).*

Definición 1.7 (Otras simetrías). Invaria 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 1.8 (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.

Definición 1.9 (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 1.2 . La celda de Wigner-Seitz es primitva y contiene todas las simetrías de la red.

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:

$$n \approx Ne^{-\epsilon_v/k_BT} \tag{1.1.2}$$

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:

$$n \approx \sqrt{NN'}e^{-\epsilon_F/k_BT} \tag{1.1.3}$$

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 1.2: celda de Wigner-seitz 2D.

1.2. Tipos fundamentales de redes: Redes de Bravais

En la figura 1.3 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	Núero 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)	$a = b = c$ $120^o > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$

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

Figura 1.3: celdas unitarias de las 14 posibles redes de Bravais.

1.3. Empaquetamiento compacto

Una pregunra interesante es la de cuáles son las estructuras (cristalinas) más compactas que se pueden constuir 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 1.4, 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 añadrir 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 cpa generando la secuencia

ABABAB...

Figura 1.4: Empaquetamiento compacto.

En el primer caso la estructura resultante es una *fcc*, donde las capas de que hablamos son las perpendicualres a la diagonal del cubo (figura 1.4, 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 1.4 parte inferior derecha). Se describe como un red hexagonal (capas A) con una base dos átomos (capas B). En ambas estrucutras el número de coordinación es 12.

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 1.5.

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 cyos 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 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 cvelda: su radio es 0.29R. Como un ejemplo de apliación, 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 1.5: 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 espacialles 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.

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 superfice 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 áotomos 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

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 - Atomos 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 direccioens 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

Cuadro 1.2: Clasificación de los principales defectos en cristales.

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 pqeueña proporción de sus átomos ha sido sustituida por átomos de Sn, constituyendo una solución sólida.

Figura 1.6: Defectos puntuales.

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 fuerz ala aparición de huecos aniónicos por irradiación con rayos x o γ.

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 ~ 2 eV). Sin embargo, a temperaturas relatiavmente 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 núdos. 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 1.7 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 desplazmaiento corresponden $p+1$ palnos por encima de dicho plano. El límite dentre 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 1.7: 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 1.8, para trasladar la dislocación de un extremo a otro solo se requiere un d esplazamiento insignificante de los átomos. Una analogía es la arruga en una alfombra: la arruga se mueve más facilmente 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 1.8: Desplazamiento de una dislocación bajo fuerza de cizalla.

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

La *red recíproca* es una red asociada a la red directa o real y que desempeña un papel fundamental en la teoría de la difracción, el estudio de las funciones de onda electrónicas cristalinas, etc. Conjuto de $\mathbf{k}$ que hacen que $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ sea periódica en $\mathbf{R}$.

Concepto. Considérese un conjunto de puntos que consituyen una red de Bravais, es decir, invariantes en cojunto por traslaciones en *vectores de red*, $\mathbf{R} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$. Una red es una estrucutra *multiperiódica* porque tiene periodicidades espaciales distintas según las direcciones. Una manera de establecerlas cuantitativamente es preguntarse cuáles son las ondas periódicas en la red; es decir, que vectores de onda $\mathbf{k}$ satisfacen:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Longleftrightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1 \Longleftrightarrow \mathbf{k}\cdot\mathbf{R} = 2\pi \times \text{entero} \tag{2.1.1}$$

La condición 2.1.1 exige que $\mathbf{k}$ sea de la forma

$$\mathbf{k} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3 \tag{2.1.2}$$

con los v_i enteros y los $\mathbf{b}$ cumpliendo que

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

Es posible obtener una expresión para los $\mathbf{b}_i$ a partir de unos vectores base primitivos $\mathbf{a}_i$ de partidad, pues 2.1.3 lo verifican los vectores dados por

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

Los vectores de la forma 2.1.4, que se denotarán de ahora en adelante por $\mathbf{G}$ forman una red llamada *red recíproca*. Destacamos que la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca se denomina *primera zona de Brillouin* (PZB).

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 versores de las tres aristas del cubo convencional de arsita 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* $4\pi/a$.

Figura 2.1: Algunos planos reticulares para las redes cúbica simple (*sc*) y centrada en el cuerpo (*bcc*) y sus índices de Miller.

Definición 2.1 (**Sistemas de planos reticulares: *índices de Miller***). . Por una familia o sistema de planos reticulares se entiende el cojunto de planos paralelos, equiespaciados, cada uno con el mismo número de puntos de red por unidad de área, que en conjuto contienen a todos los puntos de la red. A cada familia de planos se la hace corresponder tres índices como sigue: se toma cualquiera de los planos y se halla el vector perpendicular. En función de la descripción del vetor normal al plano reticular $\mathbf{n} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ se obtienen los índices de Miller para dicho plano reticular. La terna de números primos entre sí que están en la misma relación se denomina *índices de Miller (hkl)*. En el caso del sistema cúbico (ver figura 2.1) los índices se entienden referidos a los ejes convencionales.

Propiedades de la red recíproca. Un resultado geométrico interesante es el siguiente: para cualquier familia de *índices de Miller (hkl)* separados por una distancia d, el vector de la red recíproca $\mathbf{G}_0$ de componentes (hkl) es perpendicular al sistema de planos y verifica que

$$|\mathbf{G}_0| = \frac{2\pi}{d} \tag{2.1.5}$$

Inversamente, para cualquier vector de la red recíproca $\mathbf{G}$ existe una familia de planos reticulares separados d, perpendiculares a $\mathbf{G}$ y tal que el vector de la red recíproca más corto paralelo a $\mathbf{G}$ verifica $|\mathbf{G}_0| = 2\pi/d$. Una aplicación de este resultado es que el cálculo de la interdistancia d entre planos adyacentes de una familia de planos se convierte en el cálculo de vectores de una red recíproca. Por ejemplo, en un *sistema cúbico simple* sabemos que

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{j}} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{k}}$$

son vectores primitivos de la red recíproca, por lo que $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, siendo h, k, l primos entre sí (esto es, no tienen un mínimo comúm multiplo). Entonces $G_0 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \Rightarrow d = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$.

Esto a su vez permite determinar de forma sencilla densidades planares: la densidad de puntos (puntos por unidad de área) σ de un plano está relacionada con la densidad de la red ρ por $\sigma/d = \rho$, y de aquí se puede determinar σ a partir de ρ y d. Otra propiedad útil de la red recíproca es que está relacionada con las magnitudes periódicas de la red. Un ejemplo puede ser la concentración electrónica $n(\mathbf{r})$.

2.2. Difracción

Sea una onda plana $e^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ incidente sobre un cristal. Vamos estudiar la amplitud de la onda dispersada en la dirección $\mathbf{k}'$ (ver figura 2.2) suponiendo *dispersión elástica* ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}|'$)

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

siendo $\Delta\phi_{mn} = (\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot d_{mn}$ la diferencia de fase entre la onda reemitida por un centro dispersor (m) y otro (n) a 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.

Según se indica $d_{mn} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$ con lo cualquiera

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

Figura 2.2: Diferencia de camino recorrido por las ondas dispersadas por dos centros m,n separados d_{mn}.

con $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. A f_j es el llamado *fator 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. Este 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 concetadas por vectores de red) deben reemitir en fase para que la suma sea máxima (ver figura 2.4).

Figura 2.3: Posición de los centros dispersonres de cada celda n en posición $\mathbf{R}_n$.

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

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

o bien $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Elevando la ecuación 2.2.4 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:

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

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

Figura 2.4: Reemisión de las celdas en fase o no según la dirección considerada

Llamando *plano Bragg* a aquel que es mediatriz a cualquier vector de red de la red recíproca, la interpretación de 2.2.6 es que se da la condición de difracción 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 2.5). En particular, lo anterior es válido para la frontera de la *PZB* por estar formada por planos de Bragg.

Figura 2.5: Equivalencia geométrica de la condición de difracción dada por la Ec. 2.2.6.

Otra formulación equivalente de la condición de difracción es la llamada **ley de Bragg** (2013), que admite que la radiación sufre una reflexión especular en los distintos planos reticulares (figura 2.6) 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 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 2.7). 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 2.1.5), al sustituir resulta $n2\pi/d = 2k\sin(\theta) \Rightarrow n\lambda = 2d\sin(\theta)$.

Figura 2.6: Diferencia de camino recorrido por los haces reflejados especularmente por dos planos reticulares consecutivos.

Figura 2.7: Correspondencia entre vectores de la red recíproca $\mathbf{G}$ y sistemas de planos de la red directa.

2.3. Factor de estructura

Se trata de 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.*

Para bases poliatómicas puede ocurrir que algunos 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. Por ejemplo, considerando la cúbica *bcc* (monoatómica) como una *sc* con base, están prohibidas las reflexiones *(hkl)* que verifican $h + k + l =$*entero impar* (por ejemplo 200 tendría pico pero 111 no); si se trata de una *fcc* son nulas las reflexiones en que h, k y l tienen *distinta paridad* (por ejemplo el 200 tendría pico, pero 210 no ya que hay un impar y dos pares, mientras que 113 si al ser todos impares). La estrucutura de diamante tiene un criterio de selección bastante enrevesada, *apareciendo un pico si*

$$\text{Condición } \textit{fcc} \quad \text{AND} \quad \{(h + k + l = \text{impar}) \text{ OR } (h + k + l = 2par)\}$$

Solo quedda por precisar que el factor de forma del átomo genérico f_j, a su vez, no es sino una suma interferecnial interna (intraatómica).

$$f_j = \int n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{G}} \mathrm{d}^3\boldsymbol{\rho} \tag{2.3.2}$$

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

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 sismtea 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 médoto consiste en pulverizar la muestra a analizar (*difractograma de polvo*). La presencia de granos cirstalinos 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, a que terna esta asociada cada una? Existen dos formas. La primera es realizando el cálculo de

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

Dado que los valores para cada terna son única, de cada cociente obtendremos un “valor único” (salvo aquellos en los que halla mínimo común múltiplo). De esta manera podríamos separarlos.

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

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 monocormaticidad 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 átomso 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 correpondencia 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.

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.

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

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 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

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

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

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

Figura 3.2: Posiciones relativas de los osciladores.

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

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

El cambio en la energía (por oscilador) debido al acoplamiento será $\Delta E = \frac{1}{2}(\hbar\omega_s + \hbar\omega_a - 2\hbar\omega_0)$, qe en la aproximación $\frac{2q^2}{MR^3} \ll \omega_0^2$ es

$$\Delta E \approx -\frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left(\frac{q^2}{CR^3}\right)^2 \propto -C^{-3/2}R^{-6} \tag{3.2.7}$$

La dependencia (3.2.7) 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 $\hbar \to 0$.

Interacción repulsiva. Además de la *repulsión electroestática* entre las nubes electrónicas, el *Principio de Pauli* impide que átomos con capas llenas puedan solaparse a menos que haya promoción parcial de los electrones a estados energéticos más altos desocupados (lo cual implicaría un costo de energía). Es de esperar entonces que la interacción repulsiva sea de corto alcance y, en efecto, los datos experimentales de los gases inertes pueden ajustarse bien por un potencial *semiempírico* con dependencia de la separación entre átomos según R^{-12}.

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

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{3.2.8}$$

Esta ecuación describe la llamada **intearcción 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

$$U_i = \sum_{j\neq i}^{N} U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[B\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - A\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right] \quad \text{con } B = \sum_{i\neq j}^{N} p_{ij}^{-12} \quad A = \sum_{i\neq j}^{N} p_{ij}^{-6} \tag{3.2.9}$$

siendo R la distancia entre vecinos más proximos 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

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i}^{N} U_i = 2\epsilon N \left[B\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - A\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right] \tag{3.2.10}$$

A partir de la ecuación 3.2.10 se puede calcular la distancia de equilibrio R_0 por la condición $(\mathrm{d}U/\mathrm{d}R)_{R_0} = 0$ obteniéndose $R_0/\sigma = (2B/A)^{1/6}$ (1.09 para una estructura *fcc*). Los valores

experimentales para algunos gases nobles (*fcc*) son los mostrados en el cuadro 3.1 (derecha). La pequeña desviación de los átomos más ligeros se debe a *efectos cuánticos del punto cero*. Esto se entiende por el espacio de confinamiento del átomo en el cristal, la energía cinética será $p^2/2m = (h/\lambda)^2/2m$: inversamente proporcional a la masa.

En cuanto a la energía de cohesión (en equilibrio) a temperatura cero se puede obtener sin más que sustituir en 3.2.10 $R = R_0$ resultando

$$U_0 \equiv (R_0) = -N\epsilon(A^2/2B) \tag{3.2.11}$$

La estructura con menor U_0 es la *fcc* ($-8{,}6N\epsilon$), que es la que tienen todos los cristales de gases nobles. Las correciones mecanocuánticas a U_0 alcanzan casi un 30 % en el Ne y hasta un 4 % en el Xe. 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 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
fcc	12.122	14.454
hcp	12.132	14.455
bcc	9.114	12.253

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

Cuadro 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*.

3.3. Cristales iónicos

Son los formados por iones positivos y negativos. En este tipo de cristales 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 electroestática *directa* de iones con *capas electrónicas completas*, como por ejemplo el Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$) y Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

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 $\lambda e^{-r_{ij}/\rho}$. Análogamente a las sumas en 3.2.10, al sumar 3.3.1 para todos los pares (N átomos) se tiene

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

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 (cuadro 3.2).

Estrucura	ClNa	ClCs	ZnS cúbica
α	1.748	1.763	1.638

Cuadro 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 $n = 1 + 18R_0^4/Kq^2\alpha$. 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**	

Cuadro 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.

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 $\int_V \Psi\Psi^* \mathrm{d}^3 r = 1$ se obtiene

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

El valor medio de la energía se calcula según:

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

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^+.

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,

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

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, laf unción 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:

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

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

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

$E_D = 4{,}72$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 consdierando 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 enalce 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 fomración 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 $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1$ formandose luego los llamados híbridos sp, como se ilustra en la figura 3.7 (izquierda), cada uno de los cuales se enlazaccon el orbital $3p_x$ de cada átomo de cloro.

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

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,

Figura 3.8: Orbitales híbridos sp^3.

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 $\frac{z}{2}NE_{\text{1enlazante}}$ siendo N el número de átomos del cristal, z el número de coordinación, $E_{\text{1enlazante}} = 2(E_+ - E_0 - E_{\text{prom}})$ 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**

Cuadro 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 volúmentes 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.

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 electroestático es $\phi(r) = q(r)/4\pi\epsilon_0 r$. La energía electroestática 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

Figura 3.10: Modelo de cirstal metálico.

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

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 $\sim$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 $a_0 = \hbar^2 4\pi\epsilon_0/e^2 m$ 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.

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 propiedaes como: i) la conductividad térmica de los aislatnes, 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

4.1.2. Cristales monoatómicoos tridimensionales

4.2. Vibraciones de cristales con base diatómica

4.2.1. La cadena lineal diatómica

4.2.2. Cristales tridimensionales poliatómicos

4.3. Fonones

4.3.1. Cuantización de las ondas elásticas

4.3.2. Espectroscopía de fonones

4.4. Vibraciones de los cristales iónicos

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

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

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

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.

Figura 4.5: Representación de la relación de dipsersión 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 $k \to 0$.

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

Figura 4.7: Ejemplos de relación de dispersión experiental $\omega(\mathbf{k})$. 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 undiades de 10^{12} Hz.

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.

5

Propiedaes 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

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 modo

5.1.3. Aproximación de Debye

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

5.2. Capacidad térmica reticular

5.2.1. Estadística de fonones

5.2.2. Cálculo de la capacidad térmica

5.3. Efectos anarmónicos

5.3.1. Dilatación térmica

5.3.2. Conductividad térmica

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

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

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.

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 $l = c\tau$.

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.

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

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.

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*.

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

Figura 6.2: Cálculo de la densidad de estados electrónicos.

Figura 6.3: Distribución de Fermi-Dirac.

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).

6.1. Estados fundamentales del gas de Fermi

6.1.1. Niveles de energía

~~6.1.2. Ocupación de estados a $T > 0$~~

6.1.3. Interacción electrón-electrón

6.2. Capacidad térmica electrónica

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

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 11).

Figura 6.7: Configuración experimental para comprobar el efecto Hall.

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

7.2. Aproximación de red vacía

7.3. Ecuación de onda del electrón en un potencial periódico

7.4. Electrones cuasilibres

7.4.1. Gap de energía en los bordes de zona

7.5. Electrones fuertemente ligados

7.6. Superficie de Fermi y zonas de Briollouin

7.7. Metales, aislantes y semiconductores

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

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.

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.

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

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

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.

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.

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.

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

8

Dinámica semiclásica de electrones de Boch

8.1. Ecuaciones del movimiento

8.2. Masa efectiva

8.3. Movimiento en campos electricos. Concepto de hueco.

8.4. Movimiento en campos magnéticos.

Figura 8.1:

Figura 8.2:

k_z
B
$\mathbf{k}_{//}$
$\mathbf{k}=\mathbf{k}_{//}+\mathbf{k}_{\perp}$
k_y
$\mathbf{k}_{\perp}$
k_x
$\varepsilon(\mathbf{k})$ = cte

Figura 8.3:

curva ε(k)=cte.
(curva de Fermi)
estados
ocupados
banda casi llena
B
dε/dk
dk/dt
k
curva de Fermi
órbita tipo hueco
ε(k)=cte.
estados
ocupados
banda casi vacía
B
dk/dt
dε/dk
k
curva de Fermi
órbita tipo electrón

Figura 8.4:

9

Cristales 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 9.1:

Figura 9.2:

Figura 9.3:

Figura 9.4:

Figura 9.5:

Figura 9.6:

Figura 9.7:

Figura 9.8:

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:

11
Superconductividad

11.1. Fenomenología básica

11.2. Aspectos termodinámicos de los superconductores

11.3. Ecuaciones de London

11.4. La teoría de Ginzburg-Landau (GL)

11.5. Propiedades magnéticas de los superconductores de tipo II

11.6. Introducción a la teoría BCS

11.7. Compuestos superconductores

0.15
Ω
0.125
0.10
0.075
0.05
0.025
0.00
Resistance
Hg
10⁻⁵Ω
4.00
4.10
4.20
4.30 K
4.40
Temperature

Figura 11.1:

Figura 11.2:

Figura 11.3:

Figura 11.4:

Figura 11.5:

Figura 11.6:

Figura 11.7:

Figura 11.8:

Figura 11.9:

Figura 11.10:

Figura 11.11:

Figura 11.12:

estado
normal
estado
superconductor
B_c
ψ_0
ψ
ξ
λ
B
Tipo I
x
0
B_c
ψ
ψ_0
ξ
B
λ
Tipo II
x
0

Figura 11.13:

Figura 11.14:

Figura 11.15:

Figura 11.16:

Figura 11.17:

Figura 11.18:

Figura 11.19:

Figura 11.20:

Figura 11.21:

SAS
Aislante
~ 2 nm
SC1
SC2
SNS
Metal
normal
~ 1 μm
SC1
SC2
Constricción
~ ξ
SC1
SC2

Figura 11.22:

Figura 11.23:

Figura 11.24:

HgBa2Ca2Cu3O9
(bajo alta presión)
HgBa2Ca2Cu3O9
Tl2Ba2Ca2Cu3O10
Bi2Sr2Ca2Cu3O10
YBa2Cu3O7
N2 líquido
La2-xBaxCuO4
límite BCS
Hg
Pb
Nb
NbN
V3Si
SnNb3
GeNb3
150
100
50
0
Tc(K)
1900
1950
2000
Año

Figura 11.25: