

Física del Estado Sólido

Apuntes de clase 2023 - Gustavo Castellano

Introducción

La “física de la materia condensada” es un campo que está creciendo notoriamente en la actualidad, y está dedicada al estudio de propiedades físicas macroscópicas y microscópicas de la materia. Casualmente son esas propiedades las que motivan el desarrollo de esta área, principalmente en virtud de que todo nuestro entorno está hecho de “materia condensada”. Por ello ha resultado natural preguntarse por qué brillan los metales y nos parecen fríos; o por qué el vidrio es transparente; o por qué el agua es un fluido y se siente húmeda; o por qué la goma es blanda y elástica.

Además, los numerosos avances en las últimas décadas han demostrado su utilidad al momento de fabricar nuevos materiales o explotar sus propiedades produciendo cambios relevantes en nuestro mundo cotidiano. Por ejemplo, la comprensión sobre los sólidos ha permitido invenciones que explotan la tecnología de semiconductores, los que se trasladan a la industria electrónica, y a su vez a las computadoras, telefonía móvil, LEDs, dispositivos de almacenamiento, láseres, etc.

Finalmente, las preguntas que surgen en este ámbito se encuentran entre las más profundas de la física. Muchos de los fenómenos estudiados en Mecánica Cuántica o en Física Estadística se demuestran a través de estudios de materia condensada. Si bien varias conclusiones que se extraen en esta rama de la física pueden aplicarse a líquidos o sistemas plásticos, aunque parezca obvio es importante remarcar que la Física del Estado Sólido se restringe a sistemas sólidos, donde han sido desarrolladas las teorías para que verdaderamente cierren.

1. Metales: Teoría de Drude-Sommerfeld (basado en el texto de Ashcroft)

Entre los sólidos, los metales siempre atrajeron la atención de los científicos: son excelentes conductores de calor y electricidad, son dúctiles y maleables, y pueden pulirse hasta lograr un llamativo brillo en su superficie. Uno de los primeros intentos para describir la fenomenología observada es la teoría de Drude (1900) para la conducción metálica. Tras el descubrimiento del electrón en 1897 por J.J. Thomson, Drude intentó utilizar la teoría cinética de los gases para los electrones en la banda de conducción. Para ello los imaginó como esferas rígidas moviéndose libremente en tramos rectos hasta colisionar con otros electrones o las paredes, invirtiendo un tiempo despreciable en estos choques. La carga negativa de estos electrones se compensa con la de los núcleos con Z_a protones, mucho más masivos, que se consideran fijos en el material. Los Z electrones de valencia de cada átomo por separado son los que conforman la banda de conducción, permaneciendo ligados a los núcleos los $Z_a - Z$ electrones restantes. De este modo, si el material de densidad másica ρ ocupa un volumen V , los N electrones de conducción se distribuirán en una unidad de volumen según (ejercicio)

$$n = \frac{N}{V} = 6,0223 \times 10^{23} \frac{Z\rho}{A},$$

donde A es la masa atómica de estos átomos (masa asociada a un mol), y hemos recordado el significado del número de Avogadro $N_A = 6,0223 \times 10^{23}$ (moléculas por mol). A presión y temperatura normales, los valores típicos de n en metales es de unos 10^{22} electrones por cm^3 ; por ejemplo, para el Cs ($Z_a = 55$) es de $0,91 \times 10^{22}$ electrones por cm^3 , mientras que para Be ($Z_a = 4$) es de $24,7 \times 10^{22}$ electrones por cm^3 .

El volumen específico por electrón V/N suele asociarse a una esfera de radio r_s a través de la relación

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad \Rightarrow \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}.$$

Estas distancias medias características entre electrones son del orden de 1\AA .

1.1. Modelo de Drude

Las hipótesis principales en el modelo de Drude son:

- a) Entre colisiones, los electrones realizan un “camino libre” sin interactuar ni con otros electrones ni con los iones fijos en el material. Esta *aproximación de electrones independientes* es también conocida como *aproximación de electrones libres*.
- b) Al igual que en la teoría cinética, las colisiones son “instantáneas” y se evidencian en cambios repentinos de velocidad. Drude las imaginó como eventos de dispersión con los iones fijos del metal, y no como en un gas ideal donde las partículas colisionan entre sí; si bien esta imagen de sucesivos choques con los iones del material no es muy atinada, esta suposición debe tomarse como algo cualitativo que refleja *algún* mecanismo de dispersión. Pronto veremos además que las interacciones entre electrones son realmente poco importantes.
- c) La probabilidad de colisionar por unidad de tiempo es $1/\tau$, donde el tiempo de relajación τ representa el intervalo promedio entre colisiones, y se lo considera independiente tanto de la posición como de la velocidad de los electrones. Esta hipótesis implica que entre los instantes t y $t+dt$ la probabilidad de que ocurra una colisión es dt/τ .
- d) Los electrones de conducción se *termalizan* a través de estas colisiones, de modo que inmediatamente luego de un evento emergen en dirección aleatoria y con una velocidad determinada únicamente por la temperatura del sitio donde ocurrió la dispersión (y no con el estado de los electrones antes de la interacción). Como en el caso de un gas ideal, las zonas más calientes están asociadas a velocidades (promedio) mayores.

Conductividad eléctrica (corriente continua)

Según la ley de Ohm, la corriente eléctrica I que atraviesa un cable se relaciona con la diferencia de potencial V aplicada entre sus extremos mediante la resistencia R del cable

$$V = IR.$$

Esta resistencia solo depende del material y de sus dimensiones, pero no de I o de V . Para independizarnos de la forma particular del cable utilizamos la resistividad ρ y la densidad de corriente \mathbf{j} (carga por unidades de área y de tiempo), de manera que cuando se aplica un campo eléctrico \mathbf{E} en un material se cumple la relación $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$. En el caso de corriente I uniforme en un cable de longitud L y área transversal A resulta

$$\mathbf{j} = \frac{I}{A} \quad \text{y} \quad E (= |\mathbf{E}|) = \frac{V}{L} = \frac{AR}{L} j \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{AR}{L}.$$

Cuando en un metal circulan n electrones por unidad de volumen con velocidad media \mathbf{v} , la densidad de corriente \mathbf{j} será paralela a \mathbf{v} . En un intervalo diferencial dt , cada electrón avanza una longitud $v dt$ (en la dirección de \mathbf{v}) portando una carga $-e$, de manera que en ese lapso $n(v dt)A$ electrones atraviesan el área transversal A generándose una densidad de corriente $\mathbf{j} = -nev$. Conviene recalcar que si bien los electrones pueden moverse en diferentes direcciones, \mathbf{v} representa un promedio; por ejemplo si $\mathbf{E} = 0$ entonces $\mathbf{v} = 0$, lo cual solo tiene sentido como valor medio. Cuando $\mathbf{E} \neq 0$, el movimiento de los electrones se opone al campo, ya que las cargas en movimiento son negativas.

Con un campo \mathbf{E} aplicado, si en $t = 0$ un electrón colisionó por última vez y salió con velocidad \mathbf{v}_o , en el instante t tendrá una velocidad $\mathbf{v}_o - (e\mathbf{E}/m)t$. El aporte de \mathbf{v}_o al transporte de carga es nulo, puesto que las direcciones están isotropizadas luego de cada interacción, de modo que en el intervalo τ transcurrido (en promedio) hasta la siguiente colisión la velocidad media será $\mathbf{v}_m = -(e\mathbf{E}/m)\tau$, con lo cual la densidad de corriente debida al movimiento de los electrones será $\mathbf{j} = -nev_m$, es decir

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E},$$

de manera que en términos de la *conductividad* $\sigma \equiv 1/\rho$ podemos escribir la ley de Ohm

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \text{identificando} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (1)$$

Como la resistividad ρ puede medirse, esta última relación permite estimar el tiempo de relajación como $\tau = m/(\rho ne^2)$. A temperatura ambiente resultan valores $\tau \sim 10^{-15}$ - 10^{-14} s. Para ver cuán razonables son estos resultados, conviene evaluar la magnitud asociada al “camino libre medio” (distancia media entre colisiones) $\ell = v_o\tau$, donde v_o es la velocidad media de los electrones (sin campo). Para ello recuperamos de un gas ideal la relación $mv_o^2/2 = (3/2)k_B T$, donde $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/K es la constante de Boltzmann; entonces, a

temperatura ambiente tenemos valores típicos de $v_o \sim 10^7$ cm/s, con lo cual $\ell \sim 1 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$, que resulta similar al radio r_s de las esferas mencionadas más arriba. No obstante, como veremos pronto los valores estimados así para v_o resultan demasiado pequeños (1 orden de magnitud); además la resistividad experimental a bajas temperaturas (77 K) es unas 10 veces menor a la resistividad a temperatura ambiente, por lo que los τ estimados para bajas temperaturas resultan 10 veces mayores que a temperatura ambiente, a pesar de que v_o es en realidad independiente de la temperatura: entonces, para bajas temperaturas la estimación de ℓ podría llegar a $\sim 1000 \text{ \AA}$, que representa 1000 veces el espaciamiento típico entre iones, lo que constituye una evidente falla en el modelo de Drude.

A pesar de los defectos mencionados, ciertas estimaciones realizadas mediante este modelo resultan válidas. En el caso de una fuerza externa $\mathbf{f}(t)$, para el incremento en el impulso \mathbf{p} de los electrones puede escribirse (ejercicio)

$$\mathbf{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \left[\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) dt + \mathcal{O}(dt^2)\right],$$

de donde (otro ejercicio)

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t).$$

Esta expresión es útil para computar el efecto Hall en un metal al que se aplica un campo magnético externo \mathbf{B} , en cuyo caso la fuerza de Lorentz interviene como fuerza externa aplicada, es decir $\mathbf{f} = -(e/c) \mathbf{v} \times \mathbf{B}$.

Conductividad eléctrica (corriente alterna)

Cuando el campo eléctrico aplicado es alterno, conviene emplear la notación compleja

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re} [\mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t}].$$

En este caso podemos utilizar el resultado anterior para escribir

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e \mathbf{E}.$$

Como buscamos una solución (estacionaria) de la forma

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re} [\mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t}],$$

la ecuación anterior resulta

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e \mathbf{E}(\omega).$$

Recordando que $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$, tendremos también

$$\mathbf{j}(t) = \text{Re} [\mathbf{j}(\omega) e^{-i\omega t}], \quad \text{donde} \quad \mathbf{j}(\omega) = -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega},$$

o bien

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad \text{con} \quad \sigma(\omega) = \frac{\sigma_o}{1 - i\omega\tau}, \quad (2)$$

donde notamos la conductividad para corriente continua como $\sigma_o = ne^2\tau/m$. Así hemos obtenido la conductividad eléctrica $\sigma(\omega)$ para corriente alterna con frecuencia ω . Este resultado tiene aplicaciones respecto de la propagación de radiación electromagnética en metales, para lo cual conviene recordar que siempre que tengamos un campo eléctrico oscilante tendremos también un campo magnético transversal asociado a esa onda, y en principio estos campos pueden cambiar con la posición \mathbf{r} dentro del metal.

En realidad el término de la fuerza de Lorentz es varios órdenes menor que el correspondiente al campo eléctrico, por lo que resulta despreciable. En cuanto a las variaciones de \mathbf{E} con la posición, conviene notar que la densidad de corriente en \mathbf{r} queda determinada por la última colisión sufrida por el electrón, la cual suele ubicarse a unos pocos caminos libres medios ℓ de \mathbf{r} ; en esos casos la ec. (2) es válida para relacionar $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)$ con $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ en cada \mathbf{r} si la longitud de onda λ del campo electromagnético es bastante mayor que ℓ (por ejemplo, la luz visible, donde $\lambda \simeq 1000 \text{ \AA}$). Cuando se cumple entonces la condición $\lambda \gg \ell$ podemos recurrir a las ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0^1, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t},$$

¹En esta aproximación se asume que la densidad de carga inducida se anula.

y proponer nuevamente soluciones oscilatorias ($\propto e^{-i\omega t}$). Aplicando entonces el rotor a la tercera de estas ecuaciones

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right),$$

de donde

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E}.$$

Obtenemos entonces la ecuación de ondas habitual, definiendo la constante dieléctrica compleja

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}.$$

Para altas frecuencias, es decir, $\omega\tau \gg 1$, la ec. (2) permite escribir $\sigma(\omega) = i\sigma_o/(\omega\tau) = ine^2/(m\omega)$, de manera que en primera aproximación

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \text{con} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m},$$

donde ω_p es conocida como frecuencia de plasma. Como ϵ se vuelve real y negativo para $\omega < \omega_p$, las soluciones para \mathbf{E} decaen exponencialmente y por ende la radiación no se propaga en el metal. En cambio cuando ϵ es positivo ($\omega > \omega_p$), las soluciones son oscilatorias, de manera que la radiación puede propagarse y el metal resulta transparente. Como habíamos planteado, todo esto vale siempre que en las proximidades de $\omega = \omega_p$ estemos en el régimen de altas frecuencias $\omega\tau \gg 1$. Para el caso de metales alcalinos estas hipótesis son válidas, y las longitudes de onda para las cuales resultan transparentes a la radiación son predichas con bastante éxito.

Una consecuencia importante de estos resultados es que predicen también oscilaciones de carga, ya que \mathbf{j} representa justamente el movimiento colectivo de los electrones del metal. Estas ondas de densidad de carga también ocurren por encima de la frecuencia ω_p ; son conocidas como oscilaciones plasmónicas, o directamente como *plasmones*.

Conductividad térmica en un metal

La conductividad térmica κ de un material se define como la constante de proporcionalidad (positiva) entre la densidad de corriente térmica \mathbf{j}_q (cantidad de calor por unidad de área y de tiempo) y el gradiente de temperaturas ∇T en esa posición

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T.$$

El signo $-$ evidencia que el calor fluye en sentido opuesto a ∇T , y en esta descripción supondremos que este flujo se debe solo al movimiento de los electrones libres en un metal. Para fijar ideas imaginemos un caso unidimensional según la coordenada x , es decir $\nabla T = \hat{\mathbf{i}} dT/dx$. Si notamos con $\epsilon(T)$ a la energía térmica (promedio) por electrón en una región que se encuentra a temperatura T , podemos explicitar la expresión anterior teniendo en cuenta que si la última colisión ocurrió en x' , entonces la energía térmica del electrón emergente será $\epsilon[T(x')]$: en cada coordenada x tendremos electrones provenientes de la derecha con $\epsilon[T(x+v\tau)]$ (habiéndose dispersado por última vez en $x+v\tau$ en promedio), y de la izquierda con $\epsilon[T(x-v\tau)]$. Teniendo en cuenta que T varía poco en $\ell = v\tau$, la componente x para la expresión anterior puede escribirse como (ejercicio)

$$j_q = \frac{nv}{2} \left\{ \epsilon[T(x-v\tau)] - \epsilon[T(x+v\tau)] \right\},$$

o bien

$$j_q = nv^2\tau \frac{d\epsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right).$$

Al pasar a 3D, la derivada con respecto a la coordenada será una derivada parcial, y además los valores cuadráticos medios de las componentes de \mathbf{v} serán equivalentes, es decir $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = v^2/3$, donde v^2 es la velocidad cuadrática media. Por otro lado, si notamos con c_v al calor específico por unidad de volumen, como $n = N/V$,

$$n \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{1}{V} \left(\frac{dE}{dT} \right) = c_v,$$

de modo que

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T) \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} \ell v c_v.$$

Recordando que para corriente continua la ec. (1) permite expresar la conductividad eléctrica como $\sigma = ne^2\tau/m$, podemos prescindir del tiempo de relajación realizando el cociente

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{c_v m v^2}{3 n e^2}.$$

Aquí podemos evocar dos resultados conocidos para un gas ideal, tanto para $c_v = n 3k_B/2$ como para $mv^2/2 = 3k_B T/2$, obteniendo la *ley de Wiedemann-Franz*

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,11 \times 10^{-8} \frac{\text{watt } \Omega}{\text{K}^2} \quad (\text{constante})$$

Si bien el valor experimental para este cociente es $2,22 \times 10^{-8} \text{ watt } \Omega / \text{K}^2$, un error de cálculo en σ llevó a Drude a obtener una notoria coincidencia con los datos medidos. Ese éxito casual dejaba varias cuestiones en suspenso: a temperatura ambiente la contribución electrónica a c_v es 100 veces menor que la considerada aquí, y tampoco es cierto que los electrones del metal se comporten como un gas ideal clásico, lo que hace que v real sea 100 veces mayor que la predicha (¡y se compensan ambos factores 100!).

Vale la pena resaltar que no hemos tenido en cuenta la acumulación de cargas que surge como consecuencia del desplazamiento de los electrones frente a un gradiente de temperaturas. Este se traduce en la creación de un campo eléctrico que se opondrá al flujo de partículas originado por ∇T , conocido como *efecto Seebeck*.

1.2. Teoría de Sommerfeld

La exagerada contribución de los electrones de conducción al calor específico en un metal (100 veces mayor que la real) está relacionada con la naturaleza de los electrones como partículas de espín 1/2: se trata de fermiones que, a bajas temperaturas, se comportan de manera muy diferente a las partículas clásicas. Sommerfeld modificó en 1928 el modelo de Drude para los electrones de conducción, teniendo en cuenta la distribución de Fermi para los estados cuánticos de estos electrones, es decir considerando un gas de fermiones libres en una caja de lado L ($V = L^3$). Para este caso las soluciones estacionarias individuales son

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \left(\text{cumplen} \quad \int_V d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1 \right),$$

a las que deben imponerse condiciones periódicas respecto de las dimensiones de la caja, es decir, los autovalores para las energías individuales son

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \text{con} \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z).$$

Los valores para la energía total del sistema se obtiene sumando las energías de todos los electrones (denotadas con i)

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}.$$

Distribución de Fermi-Dirac

Al tratarse de fermiones, en el estado fundamental los electrones no pueden ocupar el estado² de mínima energía individual, ya que deben satisfacer el principio de exclusión de Pauli. Entonces se van poblando los estados con ε creciente, a razón de 2 por cada autoenergía individual, ya que poseen dos orientaciones posibles para su espín $s=1/2$. De este modo se cubren los autoestados de \mathbf{k} hasta cierto valor máximo k_F . En el límite termodinámico los valores de \mathbf{k} pueden tomarse como un continuo para estimar el volumen ocupado en el espacio k por todos estos estados como $(4\pi/3)k_F^3$; considerando que en realidad los estados conforman un reticulado de espaciamiento $\Delta k_\alpha = 2\pi/L$ ($\alpha = x, y, z$), el volumen (en el espacio k) asociado a cada autovalor de \mathbf{k} es $8\pi^3/V$, de manera que el número N de estados disponibles para los $N = nV$ electrones en el estado fundamental debe cumplir

$$N = \underbrace{2}_{2s+1} \times \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V \quad \Rightarrow \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}.$$

² Los estados, si hay degeneración (como en el caso de espín 1/2)

Del mismo modo suele definirse el impulso de Fermi a partir de la relación $p_F = \hbar k_F$ y también la velocidad de Fermi v_F , que puede expresarse en términos de r_s y el radio de Bohr $a_o = 0,529 \times 10^{-8}$ cm

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,2}{r_s/a_o} \times 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}} .$$

Aquí conviene notar que la estimación para una velocidad media puede ser comparable a la velocidad de la luz ($\approx c/100$), la que resulta muy diferente de la predicción clásica.

La energía de Fermi ε_F en este caso coincide con la máxima energía individual ocupada en el estado fundamental, y puede escribirse en términos del volumen específico por electrón $v = 1/n$ o también de a_o

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} = \frac{50,1}{(r_s/a_o)^2} \text{ eV} .$$

Los valores típicos de ε_F varían entre 1,5 eV y 15 eV. Asociando esta magnitud a una medida de la excitación térmica, se define la temperatura de Fermi a través de la relación

$$\varepsilon_F = k_B T_F \quad \Rightarrow \quad T_F = \frac{58,2 \times 10^4}{(r_s/a_o)^2} \text{ K} .$$

Como los electrones de nuestro “gas” son fermiones, si μ representa el potencial químico y $\beta = 1/(k_B T)$, sabemos que la distribución de Fermi-Dirac ³

$$f_i^N = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

representa la probabilidad de que un electrón esté en el estado individual $|i\rangle$ —traslacional más espín— cuando el sistema de N electrones está en equilibrio termodinámico a temperatura T . Esta distribución está relacionada con el número total de electrones, pues al sumar las probabilidades sobre todas las partículas que componen nuestro sistema se cumple

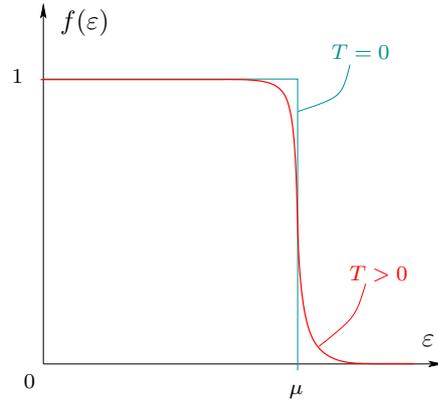
$$N = \sum_{i=1}^N f_i^N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} .$$

En el límite termodinámico las posibles energías individuales se vuelven continuas, y escribimos esta distribución como

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} ,$$

que tiene el comportamiento mostrado en la figura. Aquí se pone en evidencia que la correcta definición para la energía de Fermi es

$$\varepsilon_F = \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) .$$



1.2.1. Cálculo de propiedades termodinámicas

Nos interesa calcular cantidades como el calor específico (por unidad de volumen)

$$c_v = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v ,$$

donde $u = U/V$ es la energía interna por unidad de volumen. Entonces es necesario evaluar la energía interna almacenada en el sistema, que al pasar al límite termodinámico se convierte en una integral

$$U(= E) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \longrightarrow \frac{V}{8\pi^3} \times \overbrace{2}^{2s+1} \times \int d^3k \varepsilon(\mathbf{k}) f(\varepsilon(\mathbf{k})) = V \int d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) ,$$

donde al hacer el cambio de variables $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / (2m)$ en la última integral introducimos la *densidad de estados*

$$g(\varepsilon) = \frac{m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{2\varepsilon} ,$$

³También puede deducirse f_i a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann y el principio de exclusión de Pauli.

la cual representa el número de estados individuales permitidos con energías entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$. Esta densidad de estados puede expresarse en términos de la energía de Fermi

$$g(\varepsilon) = \frac{3n}{2\varepsilon_F^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}.$$

Entonces podemos reescribir las cantidades termodinámicas de interés como

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad n = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon).$$

Definiendo $g(\varepsilon)=0$ para $\varepsilon < 0$, estas cantidades son entonces de la forma

$$\int_{-\infty}^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon),$$

que puede aproximarse para bajas temperaturas mediante la expansión de Sommerfeld (como vimos en Termo 2)

$$\int_{-\infty}^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^\mu d\varepsilon H(\varepsilon) + \sum_{j=0}^\infty (k_B T)^{2j} a_j \left. \frac{d^{2j-1} H(\varepsilon)}{d\varepsilon^{2j-1}} \right|_{\varepsilon=\mu},$$

donde

$$a_j = \int_{-\infty}^\infty dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} \right).$$

Manteniendo los primeros términos no nulos

$$\int_{-\infty}^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^\mu d\varepsilon H(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + \mathcal{O} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^6,$$

de modo que podemos estimar para u y n

$$u = \int_0^\mu d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + \mathcal{O} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4,$$

$$n = \int_0^\mu d\varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \mathcal{O} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4.$$

Utilizando la densidad de energía resultante para el estado fundamental, $u_o = (3/5)nk_B T_F$ (ejercicio), obtenemos la aproximación para bajas temperaturas

$$u(T) = u_o + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) + \mathcal{O} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4 \quad \Rightarrow \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\varepsilon_F).$$

En nuestro caso de electrones libres, explicitamos la expresión para la densidad de estados y encontramos

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} n k_B,$$

que obviamente difiere del c_v predicho para un gas ideal clásico: a temperatura ambiente, esta predicción es ~ 100 veces menor que $3nk_B/2$. Entonces concluimos que en una descripción adecuada, no hay contribución a c_v por parte de los electrones de conducción.

Sommerfeld retomó el modelo de Drude para modificar lo que corresponde a la distribución de Maxwell-Boltzmann por la de Fermi-Dirac. Como los electrones de un metal tienen un momento del orden de $\hbar k_F$ y la incertidumbre en esta magnitud debe ser pequeña como para intentar una descripción clásica, teniendo en cuenta que $k_F \sim 1/r_s$ (ejercicio), para la incertidumbre en la posición tendremos para alguna de las coordenadas

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \sim r_s.$$

Esto significa que es imposible conocer x con mejor error que $r_s \sim 1\text{\AA}$ en una descripción como la desarrollada. La estadística de Fermi-Dirac se pondrá en evidencia en aquellas predicciones del modelo de Drude que requieran

detalle sobre la distribución de velocidades. Por ejemplo, si reescribimos la relación entre el tiempo de relajación y la resistividad ρ como

$$\tau = \frac{m}{\rho n e^2} = \frac{0,22}{\rho} \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 \times 10^{-14} \text{ s}$$

puede estimarse el camino libre medio según el modelo de Sommerfeld como

$$\ell = v_F \tau = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho} \times 92 \text{ \AA} ,$$

lo que da resultados bastante diferentes de los predichos por Drude (unas 100 veces mayor). Para la conductividad térmica $\kappa = (1/3)v^2\tau c_v = (1/3)\ell v c_v$, de manera que para la ley de Wiedemann-Franz resulta

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \frac{\text{watt } \Omega}{\text{K}^2} .$$

Este resultado concuerda bastante con el predicho por Drude, a pesar de las imprecisiones mencionadas para las estimaciones de c_v y la velocidad media de los electrones de conducción.

Vemos que algunas de las predicciones erróneas de Drude son corregidas al considerar la correcta distribución de energías de Fermi-Dirac. No obstante, el modelo de electrones libres en la banda de conducción presenta falencias, que deben subsanarse considerando adecuadamente la interacción de los electrones con los núcleos del material.

2. Redes cristalinas (basado en el texto de Ashcroft)

El modelo de electrones libres falla en la predicción de diversos coeficientes de transporte, de calores específicos y de compresibilidades de metales, y presenta ciertas inconsistencias en la explicación de otras propiedades, tanto de conductores como de aislantes. En realidad los electrones interactúan con los núcleos del sólido, que generalmente se acomodan en un ordenamiento microscópico regular: resulta entonces un potencial periódico sobre los electrones (en particular los de conducción), cuyo efecto se traslada a la predicción de las diferentes propiedades macroscópicas de los materiales.

Algunos minerales evidencian este ordenamiento *crystalino* mostrando caras que naturalmente son muy lisas, formando ángulos bien definidos entre ellas. Aunque los metales en general no se encuentran así, muchos de ellos suelen aparecer en la naturaleza mostrando ese ordenamiento microscópico. Si bien esta estructura cristalina es la manera más sencilla que podemos imaginar para aglutinar átomos, no existe un argumento definitivo (como un teorema) para explicar este acomodamiento periódico. Hay ejemplos en los que se proponen energías de interacción entre átomos y al plantear la minimización de algún potencial termodinámico se obtiene un arreglo periódico. También se emplean argumentos de simetría para mostrar que entre las disposiciones posibles, los átomos se acomodan en posiciones equivalentes, es decir conformando *crystalales*. Muchos elementos y compuestos solidifican constituyendo estructuras cristalinas (en condiciones que permitan minimizar la energía libre correspondiente), con la única excepción del helio, que permanece líquido a 0 K (a 1 atm).

Las estructuras cristalinas estables correspondientes a un determinado material pueden variar con la temperatura y la presión. También puede haber varias configuraciones *casí* equivalentes, conformando estados "alotrópicos". Este es el caso del carbono a temperatura ambiente, que se encuentra como grafito o bien como diamante, con propiedades termodinámicas bien diferentes. Lo mismo ocurre con el estaño: si se trata de *estaño gris* es un *semiconductor*, mientras que el *estaño blanco* es metálico. En realidad suele haber un solo estado con mínima energía libre, aunque una vez que solidifican el tiempo requerido para transformarse espontáneamente en la estructura más estable es tan prolongado que directamente se lo descarta.

2.1. Redes de Bravais

En este tipo de redes el entorno de cada punto es igual al de cualquier otro punto. Se define entonces una red de Bravais como un arreglo periódico en el cual las unidades de un cristal se repiten regularmente de manera exacta; estas unidades pueden conformarse con un único átomo o con un grupo de átomos.

Una definición equivalente establece que una red de Bravais es el conjunto de todos los puntos con posiciones dadas por los vectores

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad \text{con } \{\mathbf{a}_j\} (j=1, 2, 3) \text{ linealmente independientes y } \{n_j\} \in \mathbb{Z}.$$

Los vectores $\{\mathbf{a}_j\}$ se denominan “vectores primitivos”, y decimos que *generan* o *expanden* la red de Bravais. La demostración sobre la equivalencia de ambas definiciones se deja como ejercicio.

La figura ejemplifica una *red oblicua* en dos dimensiones: cualquier punto de la red tiene un entorno equivalente de puntos vecinos, y puede escribirse como $n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ escogiendo adecuadamente los enteros n_1 y n_2 . Por ejemplo, $R_1 = -2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ y $R_2 = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$.

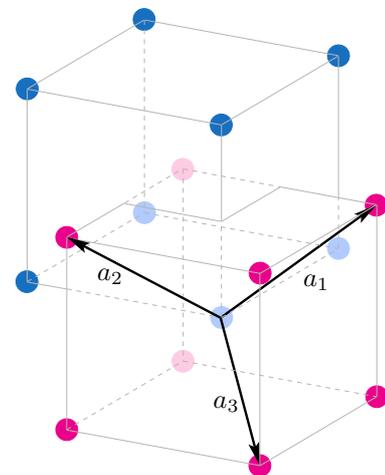
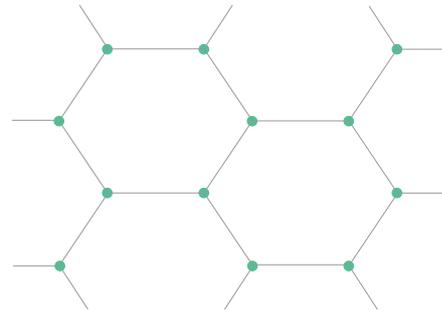
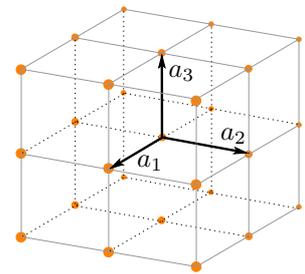
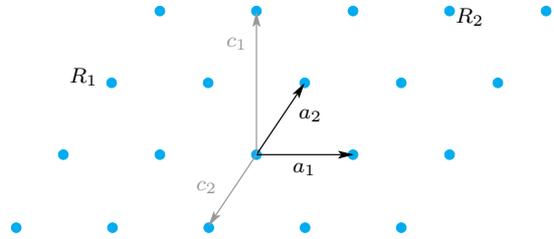
El conjunto de vectores primitivos no es único: un ejemplo sencillo se muestra también en la figura, donde \mathbf{c}_1 y \mathbf{c}_2 pueden elegirse para expandir la red oblicua. La elección no es arbitraria, y se deja como ejercicio encontrar otras elecciones válidas para los vectores primitivos asociados a esta red. Pronto veremos que algunas elecciones particulares favorecen el aprovechamiento de simetrías en una determinada red cristalina.

La estructura más sencilla en 3 dimensiones es la *red cúbica simple* como la de la figura (“sc”): cada sitio de red se ubica en los puntos de este retículo cúbico. Los vectores primitivos \mathbf{a}_j pueden escogerse ortogonales entre sí, de manera que sus magnitudes $|\mathbf{a}_j|$ coinciden con el espaciamento a entre los sitios de red. En este caso el *parámetro de red* a es el único parámetro necesario para identificar esta red. De todos modos, debe tenerse presente que cada sitio de red puede relacionarse con un grupo de átomos, a menudo llamado *motivo*. A pesar de su simpleza, el único elemento que solidifica con esta estructura es el Po; redes compuestas con esta estructura son las de CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr y TlI.

En el caso de una red plana hexagonal (o un apilamiento 3D de ellas), debe tenerse la precaución de notar que no todos los vértices de los hexágonos son equivalentes, ya que las orientaciones con respecto a los primeros vecinos va cambiando. Dicho de otro modo, no todos los vértices conforman una red de Bravais, aunque este arreglo de átomos define una red cristalina con más de un átomo por sitio: se deja como ejercicio descifrar tamaño enigma.

Cuando se estudian las propiedades termodinámicas, los sistemas considerados son muy extensos, por lo que suele pensarse que las redes cristalinas son infinitas y por lo tanto los efectos de superficie son despreciables. No obstante, al trabajar con fragmentos pequeños de material los análisis deben tener en cuenta de alguna manera el tamaño finito abarcado, siempre que puedan considerarse como sistemas termodinámicos. En el caso de tamaños nanométricos, que gracias a los avances tecnológicos pueden manipularse cada vez con mayor facilidad, debe tenerse presente que ninguna descripción macroscópica puede abarcar sistemas con un número pequeño de partículas, ya que los postulados de la termodinámica no tienen validez.

Otro ejemplo interesante es la *red cúbica centrada en los cuerpos* (de los cubos), que puede pensarse de



dos maneras diferentes: por un lado, como lo indica el nombre, imaginamos una red cúbica simple con un átomo extra en el centro de cada cubo; análogamente, consideramos dos redes cúbicas simples intercaladas, de manera que cada átomo de una red ocupa el centro de los cubos de la otra (y viceversa). En esta figura se indica la elección para los vectores primitivos, tomando respectivamente los versores \hat{x} , \hat{y} y \hat{z} paralelos a los \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 del esquema anterior para la red cúbica simple de parámetro a

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z} - \hat{y}) , \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) .$$

Pronto veremos que con esta elección se aprovecha de mejor manera la simetría de esta red. Muchos elementos puros solidifican con esta estructura (Li, Na, K, V, Cr, Fe, Nb, Mo, Rb, Ba, Cs, Tl, Ta, W), con parámetros de red entre 3 y 6 Å. Es común referirse a ella como “BCC”, por sus siglas en inglés (*body-centered cubic*).

También es común la estructura de red cúbica centrada en las caras (“FCC”, *face-centered cubic*), que como su nombre indica, consiste de una red cúbica simple a la que se agrega un átomo en el centro de cada cara de los cubos. La elección simétrica de los vectores primitivos es

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}) , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}) , \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}) .$$

Esta es la estructura en que se encuentran muchos otros materiales puros en su fase sólida, como Ne, Al, Ar, Ca, Sc, Cu, β -Co, Ni, Kr, Ag, Ir, Ce, La, Pd, Pt, Au, Pb, con parámetros de red también entre 3 y 6 Å.

En una red de Bravais se identifica como *número de coordinación* al número de primeros vecinos, entendidos como sitios de red más próximos a otro sitio de red (no necesariamente átomos solos, puede ser un grupo de átomos definiendo el *motivo* de la red). En el caso de una red SC, el número de coordinación es 6; para una red BCC es 8, y para la FCC, 12. Se deja como ejercicio la verificación de cada caso.

2.2. Celda primitiva

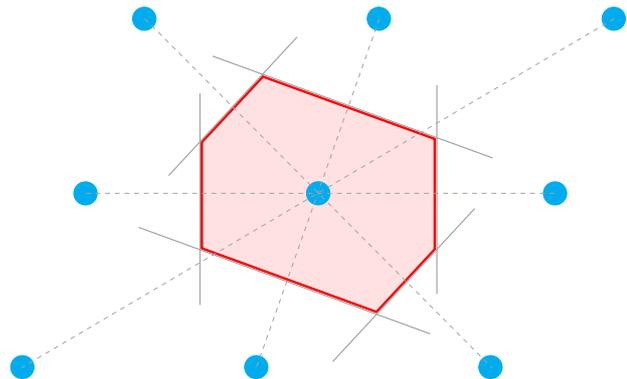
Se denomina así al volumen asociado a cada sitio de la red, de modo que al trasladarse hacia todos los puntos de esta, completa todo el espacio sin superposiciones ni dejando espacios huecos. Este volumen puede escogerse de numerosas maneras, lo que puede visualizarse fácilmente analizando la red oblicua plana presentada más arriba: la elección de diferentes celdas primitivas se torna un *pasatiempos adictivo*.

La celda primitiva contiene 1 solo punto de la red, de modo que si la elegimos permitiendo que sus bordes compartan sitios con celdas vecinas, debe contarse adecuadamente el número de sitios compartidos (ejercicio: verificarlo en la red oblicua). Esto significa que si tenemos n sitios por unidad de volumen, y v es el volumen de la celda primitiva siempre debe cumplirse (como esperamos)

$$n v = 1 \quad \Longleftrightarrow \quad v = \frac{1}{n} .$$

La celda primitiva puede construirse a partir del conjunto de vectores primitivos elegidos, teniendo presente que el volumen de esta puede evaluarse como $v = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$ (la demostración se deja como ejercicio). A veces puede resultar conveniente recurrir a *celdas unidades* que se corresponden con varias celdas primitivas; de este modo completamos el espacio sin superposiciones solo si las trasladamos según un *subconjunto* de vectores de la red de Bravais correspondiente. Estas celdas guardan algo de la simetría de la red, como sucede con las redes BCC o FCC: podemos describirlas utilizando celdas cúbicas, que en el primer caso contiene el doble de volumen de una celda primitiva (y 2 puntos por celda), mientras que en el segundo, el cuádruple (y 4 puntos por celda). En general, las características de una estructura cristalina se sintetizan a través de diferentes constantes de la red, como los parámetros de red (pueden requerirse varios), el número de sitios por celda (si no es la primitiva), los ángulos que la definen, etc.

La elección de celda primitiva que respeta al máximo las simetrías de una red es la *celda de Wigner-Seitz*, que rodea a cada sitio de red de manera que resulta la región más cercana a ese punto, representativa de posiciones equivalentes en el espacio. Independientemente de los vectores primitivos escogidos, se construye conectando con segmentos los vecinos cercanos y tomando los planos normales que bisectan esos segmentos, los cuales delimitan la celda de Wigner-Seitz.



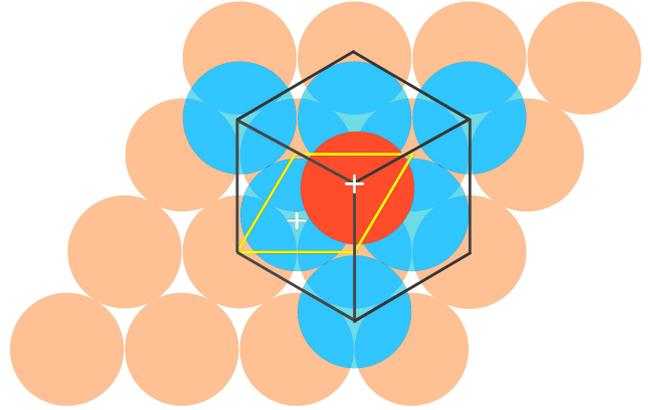
En 3 dimensiones los gráficos se vuelven más complicados, y conviene recurrir a diferentes libros de texto, o sitios de internet como physics-in-a-nutshell.com, donde se ilustran varias propiedades para las redes BCC y FCC.

Con todas estas definiciones, conviene recalcar que la estructura de un cristal se completa especificando qué contiene cada celda unidad, lo que llamamos “base” o “motivo” de la red. Por ejemplo, para el panal de abejas presentado anteriormente, develamos el misterio diciendo que se trata de una red oblicua, cuya base o motivo consiste de dos átomos (ejercicio).

En particular, si la celda unidad escogida no es una celda primitiva, siempre debe especificarse la base de cada celda. Esto ocurre cuando elegimos celdas cúbicas para referirnos a las redes BCC y FCC: en el primer caso se trata de una red SC con dos átomos por celda, uno en $\mathbf{0}$ y otro en $(a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$; en el segundo caso, una red SC con cuatro átomos en $\mathbf{0}$, $(a/2)(\hat{x} + \hat{y})$, $(a/2)(\hat{y} + \hat{z})$ y $(a/2)(\hat{x} + \hat{z})$.

Otra estructura que resaltamos en este contexto es la del diamante, que consiste de dos redes FCC intercaladas, una desplazada de la otra $1/4$ sobre una diagonal del cubo. O equivalentemente, es una red FCC con un motivo de dos átomos, uno en $\mathbf{0}$ y otro en $(a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. No solo el diamante presenta esta estructura cristalina: también el silicio, el germanio, o la fase α del estaño gris.

En 3 dimensiones, se llama *red hexagonal compacta* (o *empaquetamiento hexagonal*) al apilamiento de redes triangulares planas. Estos apilamientos HCP (por sus siglas en inglés) pueden darse de dos modos: sobre un conjunto de intersticios de la red A (ejercicio: verificar que hay dos opciones) se acomoda la red B , y encima de ella otra red hexagonal que horizontalmente coincide con la ubicación de la red A , o bien de manera que se acomode en los otros intersticios, es decir desplazada respecto de la A original. Al primer caso ...*ABABAB*... se alude como empaquetamiento HCP, mientras que el segundo, ...*ABCABCABC*... coincide con la red FCC. Algunas tierras raras (también llamados *metales raros*) presentan otros empaquetamientos compactos del tipo ...*ABACABACABA*... Muchos elementos solidifican en una estructura HCP, como Be, Mg, Sc, Ti, Zn, Y, Zr, Cd, Ce, Gd, Dy, Hf, Os, Tl, etc.



2.3. Red recíproca

Dada una red de Bravais caracterizada por los sitios \mathbf{R} , si la irradiamos con una onda plana cualquiera $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, en general esta no tendrá la periodicidad propia de la red, salvo para ciertos valores de \mathbf{k} . El conjunto de todos los vectores de onda \mathbf{K} que generan ondas planas con la periodicidad de una dada red de Bravais constituye la llamada “red recíproca”.

Los vectores de una red recíproca quedan definidos justamente como aquellos que satisfacen la condición

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \Leftrightarrow e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (3)$$

para cualquier \mathbf{R} de la red de Bravais estudiada. Toda red *directa* \mathbf{R} tiene asociada una red recíproca \mathbf{K} .

La red recíproca asociada a una red de Bravais también constituye una red de Bravais. La demostración queda como ejercicio, y esencialmente consiste en notar que los vectores primitivos $\{\mathbf{b}_j\}$ de la red recíproca pueden construirse a partir de los vectores primitivos $\{\mathbf{a}_j\}$ de la directa mediante las relaciones

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}.$$

Estos vectores cumplen la relación $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, y como cualquier vector de la red recíproca puede expresarse como $\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$ con $m_i \in \mathbb{Z}$, queda garantizada la condición (3). Las relaciones anteriores nos permiten también demostrar que si el volumen de la celda primitiva de una red es v , el volumen de la celda primitiva del espacio recíproco es $(2\pi)^3/v$. El hecho de que la red recíproca sea una red de Bravais implica que tiene asociada a su vez una red recíproca: casualmente, esta coincide con la red directa de la cual partimos (otro ejercicio).

Es directo demostrar que la recíproca de una red SC con celda primitiva de lado a es otra red SC de lado $2\pi/a$; la recíproca de una red BCC con celda convencional de lado a es una red FCC de lado $4\pi/a$, mientras que

la recíproca de una red FCC (siempre con celda convencional de lado a) es una red BCC de lado $4\pi/a$. Una red hexagonal simple plana con parámetro a tiene asociada una red recíproca que también es una red hexagonal simple (ejercicio).

Primera zona de Brillouin. Se denomina así a la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca. Esto implica que para una red BCC, la primera zona de Brillouin tiene la estructura de una celda de Wigner-Seitz asociada a una red (recíproca) FCC; del mismo modo, la primera zona de Brillouin de una red FCC, es una celda de Wigner-Seitz asociada a una red recíproca BCC.

Cada uno de los vectores \mathbf{K} de la red recíproca está asociado a un conjunto de *planos cristalinos* de la red directa: se trata de la familia de planos perpendiculares a ese \mathbf{K} que contienen un gran número de sitios de red. Estas familias de planos reemiten la radiación que reciben, dando lugar a patrones de interferencia que permiten el análisis de estructuras cristalinas mediante la “difracción de rayos x” (DRX). La separación d de los planos mencionados está asociada con cada vector \mathbf{K} mediante la relación $|\mathbf{K}| = 2\pi/d$. Resulta natural imaginar que cada conjunto de átomos asociados con los sitios de red abarcados por cada plano contribuyen a la reemisión de la radiación (con alguna eficiencia para reemitir), y que las longitudes de onda λ correspondientes a la interferencia constructiva serán los submúltiplos de esa distancia interplanar $d=2\pi/|\mathbf{K}|$. De este modo, si las distancias interatómicas (y por lo tanto las distancias interplanares) son de algunos angstrom, la radiación capaz de evidenciar esa interferencia debe tener energías $\hbar\omega = hc/\lambda \approx 10^4$ eV, que corresponde al rango de los rayos x.

Difracción de rayos x. En 1913 W.H. y W.L. Bragg (padre e hijo) observaron patrones de difracción en sólidos, que no ocurrían en líquidos: para determinadas longitudes de onda y en direcciones específicas ocurrían máximas intensidades dispersadas (picos de Bragg). Para explicarlos W.L. Bragg pensó a estas estructuras cristalinas como una colección de planos paralelos que dispersan los rayos x: a través de cierta reflexión especular en esos conjuntos de iones se podía explicar la interferencia constructiva que da lugar a esos picos intensos observados.

Para un frente de ondas plano de longitud de onda λ , analizando la diferencia de camino óptico entre los dos rayos señalados en la figura, la condición para interferencia constructiva resulta

$$2d \sin \theta = n \lambda ,$$

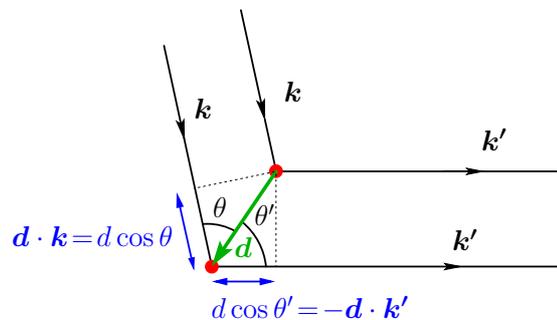
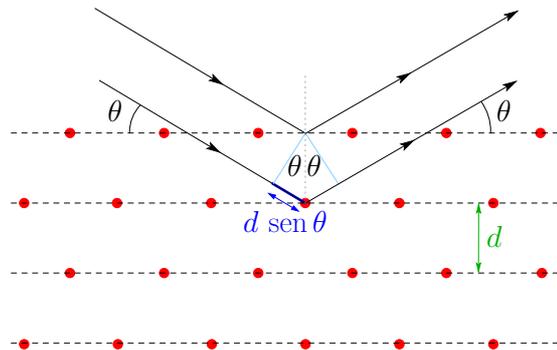
donde el número natural n se denomina *orden de la reflexión*. Esta condición es conocida como “ley de Bragg”, y para realizar un análisis de *difracción de rayos x* se realiza un barrido angular con un haz monocromático, de manera que se va cumpliendo la condición anterior para diferentes valores de d asociados con distintas familias de planos. Vale la pena detenerse en la estructura oblicua de la figura y poner en evidencia algunas familias de planos diferentes para convencerse de la necesidad del barrido angular mencionado.

La explicación de von Laue para el fenómeno de difracción considera en cambio a cada ion de la red (ubicado en un sitio \mathbf{R} de la red de Bravais) como un centro dispersor de la radiación incidente. Como solo se considera dispersión elástica, los vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}' solo difieren en su dirección, es decir $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$. Tomando \mathbf{d} como el vector que conecta dos centros dispersores, en este caso la diferencia de camino óptico entre los dos rayos indicados en la figura es $d \cos \theta + d \cos \theta' = \mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}')$, de manera que la condición para interferencia constructiva resulta

$$\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') = m \lambda \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m .$$

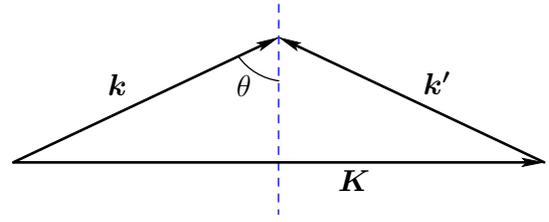
Al tratarse de una red de Bravais, esto implica que para cualquier vector \mathbf{R} de la red debe cumplirse

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad \Leftrightarrow \quad e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \forall \mathbf{R} \text{ de la red .}$$



Como esta restricción coincide con la relación (3), la condición de Laue entonces es que el vector $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ pertenezca a la red recíproca. Tomando el cuadrado de \mathbf{k}' , y recordando que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ encontramos la condición equivalente

$$\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2} |\mathbf{K}| .$$



Puede verse que, por simetría, en esta construcción el plano que biseca al vector \mathbf{K} se corresponde con la familia de planos imaginados por Bragg en su explicación (ejercicio). De esta manera queda demostrada la equivalencia entre las condiciones de Bragg y de von Laue que rigen los análisis por difracción de rayos x.

Para realizar experimentos de DRX se han ideado numerosos montajes de laboratorio. Uno de los métodos más usados en la actualidad es el de *crystal rotante*, que utiliza un haz monocromático y realiza un barrido en los ángulos de incidencia θ variando la orientación de la muestra irradiada (dejando el haz incidente fijo); de este modo, para cada valor de θ se van encontrando diferentes familias de planos o vectores \mathbf{K} de la red recíproca que satisfacen las condiciones de interferencia constructiva señaladas más arriba. Otro diseño experimental es el de *Debye-Scherrer*, y se aplica a materiales que pueden molerse, conservando su estructura en una muestra en polvo: de este modo se dispone simultáneamente de todas las orientaciones posibles para la estructura analizada, lo que equivale a rotar la muestra alrededor de todos los ejes posibles.

Estructuras monoatómicas con una base: factor de estructura. Cuando la celda unidad escogida no coincide con la celda primitiva, los sitios de red tienen asociados n centros dispersores idénticos ubicados en las posiciones $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_n$. Entonces las diferentes posiciones imponen diferencias de fases en los haces dispersados, reflejadas en factores $e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_m)}$. El *factor de estructura geométrica* $S_{\mathbf{K}}$ permite tener en cuenta estos efectos de interferencia

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^n e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} .$$

Es importante notar que este factor depende del valor de \mathbf{K} en cuestión, y que todos los centros son igualmente eficientes para dispersar la radiación (átomos idénticos). Este factor de estructura no alcanza para predecir los valores netos de intensidades dispersadas, pero adquiere relevancia en aquellos casos en que se anula, ya que allí la intensidad resultante de cada celda unidad ($\propto |S_{\mathbf{K}}|^2$) es cero y por lo tanto la interferencia asociada con la red será completamente destructiva. Un ejemplo de la utilidad de este factor se evidencia cuando para describir una red BCC (o FCC) se utiliza la red SC con una base de 2 (o 4) átomos, como comentamos más arriba: en ese caso, hay máximos predichos para la red SC para los cuales $S_{\mathbf{K}} = 0$ (ejercicio), garantizando que esas interferencias constructivas en la red SC se vuelven completamente destructivas en la BCC (o FCC).

Cristales poliatómicos: factor de forma. En este caso, también utilizamos una celda unidad con una base, pero los átomos involucrados contribuyen con diferente “eficiencia” para dispersar la radiación. La eficiencia del j -ésimo átomo $f_j(\mathbf{K})$ se denomina *factor de forma atómica* y entonces el factor de estructura refleja las diferentes contribuciones de una celda mediante la expresión

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} .$$

Un modelo sencillo asociado con las reflexiones de Bragg considera el factor de forma $f_j(\mathbf{K})$ como la transformada de Fourier de la distribuciones de carga $\rho_j(\mathbf{r})$ asociada con el j -ésimo ion, es decir

$$f_j(\mathbf{K}) = -\frac{1}{e} \int d^3r e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho_j(\mathbf{r}) .$$

En todos nuestros análisis a lo largo de este curso, recurriremos a redes *ortogonales*, como la cúbica que ya presentamos; la *tetragonal*, que cuenta con una arista diferente (parámetro de red c adicional); o la ortorrómbica, cuya celda unidad tiene 3 aristas ortogonales diferentes (y por ende 3 parámetros de red). También comentaremos sobre los apilamientos compactos (HCP) descritos anteriormente, aunque está claro que cada vez que contemos con aristas no ortogonales, debemos agregar como parámetros de red adicionales a los ángulos involucrados para poder especificar completamente la estructura analizada.

Cuasicristales

Se denominan así a formas estructurales *bastante* ordenadas, aunque no son completamente periódicas. Si bien estos cuasicristales tienen unidades ensambladas que aparentemente siguen ciertas normas, no presentan una repetición real como las redes de Bravais.

El estudio de este tipo de estructuras se disparó a partir de una primera observación realizada por Schetchman y otros en 1984⁴. Al tomar el patrón de DRX de una aleación de Al-Mn enfriada rápidamente, en ese trabajo evidenciaron estructuras con simetría de rotación de orden 5, la cual es incompatible con cualquier simetría periódica. Estos materiales no presentan periodicidad al analizar rangos en longitudes grandes, aunque en algunos aspectos de corto alcance muestran rasgos de estructuras cristalinas.

3. Electrones en un potencial periódico (basado en el texto de Ashcroft)

En una red de Bravais, los electrones están sometidos a un potencial periódico: los iones positivos son centros de atracción, mientras que los electrones más ligados a sus núcleos generan cierta repulsión. Esta periodicidad en el potencial se sintetiza como

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (\text{para cualquier } \mathbf{R} \text{ de la red}).$$

Como el período de este potencial es de algunos Å, y por ende comparable a la longitud de onda de de Broglie típica que veíamos en el modelo de Drude-Sommerfeld, está claro que debemos recurrir a una descripción cuántica. Idealizamos el cristal descripto, de manera que el sólido ofrece un potencial perfectamente periódico; más adelante veremos en qué podrían influir las imperfecciones que presentan los cristales reales (impurezas, dislocaciones, etc.). En el esquema de electrones independientes no hay interacción entre electrones, de modo que el potencial periódico considerado en nuestra descripción es un potencial *efectivo* resultante de todas las interacciones posibles.

La ecuación de Schrödinger estacionaria para un electrón en este potencial periódico

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi = \varepsilon \psi ,$$

permite inferir ciertas propiedades para la solución ψ que buscamos, a través del teorema de Bloch.

3.1. Teorema de Bloch: Las soluciones individuales de la ecuación de Schrödinger estacionaria pueden escribirse como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad \text{con } u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (4)$$

El factor $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es entonces una función periódica, con el mismo período de la red cristalina, ya que aquí \mathbf{R} es un vector arbitrario de la red de Bravais. Pronto se aclarará el significado de estos vectores \mathbf{k} , que nos permiten explicitar que si bien las “ondas de Bloch” $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ no son periódicas, cumplen

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad \text{o en general, } \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) . \quad (5)$$

3.1.1. Primera prueba del teorema

Comencemos recordando que el operador $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ de traslación según \mathbf{R} se define mediante la relación⁵

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) .$$

Como \hat{H} es periódico,

$$\left(\hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{H} \right) \psi = \hat{T}_{\mathbf{R}} \left(\hat{H} \psi \right) = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \left(\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi \right) = \left(\hat{H} \hat{T}_{\mathbf{R}} \right) \psi ,$$

⁴D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J. Cahn, “Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry”, *Phys. Rev. Lett.* (1984) 53, 1951-1953.

⁵De la mecánica cuántica sabemos que, como $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, $\hat{\mathbf{p}}/\hbar$ es el generador de desplazamientos, con lo cual $\hat{T}_{\mathbf{R}} = e^{(i/\hbar)\mathbf{R}\cdot\hat{\mathbf{p}}} = e^{\mathbf{R}\cdot\nabla}$ (unitario).

es decir, $[\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{H}] = 0$, como debíamos esperar. Esto significa que podemos elegir ψ para que sea autoestado simultáneamente de $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ y \hat{H} :

$$\hat{H} \psi = \varepsilon \psi \quad \text{y} \quad \hat{T}_{\mathbf{R}} \psi = c(\mathbf{R}) \psi .$$

Por construcción, también se cumple que $\hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{T}_{\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}'} \hat{T}_{\mathbf{R}} = \hat{T}_{(\mathbf{R}+\mathbf{R}')}$: pueden aplicarse sucesivas traslaciones a ψ , obteniendo

$$\hat{T}_{\mathbf{R}'} \hat{T}_{\mathbf{R}} \psi = c(\mathbf{R}') c(\mathbf{R}) \psi = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') \psi .$$

Estas propiedades nos permitirán saber cómo son los autovalores $c(\mathbf{R})$. Por un lado, como $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ es unitario, sabemos que debe cumplirse $|c(\mathbf{R})| = 1$. En particular, para los vectores primitivos $\{\mathbf{a}_j\}$ de la red podemos denotar $c(\mathbf{a}_j) = e^{i 2\pi \alpha_j}$ ($\alpha_j \in \mathbb{R}$). Para un vector cualquiera de la red entonces

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \Rightarrow \quad c(\mathbf{R}) = [c(\mathbf{a}_1)]^{n_1} [c(\mathbf{a}_2)]^{n_2} [c(\mathbf{a}_3)]^{n_3} = e^{i 2\pi (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3)} ,$$

de manera que si elegimos $\mathbf{k} = \alpha_1 \mathbf{b}_1 + \alpha_2 \mathbf{b}_2 + \alpha_3 \mathbf{b}_3$ en el espacio recíproco (no en la red recíproca), donde los \mathbf{b}_ℓ son los vectores primitivos de la red recíproca, esto es equivalente a $e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$, ya que se cumple $\mathbf{b}_\ell \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{\ell j}$ (ejercicio). Reuniendo todos estos elementos tenemos que

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{T}_{\mathbf{R}} \psi = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) ,$$

lo que demuestra el teorema, de acuerdo a la expresión (5).

Condición de contorno de Born-von Karman

Al igual que en el modelo de Drude-Sommerfeld para electrones libres, consideramos un fragmento *termodinámico* de nuestro sistema para imponer condiciones de contorno periódicas, de modo que nuestra descripción reproduzca la misma física (contenida en ψ) al desplazarnos una “distancia termodinámica” $N_j \mathbf{a}_j$ en la dirección de cada vector primitivo \mathbf{a}_j de nuestra red de Bravais

$$\psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r}) \quad 1 \lll N_j \in \mathbb{N} ; \quad (6)$$

aquí estamos involucrando entonces un sistema con $N = N_1 N_2 N_3$ celdas primitivas. Aplicando el teorema de Bloch a cualquiera de estos desplazamientos

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i N_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) ,$$

la igualdad (6), llamada *condición de Born-von Karman*, implica que debe cumplirse

$$e^{i N_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} = 1 , \quad \text{y como} \quad \mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \alpha_j \mathbf{b}_j \quad \Rightarrow \quad e^{i 2\pi N_j \alpha_j} = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha_j = \frac{m_j}{N_j} \quad (m_j \in \mathbb{Z}) ,$$

o lo que es equivalente,

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j . \quad (7)$$

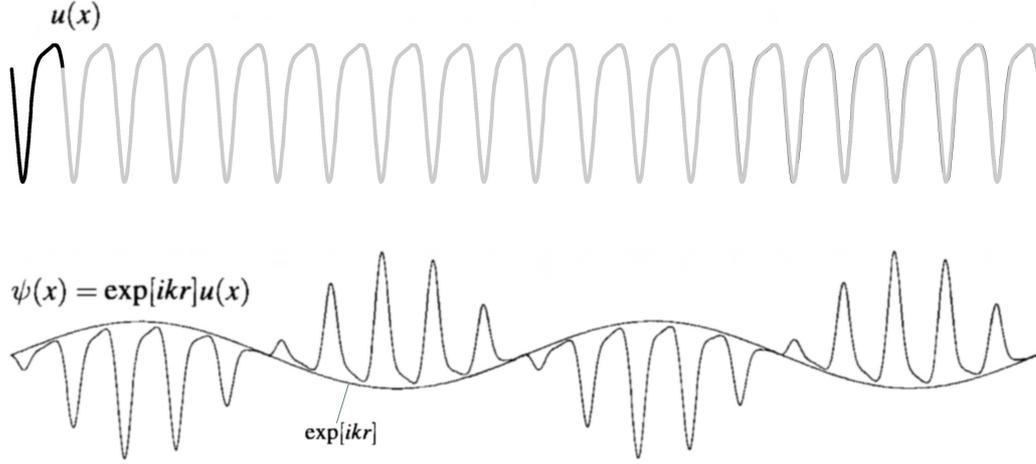
Aquí queda claro que toda la información relevante está contenida en **una** celda primitiva, ya que cuando algún m_j supera el valor de N_j , podemos separar una fase $e^{i 2\pi}$, que resulta irrelevante físicamente (ejercicio).

De esta expresión se infiere que el volumen en el espacio recíproco asociado a cada estado con un valor de \mathbf{k} permitido para nuestras soluciones es

$$d^3 k = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) .$$

Dicho de otra manera, el número de estados \mathbf{k} —asociados con las soluciones de la ecuación de Schrödinger— contenidos en una celda primitiva de la red recíproca es N (números de sitios del cristal). Como el volumen unitario de la red recíproca es $(2\pi)^3/v$, el volumen asociado con cada \mathbf{k} permitido es $d^3 k = (2\pi)^3/V$, es decir, la misma asociación que realizamos al desarrollar el modelo de electrones libres de Sommerfeld en la §1.2.

Pronto pondremos en evidencia cómo son las soluciones $\psi_{n\mathbf{k}}$ en relación a los sitios \mathbf{R} de la red; por ahora, podemos ver un ejemplo de la construcción de las ondas de Bloch en la figura siguiente (tomada del texto de Marder).



3.1.2. Segunda prueba del teorema

A partir de la condición de Born - von Karman, podemos proponer soluciones ψ que tengan la periodicidad del sistema $\{N_j \mathbf{a}_j\}$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

es decir, una expansión de Fourier que respeta la periodicidad *macroscópica* a través de los valores permitidos para \mathbf{k} . Para el potencial al que está sometido el electrón también proponemos una expansión de Fourier, en este caso respetando la periodicidad de la red de Bravais

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

donde la suma abarca todos los vectores de la red recíproca, cambiando la notación de \mathbf{K} a \mathbf{G} solo para no confundir con \mathbf{k} . Las ondas $e^{i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ son ortogonales (al integrar en el volumen v de una celda primitiva cualquiera), de modo que los coeficientes $U_{\mathbf{G}}$ se relacionan con el potencial $U(\mathbf{r})$ a través de

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int_C d^3 r e^{-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) = (U_{-\mathbf{G}})^* . \quad (8)$$

La última igualdad vale porque el potencial $U(\mathbf{r})$ es real. Conviene elegir el 0 de las energías para que se anule el término independiente de esta expansión, es decir

$$U_0 = \frac{1}{v} \int_C d^3 r U(\mathbf{r}) = 0 .$$

En los muchos casos en que el potencial es par (además de periódico), es decir $U(-\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$, las expresiones anteriores demuestran que los coeficientes $U_{\mathbf{G}}$ son reales (ejercicio).

Con las expansiones propuestas, podemos reescribir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para lo cual notamos que

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{y} \quad U \psi = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{k}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}} e^{i (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{k}'} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}' - \mathbf{G}} e^{i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} .$$

Entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + (U - \varepsilon) \psi = \sum_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} \right] = 0 .$$

Como el segundo miembro corresponde a una expansión en ondas planas $e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, que son ortogonales (en el volumen V), para que valga la identidad deben anularse todos los coeficientes que las acompañan, es decir el corchete

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} = 0 . \quad (9)$$

En lugar de resolver una ecuación diferencial para ψ , la ecuación de Schrödinger se transformó en un sistema de ecuaciones que deben satisfacer los coeficientes $c_{\mathbf{k}}$ con los que expandimos a ψ . Si bien la expresión anterior

aparentemente relaciona coeficientes $c_{\mathbf{k}}$ para muchos valores de \mathbf{k} , es importante señalar que en realidad solo están conectados algunos \mathbf{k} con otros \mathbf{k}' que difieren en vectores \mathbf{G} de la red recíproca. Sin embargo, al explicitar la condición de contorno de Born - von Karman encontramos que todos los valores permitidos para \mathbf{k} no exceden el volumen de una celda primitiva de la red recíproca (ver (7)), por lo que las conexiones aludidas solo se darán en situaciones excepcionales, como veremos pronto.

Además, cada vez que en la expresión anterior aparece un coeficiente $c_{\mathbf{k}}$, aparecen todos los $c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, de manera que cada solución propuesta en lugar de ser $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ se escribe

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right); \quad (10)$$

el factor entre paréntesis es la expansión de Fourier de una función con el período impuesto por las ondas planas asociadas con la red recíproca, es decir con la periodicidad de la red de Bravais. Con esto se completa entonces la demostración del teorema de Bloch.

El vector \mathbf{k} introducido en cada solución individual (4) se denomina *momento cristalino del electrón*, y no debe confundirse con su momento *lineal*, ya que de algún modo contiene información acerca de la periodicidad del potencial y los efectos de interferencia en las funciones de onda resultantes. Más adelante se aclarará mejor el significado de \mathbf{k} cuando analicemos estos electrones de Bloch bajo la acción de campos externos.

Un rasgo importante del momento cristalino \mathbf{k} se refleja en la relación (10), que sugiere que la información correspondiente a un \mathbf{k} es equivalente a cualquier otro $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ trasladado a otra celda primitiva en el espacio recíproco. Esto significa que siempre puede escogerse el momento cristalino en la primera zona de Brillouin (PZB), ya que allí está contenida toda la información relacionada con nuestras soluciones.

Una vez que tenemos caracterizado \mathbf{k} , notamos que el número cuántico n señalado en $\psi_{n\mathbf{k}}$ indica que para cada ecuación diferencial de Schrödinger pueden aparecer varias soluciones: la condición de periodicidad para $u_{n\mathbf{k}}$ equivale a plantear un problema restringido a una celda primitiva del espacio directo, es decir un volumen finito, donde las condiciones de contorno típicamente imponen un conjunto de autoenergías discretizadas. Esto también puede verse al explicitar la acción de \hat{H} sobre las ondas de Bloch

$$\hat{H} (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}) = \varepsilon (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}),$$

resulta una ecuación diferencial en la que podemos identificar cierto operador $\hat{H}_{\mathbf{k}}$ dependiente de \mathbf{k} actuando sobre las $u_{n\mathbf{k}}$

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}} = \varepsilon u_{n\mathbf{k}}.$$

Ya que no hay restricciones de antemano sobre \mathbf{k} , lo pensamos como un parámetro que puede variar continuamente: para cada uno de ellos habrá en principio distintas soluciones, identificadas mediante el índice n .

Si bien puede mantenerse \mathbf{k} en la PZB para describir un sistema, suele extenderse el análisis a todo el espacio recíproco, teniendo presente que la información se repetirá al trasladarnos a las diferentes celdas de Wigner-Seitz del espacio k . Esto significa que siempre se cumple

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} \quad \forall \mathbf{G} \text{ de la red recíproca.}$$

Debido a que $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ es periódico en \mathbf{k} y además continuo, para cada n presenta un valor máximo y otro mínimo, de manera que $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ está contenido en esa *banda* de energías; de la Mecánica Cuántica además sabemos que pueden existir brechas (*gaps*) de energía entre bandas contiguas. Esta información constituye lo que se denomina **estructura de bandas** de un sólido, y en breve intentaremos encontrar soluciones aproximadas en algunos casos simples.

Para cada banda n , denotando alternativamente $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}$, puede verse que el electrón tiene una velocidad media (*velocidad de grupo*) dada por

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \mathbf{k}} \right).$$

Es decir, a pesar de las interacciones de los electrones con los átomos de la red, tenidas en cuenta en el potencial periódico, las soluciones estacionarias predicen un movimiento sin que se degrade la velocidad de los paquetes de onda con los que los representamos. Más adelante volveremos sobre estas cuestiones, con la esperanza de que nos inunde esa tranquilidad que anhelamos.

3.1.3. Superficie de Fermi

Como sabemos, en el estado fundamental el principio de exclusión no permite que todos los electrones ocupen el estado individual de mínima energía, sino que se van llenando los estados con energía creciente $\varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon_F$ hasta la energía de Fermi. A diferencia del modelo de electrones libres, las energías $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ no tienen una forma explícita sencilla, y hay que tener la precaución de mantener \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin para no repetir estados en nuestra construcción.

En el estado fundamental del conjunto de electrones pueden darse dos situaciones bien diferentes. Por un lado, se completan algunas bandas de menor energía, y las bandas restantes quedan vacías, con una brecha (*gap*) entre la última banda llena y la siguiente: si a temperatura ambiente T_a la brecha de energías es bastante mayor que la excitación térmica $k_B T_a$ el material es *aislante*, mientras que cuando esta brecha es comparable a $k_B T_a$ se trata de un *semiconductor*⁶. Como el número de estados traslacionales disponibles en cada banda es igual al número de celdas primitivas del cristal (número de \mathbf{k} en la PZB), solo puede existir una brecha de energías cuando el número de electrones aportados por cada celda primitiva es par, ya que la degeneración por espín hace intervenir 2 electrones por cada una —esta condición es necesaria, pero no suficiente.

La otra situación que puede ocurrir es que algunas bandas se llenan parcialmente, de manera que ε_F queda contenida en el medio de una banda (o varias bandas): en este caso el material es un conductor metálico, y la superficie $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$ que limita los estados ocupados de los libres se denomina *superficie de Fermi*. En el caso anterior, la energía de Fermi se hallaba en el medio de una brecha (*gap*), y no era posible una relación similar a la de un conductor: un sólido presenta propiedades metálicas cuando es posible definir una superficie de Fermi.

3.1.4. Densidad de estados

Al estudiar la contribución de los electrones a una propiedad termodinámica Q de un material, debemos considerar el aporte de todos los estados (n, \mathbf{k}) individuales ocupados

$$Q = 2 \sum_{n, \mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) \quad \text{o bien} \quad q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int_{\text{PZB}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k}).$$

La integral debe abarcar una celda primitiva de la red recíproca, por ejemplo la PZB. Típicamente $Q_n(\mathbf{k})$ depende solo de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, de modo que en términos de la densidad de estados $g(\varepsilon)$ análoga a la que habíamos definido en §1.2.1, el cálculo requerido es del tipo

$$q = \int d\varepsilon g(\varepsilon) Q(\varepsilon), \quad \text{donde} \quad g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon),$$

y en particular para la banda n

$$g_n(\varepsilon) = \int_{\text{PZB}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})).$$

Otra forma de construir estas cantidades es imaginando una colección de superficies $S(\varepsilon)$ en el espacio k , cada una con energía ε constante, de manera que realizamos el cambio de variables $\mathbf{k} \rightarrow \varepsilon$, evaluando de este modo

$$g_n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \delta k,$$

donde δk es la proyección ortogonal a $S(\varepsilon)$ de los incrementos en \mathbf{k} necesarios para pasar de $S(\varepsilon)$ a $S(\varepsilon + d\varepsilon)$. Todas estas cantidades pueden relacionarse mediante

$$d\varepsilon = \nabla \varepsilon_n(\mathbf{k}) \cdot \delta \mathbf{k} = |\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})| \delta k,$$

de modo que

$$g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Como $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ es periódica y acotada, $|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|$ puede anularse dentro de una celda primitiva del espacio recíproco, lo que provocaría una divergencia en la expresión anterior: estas *singularidades de van Hove* son integrables en 3D, y suelen ocurrir en puntos de especial interés, por lo que las encontraremos pronto en casos concretos.

⁶Intrínseco, como lo llamaremos más adelante.

3.2. Potencial periódico débil (mezclado con el texto de Dresselhaus)

Si el potencial U se anula, la ecuación de Schrödinger es la de la partícula libre, y las soluciones son ondas planas que solo deben respetar la periodicidad macroscópica de nuestro sistema, y las autoenergías son

$$\varepsilon^o(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Cuando el potencial $U(\mathbf{r}) \neq 0$ no altera demasiado las autoenergías individuales ni las soluciones de ondas planas $\psi_{\mathbf{k}}^o(\mathbf{r}) = (1/\sqrt{V})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (o $|\mathbf{k}\rangle$ en la notación de Dirac), entonces es posible encarar el problema considerando a $U(\mathbf{r})$ como una perturbación independiente del tiempo. En este contexto, estimamos las autoenergías mediante las correcciones

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon^o(\mathbf{k}) + \underbrace{\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} \rangle}_{1^{\text{er}} \text{ orden}} + \sum_{\varepsilon^o(\mathbf{k}') \neq \varepsilon^o(\mathbf{k})} \frac{|\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle|^2}{\varepsilon^o(\mathbf{k}) - \varepsilon^o(\mathbf{k}')}.$$

Es directo verificar que la corrección de primer orden resulta proporcional al coeficiente U_0 , que se anula en virtud de nuestra elección para el cero de las energías⁷. Entonces es necesario tener en cuenta las correcciones de segundo orden, para lo cual expresamos los elementos de matriz como

$$\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}),$$

donde sustituimos $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Como \mathbf{r} recorre todo el volumen V del sólido, puede representarse como un vector \mathbf{r}' dentro de una celda primitiva trasladado hasta \mathbf{r} mediante un vector \mathbf{R}_n ($n = (n_1, n_2, n_3)$ enteros) de la red de Bravais, es decir $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n$. La integral anterior puede entonces realizarse acumulando las integrales correspondientes a cada celda unidad de volumen $v = V/N$, y teniendo presente que el período del potencial es el de la red,

$$\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}=(1,1,1)}^{N_1, N_2, N_3} \int_v d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}'+\mathbf{R}_n)} U(\mathbf{r}'+\mathbf{R}_n) = \frac{1}{V} \left(\sum_{\mathbf{n}=(1,1,1)}^{N_1, N_2, N_3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} \right) \int_v d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}'),$$

En términos de los vectores primitivos $\{\mathbf{a}_\ell\}$ y $\{\mathbf{b}_j\}$ de la red directa y recíproca, respectivamente, expresamos $\mathbf{R}_n = \sum_{\ell=1}^3 n_\ell \mathbf{a}_\ell$ y $\mathbf{q} = \sum_{j=1}^3 \alpha_j \mathbf{b}_j$; en particular, recordemos que se satisface (7), es decir $\alpha_j = m_j/N_j$, con $m_j \in \mathbb{Z}$. Teniendo presente que se cumple $\mathbf{a}_\ell \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{\ell j}$, la suma entre paréntesis puede resolverse exactamente (ejercicio)

$$\sum_{\mathbf{n}=(1,1,1)}^{N_1, N_2, N_3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} = \prod_{j=1}^3 \left[\sum_{n_j=1}^{N_j} (e^{i2\pi \alpha_j})^{n_j} \right] = \prod_{j=1}^3 \left[\frac{1 - e^{i2\pi m_j}}{e^{-i2\pi m_j/N_j} - 1} \right].$$

La última igualdad vale siempre que $e^{i2\pi \alpha_j} = e^{i2\pi m_j/N_j} \neq 1$: en ese caso, la sumatoria se anula (porque m_j es entero), y por lo tanto tampoco hay corrección de segundo orden en las energías. Sin embargo, cuando los $\alpha_j = m_j/N_j$ son enteros todos los términos dentro del corchete aportan con 1 unidad, y el producto de las sumas parciales es $N_1 N_2 N_3 = N$. Esa situación se da cuando $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \alpha_j \mathbf{b}_j$ coincide entonces con un vector \mathbf{G} de la red recíproca. El elemento de matriz que buscábamos resulta

$$\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \frac{N}{V} \int_v d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}, \mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{G}},$$

donde en la última expresión cambiamos el signo de $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$, según la definición (8) de $U_{\mathbf{G}}$. Resumiendo, la teoría de perturbaciones nos permite afirmar que las energías $\varepsilon(\mathbf{k})$ son muy parecidas a las de los electrones libres cuando los estados representados por \mathbf{k} no están conectados con otro \mathbf{k}' mediante un desplazamiento por un vector de la red recíproca —por supuesto, siempre dentro de la primera zona de Brillouin, ya que todos los estados \mathbf{k} se corresponden con cualquier otro $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$, fuera de la PZB. Sin embargo, cuando nos aproximamos al borde de la PZB, el denominador de la expresión anterior se anula, y justamente el momento cristalino se corresponde con el de otro extremo de la celda primitiva del espacio recíproco. Entonces la expresión

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon^o(\mathbf{k}) + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}' \in \text{PZB}} \frac{|U_{\mathbf{G}}|^2}{k^2 - k'^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}-\mathbf{G} \in \text{PZB}} \frac{|U_{\mathbf{G}}|^2}{k^2 - |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2} \quad (11)$$

⁷Aun cuando no se anulara, representaría una corrección constante para todos los niveles, por lo que de cualquier modo resulta irrelevante.

nos indica dos cosas importantes: por un lado, que cuando se cumple la *condición de Laue* $k^2 = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2$, el denominador del último término se anula; por el otro, que cuando eso ocurre las correspondientes autoenergías son idénticas, es decir hay degeneración y debemos retomar los cálculos mediante la teoría de perturbaciones apropiada.

Así, una vez que identificamos los momentos cristalinos de la PZB que son equivalentes (idéntica autoenergía), recordemos que debemos efectuar un cambio de base para diagonalizar la matriz asociada con la perturbación (construida con los elementos $\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} - \mathbf{G} \rangle$) en el subespacio asociado a la degeneración, lo que nos lleva a correcciones a $\varepsilon(\mathbf{k})$ en primer orden *en la nueva base*, que típicamente levantan la degeneración⁸. Por ejemplo, si solo hay un \mathbf{G}_1 que conecta dos estados de la PZB, es decir \mathbf{k}_1 y $\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1$, necesitamos resolver

$$\begin{vmatrix} \varepsilon^o(\mathbf{k}) + \varepsilon^{(1)}(\mathbf{k}) - \varepsilon & \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k} - \mathbf{G}_1 \rangle \\ \langle \mathbf{k} - \mathbf{G}_1 | U | \mathbf{k} \rangle & \varepsilon^o(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1) + \varepsilon^{(1)}(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (12)$$

Aquí debe tenerse en cuenta que las correcciones de primer orden $\varepsilon^{(1)}$ en la base $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ se anulan, y que en realidad, para $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$, $\varepsilon^o(\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1) = \varepsilon^o(\mathbf{k}_1)$. Todo esto puede verse también volviendo a la ec. (9)

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} = 0,$$

y considerando en el ejemplo previo un único estado con $\mathbf{G} = +\mathbf{G}_1$ conectado con el $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ de interés (un solo sumando), vinculado con otra ecuación que involucra a $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1$ con un único término $\mathbf{G} = -\mathbf{G}_1$ en la sumatoria: tendrá solución no trivial el sistema de ecuaciones resultante para $c_{\mathbf{k}_1}$ y $c_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1}$

$$\begin{cases} \left(\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}_1} + U_{\mathbf{G}_1} c_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1} = 0 \\ U_{-\mathbf{G}_1} c_{\mathbf{k}_1} + \left(\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1|^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1} = 0 \end{cases} \quad (13)$$

cundo se cumpla la condición (12) anterior, teniendo en cuenta que (ejercicio) $\langle \mathbf{k} - \mathbf{G}_1 | U | \mathbf{k} \rangle = U_{-\mathbf{G}_1} = (U_{\mathbf{G}_1})^*$.

Resolviendo entonces el determinante (12) obtenemos

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon^o(\mathbf{k})) (\varepsilon - \varepsilon^o(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1)) &= |U_{\mathbf{G}_1}|^2 \\ \Rightarrow \varepsilon &= \frac{\varepsilon^o(\mathbf{k}) + \varepsilon^o(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1)}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\varepsilon^o(\mathbf{k}) - \varepsilon^o(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1)}{2} \right]^2 + |U_{\mathbf{G}_1}|^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

En particular, cuando se cumple la condición de Laue mencionada arriba, es decir cuando el vector \mathbf{k} alcanza exactamente el plano de Bragg,

$$\varepsilon(\mathbf{k}_1) = \varepsilon^o(\mathbf{k}_1) \pm |U_{\mathbf{G}_1}|,$$

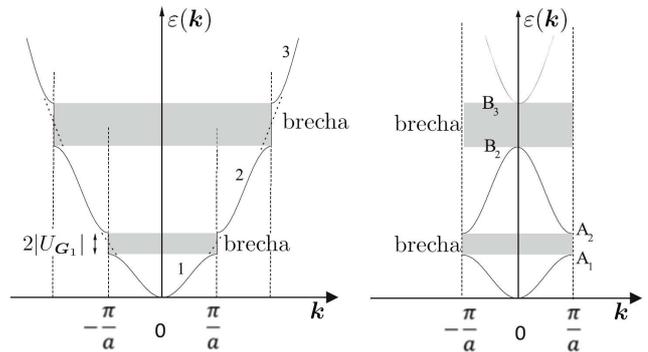
con lo cual las energías que para la partícula libre con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ valían $\hbar^2 k_1^2 / (2m)$, ahora pasan a separarse $2|U_{\mathbf{G}_1}|$. Además, de la (14) vemos que

$$\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k} = \mathbf{k}_1} = \frac{\hbar^2}{m} \left(\mathbf{k}_1 - \frac{\mathbf{G}_1}{2} \right),$$

es decir, $\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon$ es paralelo al plano de Bragg: las superficies de ε constante son perpendiculares al plano de Bragg. Para estos casos, si volvemos a la (13) en la situación de $U_{\mathbf{G}_1}$ real ($U(\mathbf{r})$ par), concluimos que $c_{\mathbf{k}_1} = \pm \text{sgn}(U_{\mathbf{G}_1}) c_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_1}$. Entonces, cuando $U_{\mathbf{G}_1} > 0$

$$\begin{cases} |\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \cos^2 \left(\frac{\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{r}}{2} \right), & \varepsilon = \varepsilon^o(\mathbf{k}_1) + |U_{\mathbf{G}_1}| \\ |\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \text{sen}^2 \left(\frac{\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{r}}{2} \right), & \varepsilon = \varepsilon^o(\mathbf{k}_1) - |U_{\mathbf{G}_1}|, \end{cases}$$

mientras que cuando $U_{\mathbf{G}_1} < 0$



⁸Para un repaso muy veloz, puede consultarse <http://quechua.fis.uncor.edu/cuantica2/clases-mc2.pdf>, §4

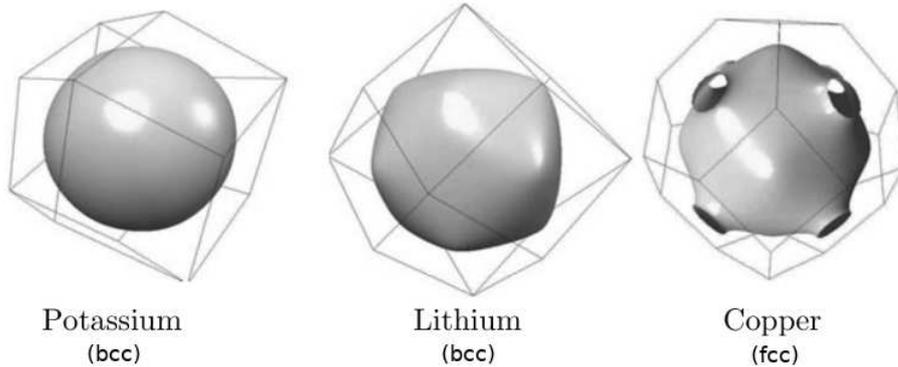
$$\begin{cases} |\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{r}}{2}\right), & \varepsilon = \varepsilon^o(\mathbf{k}_1) + |U_{\mathbf{G}_1}| \\ |\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{r}}{2}\right), & \varepsilon = \varepsilon^o(\mathbf{k}_1) - |U_{\mathbf{G}_1}|. \end{cases}$$

La obtención de estas estructuras para un problema unidimensional de parámetro a es bastante sencilla, como ocurre con el potencial $U(x) = -V_o \cos(2\pi x/a)$ (ejercicio), que puede extenderse fácilmente a una sumatoria de términos similares, siempre respetando la periodicidad de la red (con múltiplos de $2\pi/a$).

Para estructuras en 2 o 3 dimensiones, el problema se complica principalmente al momento de encontrar en qué casos se dan las degeneraciones: el desafío es hallar los \mathbf{G} que intervienen en la sumatoria del miembro de la izquierda de (11), ya que el resto del desarrollo es similar al presentado para el caso en que contribuye un único término. Lo habitual es proveer la descripción a lo largo de una curva definida entre puntos de alta simetría del sistema: en cada tramo se da una parametrización y se traza una curva como en un sistema unidimensional.

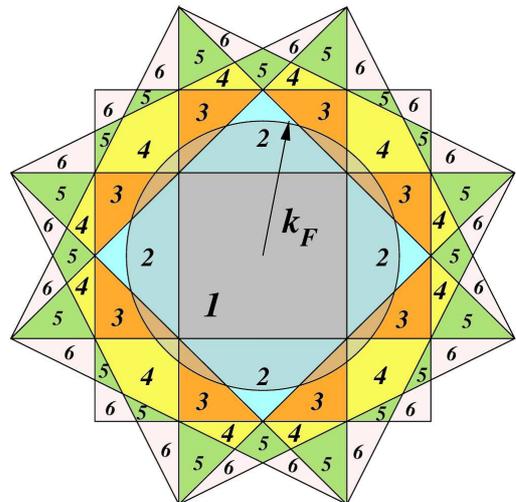
3.2.1. Construcción de las superficies de Fermi - Zonas de Brillouin

Como dijimos arriba, un potencial periódico débil distorsiona la esfera de Fermi, cuando las características del sistema impone que esta se intersecte con los planos de Bragg. Lejos de estos planos la esfera no se modifica, pero cuando se cumple la condición de Laue y analizamos estados \mathbf{k} donde ocurre degeneración, la distorsión no se da repentinamente, sino que empieza a hacerse notoria en las proximidades de estos planos. Como mencionamos más arriba, las brechas de energía se dan de manera que en esos puntos $\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon$ es paralelo al plano de Bragg. Obviamente, las superficies de Fermi de un metal se obtienen una vez que se ha calculado correctamente la estructura de bandas para un determinado modelo. En la figura siguiente (tomada del texto de Simon) se ejemplifican algunos casos para estructuras BCC (potasio y litio) y FCC (cobre).



Está claro que para realizar la construcción descrita es necesario ubicar adecuadamente los planos de Bragg. Para ello conviene recordar que estos siempre bisectan a los vectores de la red recíproca, por lo que es posible dar como definición alternativa para la *primera* zona de Brillouin al conjunto de todos los \mathbf{k} que pueden alcanzarse sin cruzar ningún plano de Bragg. Del mismo modo, la *segunda* zona de Brillouin es el conjunto de todos los puntos del espacio k a los que puede llegarse atravesando solo *un* plano de Bragg. En general se define la *n*-ésima zona de Brillouin como el conjunto de puntos que pueden alcanzarse desde el origen habiendo cruzado exactamente $(n - 1)$ planos de Bragg.

(imagen tomada del texto de Kaxiras)



4. Combinación Lineal de Orbitales Atómicos: *tight-binding* (enlace fuerte) (basado en el texto de Kaxiras)

En ciertos casos la aproximación de potencial periódico débil no resulta adecuada: los átomos casi pueden aproximarse como aislados, aunque el solapamiento de algunos orbitales electrónicos de átomos vecinos es importante. Entonces es conveniente utilizar funciones de onda asociadas con esos átomos, es decir, considerar electrones fuertemente ligados a ellos, en lugar de procurar una aproximación a partir de las ondas planas que identifican a las partículas libres. El método de “enlace fuerte” (*tight-binding*) consiste precisamente en representar los estados de los electrones construyendo funciones de onda a partir de la *combinación lineal de orbitales atómicos* (LCAO: *linear combination of atomic orbitals*). Obviamente este método no puede ser adecuado para metales, donde los electrones de valencia se comparten a lo largo de toda la red cristalina: justamente su utilidad se pone de manifiesto en la descripción de aislantes y metales de transición con capas d parcialmente llenas.

Utilizamos la notación originada en las soluciones atómicas asociadas a un potencial central, de manera que los números cuánticos $\lambda = (n, \ell, m)$ se corresponden con las autofunciones individuales $\phi_\lambda(\mathbf{r})$ que obteníamos en Mecánica Cuántica. Con esos orbitales, centrados en cada sitio \mathbf{R}' de la red, construimos una base $\{\chi_{\mathbf{k},\lambda}\}$ para los electrones del cristal

$$\chi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') . \quad (15)$$

Estos elementos son autofunciones del hamiltoniano \hat{H}_o de átomo aislado (porque las $\phi_\lambda(\mathbf{r})$ lo son), y además satisfacen el teorema de Bloch, es decir se cumple (ejercicio)

$$\chi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) .$$

Con esta base, las autofunciones individuales para los electrones pueden escribirse como combinación lineal de aquellos orbitales λ que intervienen

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\mathbf{k}\lambda}^{(n)} \chi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) ,$$

que deben satisfacer la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\hat{H} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\hat{H}_o + W) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \sum_{\lambda} \left[\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \right] c_{\mathbf{k}\lambda}^{(n)} = 0 . \quad (16)$$

Aquí solo interviene un único \mathbf{k} porque elegimos nuestra base de modo que

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle \simeq \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') ,$$

donde \mathbf{k} y \mathbf{k}' pertenecen a la PZB.

La relación (16) es en realidad nuestra ecuación de autovalores, donde

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')} \langle \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') | \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \rangle \quad \text{definiendo } \mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}'' \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \end{aligned}$$

involucra los “elementos de matriz de solapamiento” $\langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle$. Del mismo modo (ejercicio)

$$\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle$$

contiene los elementos de matriz de \hat{H} entre diferentes estados. Una aproximación importante de este modelo es que los estados intervinientes están *bastante localizados*, es decir

$$\langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \delta_{\mu,\lambda} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}} ,$$

de manera que los elementos de matriz de solapamiento se anulan excepto cuando analizamos estados del mismo átomo ($\mathbf{R} = \mathbf{0}$) y con el mismo orbital ($\mu = \lambda$). Esto implica (ejercicio)

$$\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \delta_{\mu,\lambda} . \quad (17)$$

Con similar criterio, los elementos de matriz $\langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle$ resultarán no nulos solamente cuando se consideran solapamientos en el mismo átomo ($\mathbf{R}=\mathbf{0}$), o bien para *primeros vecinos* separados por vectores \mathbf{d}_{pv}

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle &= \langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \hat{H}_o | \phi_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | W | \phi_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle \\ &= \varepsilon_\lambda \delta_{\mu,\lambda} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}} + \sum_{pv} V_{\lambda\mu} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{d}_{pv}} . \end{aligned}$$

Los coeficientes $V_{\lambda\mu}$ se denominan elementos de matriz de “*hopping*” (salto), y pueden involucrar diferentes orbitales. Estas relaciones permiten condensar las expresiones anteriores como

$$\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \varepsilon_\lambda \delta_{\mu,\lambda} + \sum_{pv} V_{\lambda\mu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_{pv}} . \quad (18)$$

Resumiendo, es necesario construir todos estos elementos de matriz para resolver la ecuación secular (16), y con ella encontrar la estructura de bandas determinada por las relaciones $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Una forma alternativa de ver el problema es pensar que el hamiltoniano \hat{H}_o asociado al átomo aislado localizado en algún sitio de la red, para el cual conocemos las soluciones ϕ_λ , es perturbado por el potencial $W(\mathbf{r})$ asociado con el resto de la red. Considerando entonces $\hat{H} = \hat{H}_o + W(\mathbf{r})$, el método perturbativo nos permite estimar las correcciones a primer orden

$$\sum_\lambda \left[\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | W(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle - (\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_\mu) \langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \right] c_{\mathbf{k}\lambda}^{(n)} = 0 .$$

Esta relación permite evidenciar que los autovalores $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ proveen los corrimientos desde las autoenergías originales ε_μ para el átomo aislado, debido al efecto del potencial $W(\mathbf{r})$ asociado al resto del cristal; por este motivo, a los factores $\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | W(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$ se denominan “*integrales de campo cristalino*”, en contraposición al efecto de los orbitales compartidos, a los que se atribuye un *campo ligante*.

4.1. Ejemplo: cadena monoatómica con orbitales s o p

Para facilitar la comprensión del método, analizamos el caso de una cadena monoatómica unidimensional con parámetro a , en la que solo intervienen orbitales s o p : todos estos átomos tienen asociado un orbital s , o todos tienen un orbital p , es decir en las sumatorias anteriores interviene solamente $\lambda=s$ o solamente $\lambda=p$. En este caso hay una única coordenada x , asociada a una única componente k en el espacio recíproco, por lo que, escribiendo los vectores de la red como $\mathbf{R}' = ma \hat{x}$, los elementos de la base (15) se escriben

$$\chi_{k,\lambda}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{ikma} \phi_\lambda(x - ma) .$$

En este caso

$$\langle \phi_\lambda(x) | \phi_\lambda(x - ma) \rangle = \delta_{m,0} ,$$

y además

$$\langle \phi_\lambda(x) | \hat{H} | \phi_\lambda(x - ma) \rangle = \varepsilon_\lambda \delta_{m,0} \quad (\text{mismo átomo})$$

$$\langle \phi_\lambda(x) | \hat{H} | \phi_\lambda(x - ma) \rangle = \gamma_\lambda \delta_{m,\pm 1} , \quad (\text{primeros vecinos})$$

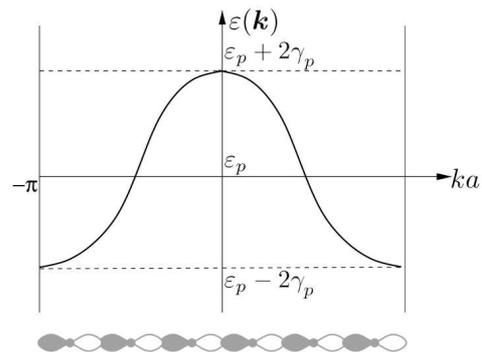
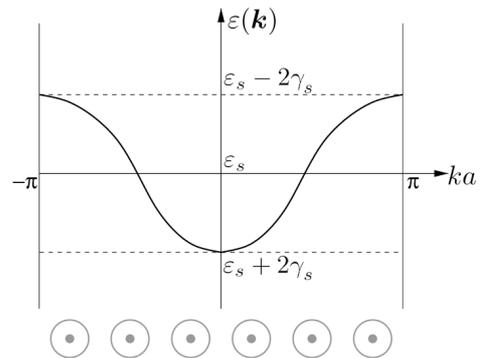
donde γ_λ representa los coeficientes de *hopping*. Como aquí interviene siempre un único orbital λ , $\psi_{nk}(x) = c_k \chi_{k,\lambda}(x)$ contiene un único sumando, al igual que la ecuación de autovalores (16), cuya resolución resulta muy sencilla (ejercicio):

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_\lambda + 2\gamma_\lambda \cos(ka) \quad (c_k = 1) .$$

En virtud de que los orbitales s tienen simetría esférica, los coeficientes de *hopping* correspondientes

$$\gamma_s = \int dx \phi_s^*(x) W(x) \phi_s(x - a) ,$$

son siempre negativos (ejercicio), ya que las ϕ_s son



autofunciones asociadas a estados ligados, de manera que la relación anterior anterior corresponde al gráfico superior. Por el contrario, los orbitales p son impares, con lo cual la región abarcada por $\phi_p > 0$ se torna negativa al multiplicar por W , de modo que la integral para γ_p resulta positiva (ejercicio). El gráfico para $\varepsilon(k)$ entonces es como el de la figura inferior. Vale la pena comparar cualitativamente estas curvas con las correspondientes a las de un potencial periódico débil.

La generalización a 2D es directa, y constituye un ejemplo simple en la descripción de una red cuadrada. Queda como ejercicio mostrar que en este caso (solo $\lambda=s$ o solo $\lambda=p$) la relación de dispersión resulta

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_\lambda + 2\gamma_\lambda [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

(por supuesto, el mismo razonamiento lleva a la generalización en 3D).

Las expresiones obtenidas para las relaciones de dispersión en d dimensiones permiten expresar el rango de valores de ε abarcado por cada banda —el “ancho de banda”— como (ejercicio)

$$w = 4d\gamma_\lambda .$$

4.2. Ejemplo: red cuadrada con orbitales s y p

En esta red bidimensional monoatómica de parámetro a , a cada sitio pueden asociarse 4 orbitales: s , p_x , p_y y p_z . Como mostramos en la (17), los elementos de matriz de solapamiento resultan $\langle \chi_{\mathbf{k}\mu} | \chi_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \delta_{\lambda,\mu}$ mientras que los elementos $\langle \phi_\mu(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle$ son distintos de cero solo para $\mathbf{R} = \pm a\hat{x}$, $\pm a\hat{y}$ o $\mathbf{0}$. Las diferentes combinaciones ϕ_μ , ϕ_λ son

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r}) \rangle \\ \varepsilon_p &= \langle \phi_{p_x}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_x}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi_{p_y}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_y}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_z}(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad \left(\langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_\alpha}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (\alpha = x, y, z), \quad \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_\alpha}(\mathbf{r} \pm a\hat{x}) \rangle = 0 \quad (\alpha = y, z) \right. \\ &\quad \left. \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_\alpha}(\mathbf{r} \pm a\hat{y}) \rangle = 0 \quad (\alpha = x, z) \right) \\ V_{ss} &= \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r} \pm a\hat{y}) \rangle \\ V_{sp} &= \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_x}(\mathbf{r} - a\hat{x}) \rangle = -\langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_x}(\mathbf{r} + a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_y}(\mathbf{r} - a\hat{y}) \rangle = -\langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_y}(\mathbf{r} + a\hat{y}) \rangle \\ V_{pp\sigma} &= \langle \phi_{p_x}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_x}(\mathbf{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_y}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_y}(\mathbf{r} \pm a\hat{y}) \rangle \\ V_{pp\pi} &= \langle \phi_{p_x}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_x}(\mathbf{r} \pm a\hat{y}) \rangle = \langle \phi_{p_y}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_y}(\mathbf{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_z}(\mathbf{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_z}(\mathbf{r} \pm a\hat{y}) \rangle \\ &\quad \left(\langle \phi_{p_\alpha}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_\beta}(\mathbf{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_\alpha}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_\beta}(\mathbf{r} \pm a\hat{y}) \rangle = \langle \phi_{p_\alpha}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{p_\beta}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (\alpha, \beta = x, y, z; \alpha \neq \beta) \right) \end{aligned}$$

Como en las discusiones anteriores, el hecho de que los orbitales s sean isotrópicos y que los p sean impares permite concluir que varios de los elementos de matriz anteriores se anulan, mientras que muchos otros resultan idénticos. Con todos estos coeficientes podemos evaluar

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r}) \rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot a\hat{x}} \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r} - a\hat{x}) \rangle + e^{-i\mathbf{k}\cdot a\hat{x}} \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r} + a\hat{x}) \rangle + \\ &\quad + e^{i\mathbf{k}\cdot a\hat{y}} \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r} - a\hat{y}) \rangle + e^{-i\mathbf{k}\cdot a\hat{y}} \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_s(\mathbf{r} + a\hat{y}) \rangle \\ &= \varepsilon_s + 2V_{ss} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] , \end{aligned}$$

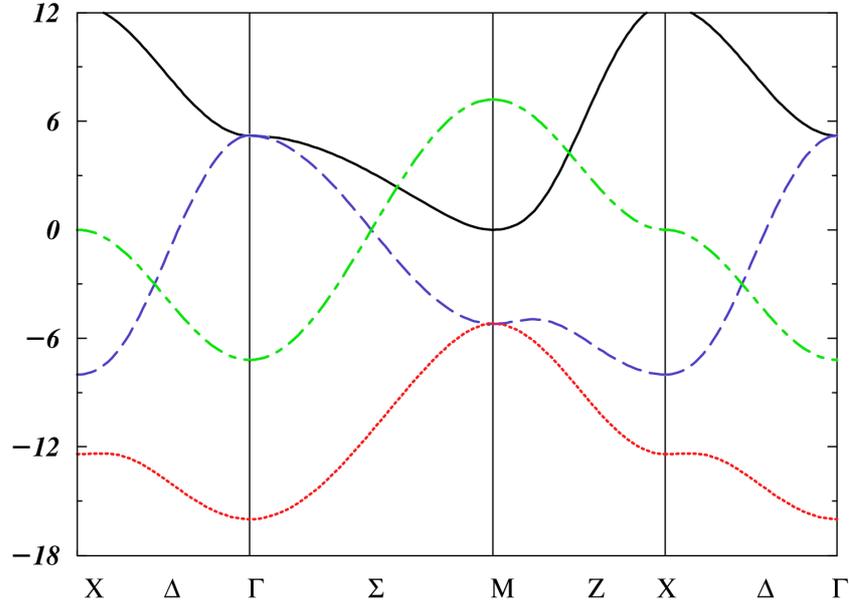
y también

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}p_x}(\mathbf{r}) \rangle &= 2iV_{sp} \text{sen}(k_x a) , \quad \langle \chi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}p_y}(\mathbf{r}) \rangle = 2iV_{sp} \text{sen}(k_y a) , \\ \langle \chi_{\mathbf{k}p_z}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}p_z}(\mathbf{r}) \rangle &= \varepsilon_p + 2V_{pp\pi} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] , \\ \langle \chi_{\mathbf{k}p_x}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}p_x}(\mathbf{r}) \rangle &= \varepsilon_p + 2V_{pp\sigma} \cos(k_x a) + 2V_{pp\pi} \cos(k_y a) , \\ \langle \chi_{\mathbf{k}p_y}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}p_y}(\mathbf{r}) \rangle &= \varepsilon_p + 2V_{pp\pi} \cos(k_x a) + 2V_{pp\sigma} \cos(k_y a) . \end{aligned}$$

Con estos elementos escribimos las expresiones correspondientes y podemos resolver (numéricamente) el sistema de ecuaciones para cada \mathbf{k} . A diferencia de los casos unidimensionales, en estos problemas se analiza el comportamiento de la relación de dispersión en puntos de la red recíproca con *alta simetría*; para ello se construyen recorridos entre

$$\Gamma = (k_x, k_y) = (0, 0) , \quad W \text{ ó } M = (\pi/a, \pi/a) , \quad X = (\pi/a, 0) ,$$

parametrizando: $\Delta(t) = (1-t)(\pi/a, 0)$ en el tramo $X-\Gamma$; $\Sigma(t) = t(\pi/a, \pi/a)$ entre Γ y M ; y de M a X , $Z(t) = (\pi/a, (1-t)\pi/a)$, con $0 \leq t \leq 1$ en todos los casos. En la gráfica siguiente (tomada del texto de Kaxiras) se muestran las curvas correspondientes a las relaciones de dispersión asociadas con este sistema cuando se fijan los parámetros en $\varepsilon_s = -8,0$ eV, $V_{ss} = -2,0$ eV, $V_{sp} = -2,1$ eV, $V_{pp\sigma} = +4,4$ eV, $V_{pp\pi} = -1,8$ eV y $\varepsilon_p = 0$ eV. Claramente se ve que no siempre están separadas las bandas cuando \mathbf{k} alcanza un plano de Bragg (¿dónde están en este caso?).



4.3. Funciones de Wannier

No siempre es posible una descripción adecuada mediante la combinación lineal de orbitales atómicos (*tight binding*), ni tampoco es adecuada la hipótesis de potencial periódico débil. En tales casos pueden utilizarse expansiones similares a las planteadas en el modelo de *tight binding*

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}},$$

es decir, un desarrollo que tiene en cuenta la periodicidad de $\psi_{n\mathbf{k}}$ como función de la variable \mathbf{k} al trasladarla en un vector \mathbf{G} cualquiera de la red recíproca, ya que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$. Como siempre, los coeficientes de cada una de estas componentes se determinan aprovechando la ortogonalidad de estas ondas en la PZB

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{v_{\text{ZB}}} \int_{\text{PZB}} d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}.$$

Puede verse que es necesario que la dependencia de estos coeficientes con \mathbf{R} y \mathbf{r} sea de la forma $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, para que efectivamente se cumpla (ejercicio) el teorema de Bloch

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Se deja también como ejercicio mostrar que las *funciones de Wannier* f_n resultan ortogonales si están centradas en distintos sitios de red o corresponden a diferentes bandas, es decir

$$\int d^3r f_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) f_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \propto \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'},$$

de manera que conforman una base alternativa para encontrar los niveles electrónicos en un sólido cristalino.

Entre las muchas aplicaciones de las funciones de Wannier se encuentran intentos para describir propiedades de transporte, influencia de impurezas en los niveles electrónicos, y diversos fenómenos magnéticos en sólidos. Estos temas se discutirán en las secciones siguientes, aunque no profundizaremos en los cálculos basados en estas funciones.

Alternativamente a este método se han propuesto diferentes aproximaciones para describir la estructura electrónica en distintas situaciones, como las llamadas “funciones de onda de valencia”, el “método celular”, el modelo de “ondas planas aumentadas”, el de “ondas planas ortogonalizadas”, etc.

5. Dinámica de electrones: aproximación semiclásica (basado en el texto de Ashcroft)

La construcción que fuimos desarrollando permite describir el estado de un electrón en un sólido cristalino mediante una función de onda que respete el teorema de Bloch (4). A diferencia de la descripción mediante ondas planas de la que habíamos partido, utilizamos las correspondientes ondas de Bloch

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{con} \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

El objetivo de la aproximación semiclásica es retomar las descripciones originalmente propuestas en los modelos de Drude-Sommerfeld, pero considerando valores medios más realistas provistos mediante estas ondas de Bloch, las cuales involucran elementos representativos de la naturaleza cuántica de los fenómenos descriptos, así como de la periodicidad de la red cristalina analizada.

Anteriormente sugerimos que la velocidad media de los *electrones de Bloch* con vector de onda \mathbf{k} está dada por

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (19)$$

Para demostrarlo, es necesario recordar que las ondas de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ son autofunciones del hamiltoniano individual, es decir

$$\hat{H} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Como $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$,

$$\nabla^2 \psi_{n\mathbf{k}} = \nabla \cdot [\nabla (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}})] = \nabla \cdot [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (i\mathbf{k} + \nabla) u_{n\mathbf{k}}] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (i\mathbf{k} + \nabla)^2 u_{n\mathbf{k}},$$

con lo cual la ecuación de Schrödinger resulta

$$\hat{H} \psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2 (i\mathbf{k} + \nabla)^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Según mostramos en §3.1.2, esto equivale a

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}, \quad \text{con} \quad \hat{H}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}),$$

es decir, las $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ también son los autovalores del operador $\hat{H}_{\mathbf{k}}$, cuyas autofunciones son las $u_{n\mathbf{k}}$. Este resultado es particularmente útil, ya que permite considerar pequeñas modificaciones a un valor de \mathbf{k} , cuyo efecto en las autoenergías puede escribirse como

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n \cdot \mathbf{q} + \frac{1}{2} \sum_{j,\ell} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_j \partial k_\ell} q_j q_\ell + \mathcal{O}(q^3). \quad (20)$$

En virtud de que $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ debe ser autovalor de

$$\hat{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + U(\mathbf{r}) = \hat{H}_{\mathbf{k}} + \left[\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q} \cdot (-i\nabla + \mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right],$$

las modificaciones a $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ pueden considerarse como resultado de la perturbación entre corchetes. Para \mathbf{q} pequeños tenemos en cuenta solo los términos hasta el primer orden, de modo que la perturbación será

$$\Delta \hat{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \approx \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q} \cdot (-i\nabla + \mathbf{k}),$$

cuyo efecto puede estimarse mediante teoría de perturbaciones a primer orden, utilizando las autofunciones $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ correspondientes a $\hat{H}_{\mathbf{k}}$

$$\Delta\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \left\langle u_{n\mathbf{k}} \left| \Delta\hat{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right| u_{n\mathbf{k}} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{m} \left[\int_v d^3r u_{n\mathbf{k}}^* (-i\nabla + \mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}} \right] \cdot \mathbf{q}.$$

Comparando con la (20), identificamos

$$\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{m} \int_v d^3r u_{n\mathbf{k}}^* (-i\nabla + \mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int_v d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^* (-i\nabla) \psi_{n\mathbf{k}}.$$

La última igualdad se cumple ya que, como vimos, $-i\nabla (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (-i\nabla + \mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}$. La relación obtenida es sumamente importante, ya que $(-i\hbar\nabla)/m$ es el operador velocidad, de manera que la integral en el miembro de la derecha involucra su valor de expectación $\langle v \rangle$ en el autoestado $\psi_{n\mathbf{k}}$. De este modo queda demostrada la asociación (19) para la velocidad media correspondiente a cada estado \mathbf{k} de la banda n . Es interesante destacar que el principio de correspondencia nos lleva naturalmente a realizar esta asociación, que también podría plantearse en el contexto del teorema de Ehrenfest, teniendo en cuenta que la velocidad de grupo refleja el movimiento conjunto del paquete de ondas asociado al electrón.

Cada solución estacionaria $\psi_{n\mathbf{k}}$ tiene asociada entonces una velocidad media $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ constante; como ya señalamos, esta se mantendría en ese valor indefinidamente. No puede argumentarse que las colisiones con los núcleos degrada ese estado, pues dichas interacciones ya han sido incluidas en el potencial periódico efectivo $U(\mathbf{r})$. En realidad el resultado de electrones que se propagan sin atenuación se corresponde con el modelo de cristal perfecto, donde las interferencias constructivas dan como consecuencia una onda estacionaria para describir el estado del electrón. Nuestra intuición siempre nos lleva a pensar en sucesivas dispersiones, las cuales efectivamente ocurren en un cristal real y como consecuencia implican que los metales siempre ofrecen cierta resistencia eléctrica. Esto tiene lugar porque en los cristales reales existen imperfecciones como iones faltantes en algunos sitios (vacancias), impurezas (sustituciones), dislocaciones, etc., además de vibraciones térmicas que alteran la rigidez que supone la periodicidad de una red de Bravais.

Más adelante tendremos en cuenta las dispersiones mencionadas y su influencia en los fenómenos de transporte. Ahora nos abocaremos a describir adecuadamente los tramos entre esas colisiones, valiéndonos del modelo semiclásico, que se basa en la expresión previa para las velocidades medias, y su evolución como respuesta a los diferentes campos externos aplicados. Este modelo trata los campos externos desde un enfoque clásico, mientras que el efecto del potencial se analiza a través de una descripción cuántica, que se refleja en la estructura de bandas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

Para desarrollarlo, asociamos a cada electrón una posición \mathbf{r} , un vector de onda \mathbf{k} y un índice n correspondiente a una dada banda, y nos basamos en las siguientes hipótesis:

- el índice n es una constante de movimiento: las transiciones entre bandas no están permitidas en este modelo;
- la evolución del vector posición está dada por las ecuaciones de movimiento

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}; \quad \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right]; \quad (21)$$

- los electrones deben respetar el principio de exclusión, por lo que *en cada banda* es imposible que compartan un estado con determinados \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin y coordenada de espín.

Implicancias y alcance del modelo

Varias características de esta aproximación se inferen directamente, antes de encarar algún ejemplo concreto. Por ejemplo, el hecho de que los campos externos no provoquen transiciones entre bandas tiene como consecuencia notable que los números de electrones en cada banda se mantienen fijos. Las propiedades del material en cuanto a los fenómenos de transporte estarán regidas por las poblaciones de cada banda: aquí se pondrá en evidencia la relevancia de las expresiones que puedan obtenerse para la determinación de la estructura de bandas, como las descritas en capítulos anteriores.

La movilidad de los electrones en las bandas varía, porque están regidas por diferentes relaciones de dispersión $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Está claro que en el análisis correspondiente a una determinada temperatura T (en general próxima a la temperatura ambiente), descartaremos aquellas bandas para las cuales todas sus energías excedan la energía

de Fermi ε_F en varias veces $k_B T$, ya que estarán completamente desocupadas. Pronto veremos que tampoco es necesario considerar aquellos estados cuyas energías sean bastante menores que ε_F , con lo cual se restringe mucho el número de portadores de carga que deben ser tenidos en cuenta en nuestra descripción.

Es importante señalar que cuando $U(\mathbf{r})$ se hace demasiado pequeño, el modelo semiclásico no puede utilizarse: cualquier campo eléctrico \mathbf{E} constante aplicado haría crecer \mathbf{k} indefinidamente, aunque como no pueden provocarse transiciones entre bandas, el electrón no puede superar la energía máxima de la banda donde se encuentra. Esto significa que el potencial debe tener una intensidad mínima —en comparación con el potencial aplicado (que da lugar a \mathbf{E})— para que pueda emplearse este modelo; las condiciones que deben satisfacer entonces los campos externos en relación con la red cristalina se resumen como

$$\rightarrow eEa \ll \frac{[\varepsilon_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\varepsilon_F} \quad \rightarrow \quad \hbar\omega_c = \frac{e\hbar H}{mc} \ll \frac{[\varepsilon_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\varepsilon_F}$$

($\omega_c = eH/(mc)$ es la frecuencia ciclotrónica). Aquí a está relacionada con las constantes de la red, y $\varepsilon_{\text{gap}}(\mathbf{k})$ es la diferencia entre las energías $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ en dos bandas diferentes con el mismo valor de \mathbf{k} . La primera de estas restricciones siempre se cumple en los metales, aunque en aislantes (y algunos semiconductores) esta condición puede fallar, y campos eléctricos muy intensos pueden inducir una “ruptura eléctrica” (*chisporroteo*) provocando una transición interbandas. También debe prestarse atención al caso de campos magnéticos muy intensos, que pueden hacer que no se cumpla la segunda de las restricciones anteriores.

A estas limitaciones deben agregarse dos condiciones extras; una relacionada con la frecuencia ω de los campos electromagnéticos aplicados

$$\hbar\omega \ll \varepsilon_{\text{gap}}$$

para evitar la posibilidad de inducir transiciones interbandas mediadas por un único fotón; y también debe cumplirse que la longitud de onda de los campos aplicados sea suficientemente grande

$$\lambda \gg a ,$$

de manera que los paquetes de onda de los electrones sean adecuadamente descriptos.

Bandas llenas no conducen

Notando que para cualquier función periódica en el espacio k , $f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = f(\mathbf{k})$, donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca, se cumple

$$I_f(\mathbf{G}) = \int_{\text{PZB}} d^3k f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \int_{\text{PZB}} d^3k f(\mathbf{k}) ,$$

es decir, I_f resulta independiente de \mathbf{G} ⁹, podemos escribir

$$\frac{dI_f}{d\mathbf{G}} = 0 = \int_{\text{PZB}} d^3k \frac{d}{d\mathbf{G}} f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \int_{\text{PZB}} d^3k \frac{d}{d\mathbf{k}} f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) .$$

En particular, tomando $\mathbf{G} = 0$,

$$\int_{\text{PZB}} d^3k \frac{d}{d\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = 0 .$$

Para describir la conducción a partir del desplazamiento de los electrones, debemos computar la densidad de corriente

$$\mathbf{j} = (-e) \int_{\text{PZB}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} ,$$

mientras que para el transporte de energía tenemos

$$\mathbf{j}_\varepsilon = \int_{\text{PZB}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{2} \int_{\text{PZB}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} [\varepsilon_n(\mathbf{k})]^2 .$$

Tanto ε_n como ε_n^2 son funciones periódicas, con el período de la red recíproca, de modo que aplicando el resultado anterior, vemos que en una banda completa (donde barremos todos los estados \mathbf{k} ocupados) se cumple

$$\mathbf{j} = 0 \quad \text{y} \quad \mathbf{j}_\varepsilon = 0 \quad (\text{banda llena}) .$$

⁹En realidad la relación anterior vale para cualquier \mathbf{G} del espacio recíproco, ya que siempre puede trasladarse a la PZB mediante un vector de la red recíproca.

Esto nos permite afirmar que las bandas que están completas no contribuyen a los fenómenos de transporte. Dicho de otro modo, la conducción de un material se debe solamente a las bandas parcialmente llenas: justamente eso es lo que proponían los modelos de Drude-Sommerfeld, ya que solo se consideraban los electrones “de valencia” aportados por los átomos a la banda de conducción. Por otro lado, cuando un sólido tiene todas las bandas completas, no tiene portadores disponibles para la conducción, y resulta aislante eléctrico y térmico (en lo relativo al transporte *debido a los electrones*).

Vale la pena recordar que como el número de estados disponibles en cada banda es dos veces el número de sitios de la red cristalina, para que un sólido cristalino sea aislante debe aportar un número par de electrones por celda primitiva —así cierto número de bandas se llenaría por completo. Sin embargo, hay muchos materiales que aportan un número par de electrones por celda, pero por el solapamiento entre sus bandas de energía, tienen bandas parcialmente llenas y por lo tanto resultan conductores.

5.1. Movimiento en un campo eléctrico constante (corriente continua)

En el caso en que las fuerzas aplicadas se deben a un campo eléctrico, la ecuación de movimiento (21) tiene como solución

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}_o - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t \quad (\mathbf{k}_o \equiv \mathbf{k}(0)) .$$

Aquí se pone nuevamente en evidencia el hecho de que una banda llena no aporta a la conducción, ya que la magnitud de la evolución de todos los vectores \mathbf{k} es siempre la misma: los momentos cristalinos forzados a salir por una cara de la PZB “entran” por la cara opuesta ocupando los estados que simultáneamente se fueron liberando a la misma velocidad.

La corriente inducida no necesariamente será proporcional a \mathbf{k} , porque, como ya mencionamos, el momento cristalino no solo refleja la acción de las fuerzas externas, sino también la estructura del potencial periódico de la red. Pero sí sabemos que la corriente debe ser proporcional a la velocidad media $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, que evolucionará con t a través de la evolución de $\mathbf{k}(t)$:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}(t)) = \mathbf{v}\left(\mathbf{k}_o - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t\right) .$$

Aquí encontramos un resultado que fácilmente nos lleva al paroxismo: \mathbf{v} es periódica con \mathbf{k} (y acotada), y como \mathbf{k} varía linealmente con t , si \mathbf{E} es paralelo a algún vector de la red recíproca, la corriente inducida por el campo será oscilatoria. Podemos ejemplificar estas “oscilaciones de Bloch” en el caso que resolvimos mediante *tight-binding* en una dimensión para orbitales $\lambda = p$ o s

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_\lambda + 2\gamma_\lambda \cos(ka) \quad \Rightarrow \quad v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} = -\frac{2a\gamma_\lambda}{\hbar} \sin(ka) .$$

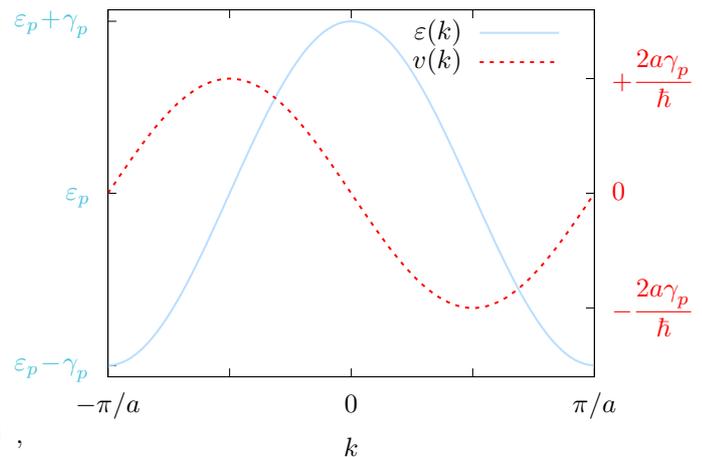
Como en la PZB $-\pi \leq ka \leq +\pi$, hay valores de k para los que la aceleración es contraria al campo aplicado: evidentemente esto refleja la acción del potencial periódico, además del efecto debido al campo externo. Conviene notar que en particular aquí se da que $v(ka \rightarrow \pm\pi) \rightarrow 0$, es decir que aunque el campo externo trata de trasladar k a través del plano de Bragg que delimita la PZB (en el sentido de $-E$), la velocidad se reduce hasta anularse, produciéndose una *reflexión de Bragg*: similar a las que observábamos para DRX, aunque en este caso se trata de los electrones.

De la expresión anterior para $v(k)$ podemos explicitar la dependencia con t

$$v(t) = +\frac{2a\gamma_p}{\hbar} \sin\left(\frac{eEa}{\hbar}t - k_o a\right) ,$$

donde se evidencian las oscilaciones que mencionábamos. Si entre colisiones los electrones pudieran trasladarse en el espacio k una distancia mayor que las dimensiones de una zona de Brillouin, estas oscilaciones se traducirían como corriente alterna, lo cual es imposible. Sin embargo, ese trayecto recorrido entre colisiones es muchos órdenes de magnitud menor, de manera que estas oscilaciones de Bloch nunca se concretan.

Al desarrollar la separación entre bandas para electrones en un potencial periódico débil, evidenciamos otra forma de visualizar que los electrones se frenan al arrimarse a un plano de Bragg: allí es donde ocurren degeneraciones en las energías y vimos que al diagonalizar las perturbaciones, las soluciones resultaban mezclas de



ondas planas en todas las direcciones involucradas, por lo que las correspondientes velocidades medias se anulan. Por último, también conviene pensar que el potencial efectivo hace que ocurran interferencias constructivas o destructivas entre las ondas transmitidas y reflejadas desde el conjunto de la red cristalina: cuando el campo eléctrico aumenta la energía de los electrones, esas interferencias van cambiando, y a medida que se acerca a la energía superior de una banda (borde de una zona de Brillouin), la probabilidad de que la función de onda se refleje completamente va aumentando hasta hacerse igual a 1 (100% reflexión, o transmisión nula) en el plano de Bragg.

5.1.1. Huecos

Los estados libres en una banda de energía suelen pensarse como “ausencia de electrones” con su carga negativa, o presencia de “huecos” con una carga positiva opuesta. La conveniencia de esta alternativa se pone de manifiesto al analizar el efecto Hall: como vimos en los problemas de la Guía 1, en algunos casos la predicción de los coeficientes resulta inadecuada, e incluso se los obtiene con el signo cambiado.

Para verificar que las dos descripciones resultan equivalentes en lo que respecta a los fenómenos de transporte, notemos que en el cálculo de la densidad de corriente eléctrica, el aporte de los electrones de una banda parcialmente llena es

$$\mathbf{j} = (-e) \int_{\mathbf{k}_{\text{ocup}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}),$$

donde solo se abarca los estados \mathbf{k} ocupados. Pero como $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ es periódica,

$$\int_{(\text{P})\text{ZB}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int_{\mathbf{k}_{\text{ocup}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \int_{\mathbf{k}_{\text{desoc}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0.$$

Entonces podemos reescribir la contribución de los electrones al transporte de carga como

$$\mathbf{j} = (+e) \int_{\mathbf{k}_{\text{desoc}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}),$$

Esto demuestra que da lo mismo pensar que los portadores de carga son los electrones (negativos) de una banda parcialmente llena, o los huecos (positivos) correspondientes a los estados desocupados de esa banda. Por supuesto, los huecos son partículas ficticias, pero como proveen la misma descripción, optaremos por la alternativa que resulte más conveniente. Lo que debe quedar claro es que no podemos mezclar las dos descripciones: o elegimos las cargas negativas (e^-) o bien trabajamos con los huecos (h^+) de cada banda involucrada. Cuando las bandas están casi llenas, lo más conveniente es describir su aporte considerando los huecos, porque son pocos portadores de carga (positiva); por la misma razón, cuando hay pocos electrones en una banda, lo más razonable es elegir las cargas negativas. Exactamente eso es lo que haremos en breve para estudiar los semiconductores, que a temperatura ambiente tienen “pocos” electrones en la banda de conducción, y, correspondientemente, “pocos” huecos en la banda de valencia.

Cuando estudiamos sistemas que se hallan en equilibrio (o en estados muy próximos), los niveles desocupados suelen estar cerca de la energía máxima de una banda. Si $\varepsilon(\mathbf{k})$ es máxima para cierto \mathbf{k}_o , como $\varepsilon'(\mathbf{k}_o) = 0$, siempre podemos aproximar

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon(\mathbf{k}_o) - A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)^2, \quad (\text{con } A > 0).$$

Por analogía con el caso de partículas libres, se define una *masa efectiva* $m^* > 0$ de manera que $\hbar^2/(2m^*) = A$. De este modo, en las proximidades de \mathbf{k}_o se cumple

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \approx -\frac{\hbar}{m^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{\hbar}{m^*} \dot{\mathbf{k}},$$

es decir, la aceleración sería opuesta a $\dot{\mathbf{k}}$. Observando la ecuación de movimiento

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H} \right], \quad (21)$$

notamos que cuando un electrón (cargado negativamente) que ocupa estados con energías próximas a la máxima de una banda es sometido a campos externos, con esta descripción su dinámica se correspondería con la de una masa $m^* < 0$. Es más razonable cambiar de signo en ambos miembros, de manera que tanto la carga como la masa sean positivas: justamente hemos afirmado que los huecos pueden asociarse a cargas positivas, cuya evolución al aplicar campos externos es la que esperamos, cuando su masa (positiva) es m^* .

A menudo la aceleración \mathbf{a} no es paralela a $\dot{\mathbf{k}}$. La restricción sobre estados próximos a la máxima energía de una banda es flexible, pero siempre es importante la correcta asociación del momento cristalino con una carga positiva o negativa: la condición se establece según el signo de la proyección de \mathbf{a} sobre $\dot{\mathbf{k}}$, extendiendo el criterio presentado en la situación anterior. Para que $\dot{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a} < 0$ debe cumplirse

$$\dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_{ij} \dot{k}_i \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \dot{k}_j < 0,$$

o lo que es equivalente,

$$\sum_{ij} \Delta_i \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \Delta_j < 0$$

para cualquier vector Δ . Esto es lo que ocurre en las proximidades de un máximo, pues al apartarnos de \mathbf{k}_o las modificaciones a ε deben ser negativas (ε decrece). En este caso entonces, en un entorno de \mathbf{k}_o , podemos asociar los estados electrónicos con la evolución de una carga positiva, es decir, elegimos la descripción mediante un hueco, representativo de los estados electrónicos desocupados, y próximos al tope de una banda.

Para incluir los casos en que \mathbf{a} no es paralela a $\dot{\mathbf{k}}$ se define el *tensor de masa efectiva* \mathbf{M} mediante la relación

$$[\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\partial v_i}{\partial k_j},$$

donde el signo + se aplica a la descripción de estados \mathbf{k} próximos a un mínimo (e^-) y el signo -, a estados próximos a un máximo (h^+). De este modo podemos escribir

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \pm \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) \hbar \dot{\mathbf{k}}$$

y las ecuaciones de movimiento (21) en una expresión similar a la de una masa clásica puntual

$$\mathbf{M}(\mathbf{k}) \mathbf{a} = \mp e \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H} \right].$$

La importancia del tensor de masa efectiva se pone de manifiesto al describir estados próximos a los bordes de las zonas de Brillouin (o a los planos de Bragg), donde la relación entre las energías y los momentos cristalinos se aparta notoriamente de la correspondiente a partículas libres. En particular, este es el caso de los semiconductores, que tienen unos pocos estados desocupados en el tope de la banda de valencia, y ocupados algunos de los estados de menor energía de la banda de conducción.

5.2. Movimiento en un campo magnético uniforme

La respuesta ante campos magnéticos externos constituye uno de los temas centrales del estudio de la materia condensada. El caso más sencillo corresponde a la aplicación de un campo magnético uniforme, en el que expresamos las ecuaciones de movimiento

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad \hbar \dot{\mathbf{k}} = (-e) \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}.$$

Puede verse que $k_{\parallel} \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{H} / |\mathbf{H}|$ se mantiene constante, ya que las variaciones de \mathbf{k} son perpendiculares al campo. Por otro lado, como además $\dot{\mathbf{k}}$ es normal a $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon$, los cambios de \mathbf{k} siempre mantienen al momento cristalino en una superficie de $\varepsilon(\mathbf{k})$ constante: tanto k_{\parallel} como $\varepsilon(\mathbf{k})$ son entonces constantes de movimiento. Las trayectorias de los electrones en el espacio k siempre son curvas que resultan de la intersección de superficies equipotenciales con planos normales al campo \mathbf{H} .

En el espacio real la proyección de las órbitas electrónicas en un plano normal a \mathbf{H} es

$$\mathbf{r}_{\perp} = \mathbf{r} - \hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{r}) \quad (\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{H}/|\mathbf{H}|),$$

y podemos analizar el movimiento del electrón si multiplicamos vectorialmente por izquierda a la ecuación de movimiento por $\hat{\mathbf{H}}$, pues así extraemos la componente $\dot{\mathbf{r}}_{\perp}$ normal a \mathbf{H}

$$\hat{\mathbf{H}} \times \hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{eH}{c} \left[\dot{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{H}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \right] = -\frac{eH}{c} \dot{\mathbf{r}}_{\perp},$$

donde hemos utilizado la relación general $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$. Entonces podemos integrar la última igualdad para obtener

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] . \quad (22)$$

El miembro de la izquierda representa la *órbita proyectada*, que resulta igual a la órbita en el espacio k por un factor de escala $\hbar c/(eH)$ rotada 90° alrededor de \mathbf{H} .

Si los electrones pudieran describirse como partículas libres en el sólido, las superficies equipotenciales serían esféricas, pues $\varepsilon = \hbar^2 k^2/(2m)$: el campo magnético generaría órbitas en el espacio k que serían círculos, ya que ε y $k_z (= |\mathbf{k}_\parallel|)$ deben ser constantes, como dijimos más arriba. En el espacio real, estas órbitas rotadas también son círculos, que es el resultado que esperamos para electrones libres sometidos a un \mathbf{H} constante. En general las órbitas *semiclásicas* en un sólido real no son círculos, y en muchos casos ni siquiera resultan órbitas cerradas.

5.3. Campos eléctrico y magnético perpendiculares y uniformes

Cuando tenemos ambos campos aplicados, al incorporar el campo eléctrico en la ecuación (22) podemos reescribirla como

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] + \mathbf{w}t ,$$

donde $\mathbf{w} \equiv (c/H)\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{H}}$ (ejercicio). Esto implica que la órbita en el espacio real sigue siendo la del espacio k rotada, desplazándose ahora con velocidad \mathbf{w} , perpendicular a \mathbf{E} y \mathbf{H} . Para analizar cómo son las trayectorias $\mathbf{k}(t)$ podemos expresar

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{c\hbar} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{H} , \quad \text{con} \quad \bar{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{w} \quad (\text{ejercicio}).$$

El mismo análisis que hicimos antes nos permite concluir que, aunque $\bar{\varepsilon}(\mathbf{k})$ no es una función periódica, esta cantidad es una constante de movimiento. Esto significa que las órbitas en el espacio k evolucionan en las intersecciones de planos perpendiculares al campo \mathbf{H} con superficies de $\bar{\varepsilon}(\mathbf{k})$ constantes.

En el caso de campo magnético intenso (igual o superior a unos 10^4 gauss = 1T), las $\bar{\varepsilon}$ resultan muy parecidas a las ε , las corrientes inducidas por los campos aplicados pueden cambiar de manera notoria si las órbitas de los electrones resultan cerradas o bien si se tienen algunos estados con órbitas abiertas. En el primer caso (**órbitas cerradas**), como el campo es muy intenso, estas órbitas pueden cruzarse varias veces entre colisiones sucesivas, o lo que es equivalente, el período de las órbitas es pequeño frente a los tiempos de relajación τ . Para calcular la corriente inducida necesitamos estimar la velocidad media entre colisiones \mathbf{v} , ya que sabemos que la densidad de corriente es $\mathbf{j} = -nev$. Entre $t=0$ y $t=\tau$ podemos plantear

$$\frac{\mathbf{r}_\perp(\tau) - \mathbf{r}_\perp(0)}{\tau} = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \times \frac{\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0)}{\tau} + \mathbf{w} .$$

Como las órbitas son cerradas y el campo es alto, la contribución del primer término de la izquierda es muy pequeña frente a \mathbf{w} , por lo que la corriente inducida en el plano transversal al campo resulta

$$\mathbf{j}_\perp \simeq -nev\mathbf{w} = -\frac{ne c}{H} \mathbf{E} \times \hat{\mathbf{H}} .$$

(Por supuesto, si nuestro análisis se basa en el transporte de huecos, debe asignarse la carga positiva (+e) correspondiente, y el número de huecos n_h por unidad de volumen.) La fuerza de Lorentz entonces hace que los portadores de carga no tomen energía del campo eléctrico, sino que se desplazan provocando corrientes *perpendiculares* al campo \mathbf{E} .

Una forma de evidenciar este efecto es a través del coeficiente Hall correspondiente, el que resulta

$$R_H = -\frac{1}{nec} \quad (\text{para } e^-), \quad R_H = +\frac{1}{n_h ec} \quad (\text{para } h^+) .$$

El coeficiente de la izquierda es exactamente el que habíamos obtenido mediante la descripción de Drude-Sommerfeld. Obviamente este sólo es válido cuando los portadores de interés son electrones, mientras que si consideramos bandas casi llenas, donde es conveniente pensar que los responsables del transporte de carga son los huecos, se agrega la alternativa de cálculo mediante la expresión de la derecha. Claramente, estas predicciones permiten abarcar el signo correcto del coeficiente Hall en las situaciones que resultaban conflictivas para la descripción de Drude-Sommerfeld. En algunos casos deben considerarse varias bandas, en las cuales se cumple

que las órbitas son cerradas (para electrones y huecos) y por lo tanto son válidas las expresiones anteriores: la corriente total en este caso debe involucrar al número efectivo de portadores de carga $n_{\text{ef}} = n - n_h$, resultando

$$R_H = -\frac{1}{n_{\text{ef}} ec} .$$

Cuando en los materiales pueden darse **órbitas abiertas** al menos en una banda, los resultados cambian notoriamente: los electrones ahora no pueden realizar un movimiento periódico, y entonces las colisiones no logran neutralizar los impulsos adquiridos en la dirección de \mathbf{E} , de manera que los electrones consumen energía del campo eléctrico. Si en alguna región del espacio real una órbita recorre una dirección $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, si $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E} \neq 0$ habrá una componente de la corriente según $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$. Aunque no entraremos en detalles de cuentas, puede descomponerse el tensor de conductividad para escribir

$$\mathbf{j} = \sigma_1(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{E})\hat{\mathbf{n}} + \bar{\sigma}_2 \cdot \mathbf{E} , \quad (23)$$

donde $\bar{\sigma}_2$ es un tensor que decae como H^{-2} (como en el caso de órbitas cerradas); σ_1 en cambio es un escalar que cuando $H \rightarrow \infty$ se hace constante. Esto implica que el coeficiente Hall se aparta de la forma sencilla de las expresiones anteriores, y la estructura geométrica del primer término de la derecha en (23) implica que la magnetorresistencia a campo alto no está acotada cuando $H \rightarrow \infty$. Al contrario de lo que ocurre con un gas de electrones libres, donde la magnetorresistencia ρ_{xx} es constante e independiente del campo, en la situación de órbitas abiertas ρ_{xx} depende del campo, y cuando $H \rightarrow \infty$ diverge como H^2 . Esto está íntimamente asociado con la estructura de la superficie de Fermi, y se han diseñado experimentos para determinarla a partir del relevamiento de la magnetorresistencia.

5.4. Dispersión de electrones y fenómenos de transporte

La construcción de un hamiltoniano que provea una descripción realista de la respuesta de un sólido a campos externos, tanto electromagnéticos como térmicos, es una tarea compleja; mucho más difícil es resolverlo. Pero sabemos que los cristales perfectos que hemos descripto ofrecerían resistencia eléctrica nula, lo que solo ocurre excepcionalmente en los superconductores. En los materiales reales diferentes procesos desvían su respuesta de las situaciones ideales descriptas; sin embargo, tener en cuenta en detalle las dispersiones sufridas por los electrones es sumamente complicado, por lo que se recurre a técnicas estadísticas para estimar su efecto en promedio, utilizando las ecuaciones de movimiento clásicas.

La aproximación de electrones independientes debe complementarse con perturbaciones representativas de estas dispersiones, que ocurren por la presencia de defectos (vacancias, dislocaciones, sustituciones, etc.) o impurezas en la red cristalina, y también por desviaciones de la estructura a través del tiempo, como ocurre en el caso de las vibraciones colectivas. Además deberían contemplarse las interacciones entre los electrones que se desplazan, aunque en realidad este efecto resulta mucho menos importante.

En un evento de dispersión, un electrón originalmente asociado al momento cristalino \mathbf{k} cambia a otro estado identificado con \mathbf{k}' . Esta transición se representa mediante la cantidad $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, definida como la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón con momento \mathbf{k} sufra una interacción que lo lleve a un estado final con momento cristalino en un entorno d^3k' de \mathbf{k}' —por supuesto, siempre que el estado final \mathbf{k}' no se encuentre ocupado (por el principio de exclusión). En el caso general los electrones se mantienen en la misma banda, y además se espera que los eventos de dispersión no modifiquen las coordenadas de espín, lo que puede perder validez si ocurre una *dispersión magnética*. Entonces esta definición permite representar con

$$\frac{W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} dt d^3k'}{(2\pi)^3}$$

la probabilidad de que en el intervalo $(t, t+dt)$ un electrón con \mathbf{k} sea dispersado hacia estados d^3k' alrededor de \mathbf{k}' sin cambiar su espín.

Si contamos con la distribución de probabilidades $g(\mathbf{k})$ que represente la ocupación de los estados asociados a cada momento cristalino \mathbf{k} , la probabilidad de que el estado \mathbf{k}' esté desocupado es $1 - g(\mathbf{k}')$. Entonces la probabilidad total por unidad de tiempo de que el electrón tenga alguna colisión que lo lleve hacia un estado cualquiera $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ puede expresarse como

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [1 - g(\mathbf{k}')] .$$

En esta expresión se pone en evidencia que τ depende de \mathbf{k} , a diferencia de lo propuesto en la §1.1. Para encontrar $g(\mathbf{k})$ conviene notar que por unidad de tiempo su disminución debe ser igual al producto de la fracción

de electrones en un entorno d^3k de \mathbf{k} (igual a $g(\mathbf{k}) d^3k$) por la probabilidad total de colisionar, cambiando del estado \mathbf{k} al \mathbf{k}' (dada por $1/\tau(\mathbf{k})$), es decir

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_{\text{sal}} = -\frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} = -g(\mathbf{k}) \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [1 - g(\mathbf{k}')] .$$

De manera análoga, habrá electrones originalmente con \mathbf{k}' que colisionan con probabilidad $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ pasando al estado \mathbf{k} , de manera que esto incrementa la población de estados representada por $g(\mathbf{k})$

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_{\text{ent}} = [1 - g(\mathbf{k})] \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} g(\mathbf{k}') .$$

Reuniendo estas dos contribuciones, escribimos el cambio total de $g(\mathbf{k})$ por efecto de las colisiones como

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_{\text{col}} = - \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}) [1 - g(\mathbf{k}')] - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} g(\mathbf{k}') [1 - g(\mathbf{k})] \right\} . \quad (24)$$

En presencia de un campo externo

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = -e \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H} \right] \left(= \hbar \dot{\mathbf{k}} \right) ,$$

se pone en evidencia que la distribución $g(\mathbf{k})$ depende también de \mathbf{r} , además de depender de t , porque no hemos planteado una situación necesariamente estacionaria: esto significa que las derivadas anteriores deben entenderse como derivadas parciales que aíslan el efecto de las colisiones. Los cambios que se producen en g por unidad de tiempo, se deberán a los que se producirían si no hubiera dispersiones más los asociados a las variaciones (24) inducidas por colisiones. Explicitando entonces la derivada total de g con respecto a t , se deja como ejercicio mostrar que esto conduce a la *ecuación de transporte de Boltzmann*

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\text{col}} \quad (25)$$

Para el caso de dispersiones causadas por interacciones que pueden considerarse débiles, los elementos $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ pueden obtenerse mediante teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Por ejemplo, para tener en cuenta dispersiones con n_i impurezas por unidad de volumen descritas mediante el potencial de interacción $V(\mathbf{r})$, se arriba a la expresión

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} n_i \delta(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}')) \left| \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle \right|^2 .$$

Esta relación se deriva utilizando la *regla de oro de Fermi*, que involucra la restricción de $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}')$: cuando no se cumple esta igualdad, entonces $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = 0$, o lo que es lo mismo, solo tienen lugar dispersiones elásticas. Además se cumple que $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, en virtud de que $V(\mathbf{r})$ debe ser hermitiano; esta condición también se conoce como “balance detallado”, y se deja como ejercicio verificar que la (24) se reduce a

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_{\text{col}} = - \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [g(\mathbf{k}) - g(\mathbf{k}')] .$$

La ecuación de transporte de Boltzmann permite modelar la conductividad eléctrica, dar cuenta de efectos termoeléctricos, describir la ley de Wiedemann-Franz, y también analizar fenómenos de transporte en nanoestructuras. Aquí presentaremos sucintamente los pasos para obtener algunas de estas cantidades en casos de campos externos simples.

Por un lado se plantea la situación en que los campos externos son débiles, por lo que la distribución $g(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ puede pensarse como una perturbación a la de equilibrio $g_o(\varepsilon)$, resultando adecuada la estimación *linealizada*

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = g_o(\varepsilon) + g_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}) .$$

Esto se complementa computando el miembro de la derecha en la ec. (25) en la llamada “*aproximación de tiempo de relajación*”

$$\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{g - g_o}{\tau} = -\frac{g_1}{\tau} .$$

5.4.1. Conductividad eléctrica de un metal (basado en los textos de Dresselhaus y Economou)

En el caso de campo eléctrico estático (DC) y campo magnético nulo, nos interesa relacionar la densidad de corriente \mathbf{j} con \mathbf{E} a través del tensor de conductividad $\overleftrightarrow{\sigma}$

$$\mathbf{j} = \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{E} \quad (26)$$

Como el campo no depende de t , se anula el primer término de (25) ($\partial g/\partial t = 0$), mientras que para el segundo término podemos suponer que

$$\frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} \simeq \frac{\partial g_o}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial g_o}{\partial T} \nabla T,$$

de modo que cuando no hay gradientes de temperatura este término también se anula. Entonces en el tercer término sólo interviene $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$, con $q = \pm e$, según se trate de huecos o electrones. De este modo

$$\frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} = \frac{q}{\hbar} \left(\frac{\partial g_o}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial g_1}{\partial \mathbf{k}} \right) \cdot \mathbf{E} = \frac{q}{\hbar} \left(\frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right) \cdot \mathbf{E} = q \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E},$$

donde omitimos el término $\partial g_1/\partial \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}$, de segundo orden en E (campos débiles). Utilizando la aproximación de tiempo de relajación,

$$\frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} = q \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E} = -\frac{g_1}{\tau} \quad \Rightarrow \quad g_1(\mathbf{k}) = -q\tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon}.$$

Con estos elementos podemos estimar la densidad de corriente

$$\mathbf{j} = \frac{q}{4\pi^3} \int d^3k \mathbf{v}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) = \frac{q}{4\pi^3} \int d^3k \mathbf{v}(\mathbf{k}) g_1(\mathbf{k}) \left(+ \frac{q}{4\pi^3} \int d^3k \mathbf{v}(\mathbf{k}) g_o(\mathbf{k}) \right).$$

donde el último término se anula porque la distribución g_o corresponde al caso libre de campo externo. Sustituyendo la expresión obtenida para g_1 ,

$$\mathbf{j} = -\frac{q^2 \mathbf{E}}{4\pi^3} \cdot \int d^3k \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon},$$

y comparando con (26), identificamos

$$\overleftrightarrow{\sigma} = -\frac{q^2}{4\pi^3} \int d^3k \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon}.$$

Estas integrales pueden evaluarse para los diferentes valores de ε que intervienen, descomponiendo \mathbf{k} para abarcar desplazamientos sobre superficies equipotenciales (dS) y normales a ellas (dk_\perp), de modo que

$$\int (\cdot) d^3k = \int (\cdot) dS dk_\perp = \int (\cdot) dS \frac{d\varepsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|}.$$

El tensor de conductividad puede computarse entonces como

$$\overleftrightarrow{\sigma} = -\frac{q^2}{4\pi^3} \int dS d\varepsilon \frac{\tau \mathbf{v} \mathbf{v}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|} \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon},$$

donde hacemos hincapié en el hecho de que g_o es la distribución de equilibrio termodinámico sin campos aplicados, es decir, la distribución de Fermi-Dirac. Para temperaturas bajas (como la temperatura ambiente), y aproximando los electrones de conducción de un metal como partículas libres, $-\partial g_o/\partial \varepsilon$ puede reemplazarse por una delta de Dirac, con lo cual la expresión anterior se simplifica

$$\overleftrightarrow{\sigma} = -\frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon_F} dS \frac{\tau \mathbf{v} \mathbf{v}}{v}.$$

En una red cúbica, la simetría anula los elementos no diagonales de este tensor y para los valores cuadráticos medios de cada componente se cumple (ejercicio) $\langle v_\alpha^2 \rangle = v^2/3$, ($\alpha = x, y, z$), resultando idénticos los tres elementos diagonales:

$$\sigma = -\frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon_F} dS \frac{\tau v^2/3}{v} = -\frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon_F} dS \frac{\tau v}{3}.$$

Recordando las definiciones de velocidad e impulso de Fermi para electrones libres

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{4\pi k_F^3}{3} \quad \hbar k_F = mv_F ,$$

reobtenemos la expresión de Drude (1) para la conductividad (ejercicio).

La descripción de la conductividad térmica quedó sugerida al comienzo de esta sección, al mencionar los gradientes de temperatura: en el caso en que estos no se anulan, la inclusión del término correspondiente permite dar cuenta de este fenómeno, así como de los efectos termoeléctricos mencionados en la sección §1. Del mismo modo podrían incluirse los campos magnéticos externos en esta descripción, para obtener información acerca de los coeficientes Hall y la magnetorresistencia.

6. Clasificación de sólidos (basado en el texto de Ashcroft)

6.1. Metales y no metales

Una de las aplicaciones más interesantes de la teoría de bandas se da en la descripción del diferente comportamiento en las propiedades de conducción de los materiales. Como ya hemos dicho, los sólidos se dividen en dos grandes clases: metales y no metales, y dentro de estos últimos encontramos a los aislantes y los semiconductores. La distinción se genera, como ya establecimos, según las bandas estén completas o a medio llenar.

Un ejemplo claro es el sodio, cuyos 11 electrones en un átomo aislado se disponen en la configuración $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^1$; los 10 electrones internos completan capas cerradas y apenas se modifican para conformar las bandas en un sólido, de modo que no pueden contribuir a la corriente eléctrica. Por eso siempre nos interesa la banda más energética ocupada, este caso la banda $3s$. Como sabemos, esta puede acomodar $2N$ electrones, si el número total de celdas primitivas es N . En la estructura BCC del Na cada celda contiene un solo átomo, que contribuye con su electrón de valencia $3s$, de manera que el número de electrones que ocupan la banda más externa es N , llenándola solo hasta la mitad: el sodio entonces se comporta como un metal. Lo mismo ocurrirá con todos los elementos alcalinos (Li, K, Rb, etc.), todos con capas cerradas más un único electrón ns de valencia. Un ejemplo similar es el de Cu, Ag, Au, llamados “metales nobles”, que también aportan solo un electrón ns a la última banda.

Por otro lado, el diamante es un ejemplo claro de aislante. La configuración electrónica del átomo de carbono aislado es $1s^2 2s^2 2p^2$, y al conformar la estructura del diamante se mezclan los estados $2s$ y $2p$ con probabilidades similares (se “hibridizan”) dando lugar a dos bandas separadas por la brecha correspondiente; como estas bandas surgen de mezclar 4 estados y cada celda primitiva aporta dos átomos (ver §2.2), pueden alojar $8N$ electrones; pero cada átomo contribuye con 4 electrones, de modo que la banda de valencia se llena completamente y este material resulta aislante.

Ya mencionamos que cuando las brechas de energía son pequeñas comparadas con la excitación térmica¹⁰, algunos electrones pueden promoverse hacia la banda de conducción, y estos materiales se denominan semiconductores. Ejemplos típicos son el Si y el Ge, que conforman una estructura tipo diamante, pero con brechas entre las últimas bandas de interés de alrededor de 1 eV y 0,7 eV, respectivamente —mientras que en el diamante es de unos 5,5 eV. En algunos casos esta brecha se anula por completo, o incluso las bandas llegan a solaparse: estos materiales se denominan *semimetales*, y ejemplos de ellos son Bi, As, Sb y Sn blanco.

Hay casos en los que se conjugan diferentes características que confieren propiedades particulares de conducción. Por ejemplo el Mg tiene valencia 2 ($[Ne] 3s^2$) y cristaliza en una estructura hexagonal compacta, con un átomo por celda primitiva. La banda $3s$ debería estar completa y por lo tanto ser aislante, pero este material resulta conductor: en realidad no hay contradicción, porque las bandas $3s$ y $2p$ se solapan, de modo que el Mg posee bandas incompletas, presentando un comportamiento metálico. Lo mismo ocurre con Be, Ca, Zn y otros metales divalentes. Por esta razón habíamos dicho que un número impar de electrones de valencia por celda unidad implica un material conductor, mientras que con un número par, no necesariamente tenemos un aislante.

Dentro de esta clasificación general, y siempre considerando propiedades físicas, hay diferencias menores que dependen de la distribución espacial de los electrones de valencia. En los metales la distribución espacial de los electrones de valencia no está tan concentrada en las proximidades de los iones, como ocurre con los aislantes.

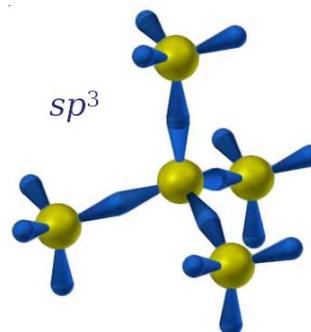
¹⁰Conviene repasar la cuenta de vez en cuando: $k_B T_{amb} \simeq 0,026$ eV.

6.2. Clasificación de aislantes

Hay tres tipos de aislantes, reconocidos “tradicionalmente” según los enlaces entre sus iones. Por supuesto, esta clasificación no es tan rigurosa, y siempre pueden encontrarse distintas imprecisiones: tanto que aquí presentamos *cuatro* tipos de aislantes.

6.2.1. Cristales covalentes

En estos cristales las distribuciones electrónicas espaciales no se hallan localizadas en torno a los iones de la red, al igual que en el caso de los metales, aunque no exhiben bandas parcialmente llenas en el espacio k . Además, los electrones de valencia no se distribuyen uniformemente entre los sitios de red (en los metales son casi ondas planas), sino que se encuentran localizados en ciertas direcciones preferenciales, que en la química se denominan “enlaces” o “ligaduras”. El diamante es también un ejemplo de cristal covalente, en el cual la presencia electrónica se concentra preferentemente en los segmentos que unen a los átomos primeros vecinos. Lo mismo ocurre con los elementos de la columna IV de la tabla periódica: Si, Ge, Sn gris.



A menudo suelen pensarse los enlaces metálicos como ligaduras covalentes que se extienden mucho más en el espacio.

6.2.2. Cristales moleculares

Los gases nobles solidifican en redes FCC monoatómicas y constituyen los ejemplos más claros de este tipo de cristales; el nombre de “molecular” pretende también incluir al hidrógeno y al nitrógeno sólidos. La configuración *muy* estable de capas completamente llenas en el átomo aislado se ve apenas perturbada en el sólido. Si lo pensamos en el contexto de *tight-binding*, los niveles apenas se desdoblán en bandas muy estrechas, próximas a las energías originales, permaneciendo los orbitales muy localizados en la proximidad de los núcleos. La estructura del sólido se cohesionan más débilmente que en otros tipos de enlaces, mediante las llamadas *fuerzas de van der Waals* o de *dipolo fluctuante*. Estas interacciones decaen muy rápidamente con la separación entre iones, lo que explica su baja intensidad, y la consiguiente baja temperatura de fusión de estos sólidos.

6.2.3. Cristales iónicos

Estos sólidos se componen de un elemento metálico y otro no metálico, y también tienen concentrada la distribución de carga alrededor de ciertos núcleos de la red, aunque en este caso algunos electrones se mantienen muy lejos del átomo originario, para adosarse estrechamente al componente del otro tipo. Un ejemplo es el cloruro de sodio, y es habitual pensar que está conformado por iones aislados Na^+ y Cl^- , rodeados de distribuciones de carga apenas perturbadas al constituir el sólido. Las intensas fuerzas electrostáticas entre los iones son determinantes sobre las propiedades de los cristales iónicos, muy diferentes de los moleculares.

Es habitual simplificar estos sólidos imaginando los iones como esferas cargadas impenetrables, que se mantienen ligadas por la atracción electrostática entre cargas de diferente signo. El principio de exclusión de Pauli completa la idea de impenetrabilidad, ya que los electrones se acomodan hasta que van cerrando capas alrededor de alguno de los núcleos. Esta idea de esferas impenetrables trae aparejado el concepto de “radio iónico”, que surge de considerar que las esferas están *empaquetadas* dejando el mínimo espacio vacío entre ellas. Dichos radios toman valores típicos entre $0,30 \text{ \AA}$ (Be^{++}) y $2,2 \text{ \AA}$ (I^-).

6.2.4. Enlace de hidrógeno

Si bien el átomo de hidrógeno neutro tiene un solo electrón, a menudo estos átomos conectan otros dos para conformar una estructura. Suele simplificarse este enlace pensando que el hidrógeno prácticamente transfiere su electrón a un átomo al que se liga, de modo que la carga positiva del protón remanente atrae a otro átomo electronegativo. El hidrógeno queda siempre conectado a dos átomos de tipo A o de distinto tipo, conformando enlaces simétricos A-H-A o bien asimétricos.

Este tipo de ligaduras es responsable de los enlaces entre las dobles hélices del ADN y juegan un rol fundamental en los mecanismos de reproducción genética. En química inorgánica el ejemplo más conocido es el agua, en particular en la forma de hielo: cada oxígeno está rodeado por 4 hidrógenos de enlace en una configuración tetraédrica.

7. Cristal armónico (basado en el texto de Ashcroft)

Hasta ahora propusimos modelos con sitios de red fijos (inmóviles), aunque sabemos que la masa de los iones no es infinita, sino que están ligados a sus posiciones de equilibrio por fuerzas intensas. Si bien esa descripción nos permite dar cuenta de muchos fenómenos dominados por los electrones de conducción o por el tipo de enlaces entre iones, las limitaciones del modelo de cristal estático se ponen especialmente en evidencia al describir las propiedades termodinámicas de los aislantes, resultando obvio que deben considerarse otros grados de libertad en los sólidos.

No solo notamos en nuestros desarrollos que faltó considerar contribuciones a los calores específicos de los metales, sino que tampoco hay forma de desarrollar modelos para la expansión térmica de los sólidos. Las descripciones que incorporan colisiones prevén que los tiempos de relajación deben depender de la temperatura, ya que en muchos casos las dispersiones de los electrones se originan en las vibraciones colectivas de los núcleos de la red. Las fallas de la ley de Wiedemann-Franz en las predicciones a temperaturas intermedias pueden explicarse solo a partir de interacciones debidas a las oscilaciones de los núcleos, lo mismo que la conductividad térmica de los aislantes o la transmisión del sonido en un sólido. También la reflectividad de algunos cristales resulta incompleta sin incorporar los modos normales de vibración, lo mismo que la dispersión inelástica de la luz (que da origen a la espectroscopía Raman). Además hay evidencias de estos movimientos colectivos en resultados de difracción de rayos x donde los picos se desplazan y modifican su intensidad, y también en experimentos de dispersión de neutrones.

Por todas estas razones, las vibraciones de una red cristalina han sido motivo continuo de estudio, y actualmente resultan imprescindibles para técnicas experimentales y desarrollos teóricos en diferentes áreas.

7.1. Cristal armónico clásico

Consideramos que las posiciones de equilibrio de los N iones son sitios \mathbf{R} de una red de Bravais, desde las cuales observamos desplazamientos pequeños $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Para llevar a cabo una descripción clásica necesitamos una expresión para el hamiltoniano total correspondiente a estos osciladores. La energía potencial cuando los núcleos están en sus posiciones de equilibrio puede escribirse en términos del potencial de interacción ϕ entre los iones

$$U_o = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R})$$

(las sumas deben barrer todos los sitios \mathbf{R} o \mathbf{R}' de la red). En una configuración arbitraria cada ion se ubica en una posición $\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$; como pensamos desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ pequeños, podemos desarrollar el potencial en serie de Taylor alrededor del equilibrio

$$U = U_o + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')] ,$$

donde $\phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \equiv \partial^2 \phi / \partial R_\mu \partial R_\nu$. El primer término de la derecha es una constante, y por lo tanto, irrelevante para analizar la dinámica del sistema, por lo cual tomamos $U_o = 0$ como el cero de las energías. Por otro lado, el segundo término de la derecha se anula, pues $\nabla \phi$ está evaluado en las posiciones de equilibrio, donde ϕ tiene un mínimo. Esta expansión que tiene en cuenta solo hasta el segundo orden se denomina ingeniosamente “aproximación armónica”.

Es importante señalar que al buscar la solución para este problema es necesario imponer condiciones de contorno: como siempre, esperamos que la descripción física se repita luego de desplazarnos N_μ celdas en las direcciones μ según los vectores primitivos $\{\mathbf{a}_\mu\}$. Estas condiciones de contorno periódicas son similares a las condiciones de Born - von Karman.

Definiendo

$$\mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') , \quad (27)$$

se deja como ejercicio mostrar que es posible escribir el potencial armónico como

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R},\mathbf{R}' \\ \mu,\nu}} u_{\mu}(\mathbf{R}) \mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}') .$$

Esta expresión resultará muy conveniente al analizar cristales tridimensionales.

7.1.1. Red unidimensional monoatómica

Describamos una red de Bravais unidimensional con parámetro a , de manera que los sitios de red pueden expresarse como $\mathbf{R} = na\hat{x}$, con $n \in \mathbb{Z}$. Si solo hay interacción entre primeros vecinos, el potencial armónico se escribe

$$U = \frac{1}{2} K \sum_n [u(na) - u((n+1)a)]^2 ,$$

donde $K \equiv \phi''(a)$, y $\phi(x)$ representa la interacción entre dos iones separados una distancia x . Si los núcleos (todos idénticos) tienen masa M , las ecuaciones de movimiento resultan

$$M \ddot{u}(na) = -\frac{\partial U}{\partial u(na)} = -K [2u(na) - u((n-1)a) - u((n+1)a)] . \quad (28)$$

Para encontrar los modos normales proponemos soluciones

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} ,$$

que respeten la condición periódica en la cadena de N iones

$$u((n+N)a) = u(na) ,$$

que equivale a pensar en una cadena circular en lugar de una lineal. Al imponer esta restricción sobre las soluciones propuestas encontramos los valores posibles para k

$$e^{ikNa} = 1 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N} \quad (m \in \mathbb{Z}) .$$

Es interesante notar que solo hay N valores relevantes de k : si a un determinado m sumamos N , los desplazamientos de cada sitio permanecen inalterados, ya que

$$e^{i\left(\frac{2\pi}{a} \frac{m+N}{N} na - \omega t\right)} = e^{i\left[\frac{2\pi}{a} \left(\frac{m}{N} + 1\right) na - \omega t\right]} = e^{i\left(\frac{2\pi}{a} \frac{m}{N} na - \omega t\right)} \cdot 1 .$$

Esto es equivalente a afirmar que si a un determinado k le sumamos $2\pi/a$ repetimos la descripción para los desplazamientos: análogamente a lo que elegíamos en el caso de los momentos cristalinos para las ondas de Bloch, elegimos k en el intervalo $[-\pi/a, \pi/a]$.

Sustituyendo las soluciones $u(na, t)$ propuestas en las ecuaciones de movimiento (28),

$$\begin{aligned} -\omega^2 M &= -K [2 - e^{-ika} - e^{+ika}] = -2K [1 - \cos(ka)] \\ \Rightarrow \quad \omega(k) &= \sqrt{\frac{2K}{M} [1 - \cos(ka)]} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \text{sen} \frac{ka}{2} \right| . \end{aligned}$$

Los desplazamientos entonces resultan

$$u(na, t) \propto \begin{cases} \cos(kna - \omega t) \\ \text{sen}(kna - \omega t) \end{cases}$$

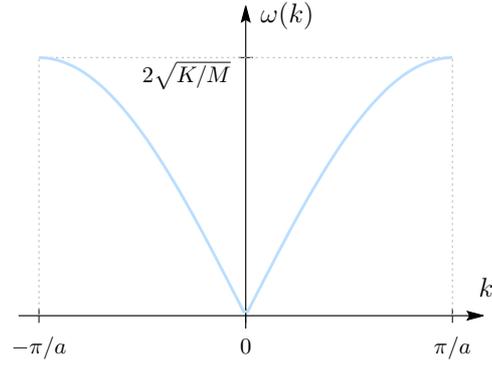
es decir, dos soluciones para cada k , como esperábamos, ya que la ecuación diferencial es de segundo orden. Como tenemos N valores posibles para k , habrá un total de $2N$ posibles soluciones, que se superpondrán para conformar la solución global y la contribución individual dependerá de las condiciones iniciales del problema. Cada una de las soluciones individuales representa una onda que se propaga con velocidad $c = \omega/k$, de manera que la velocidad de grupo de la solución global (superposición de las individuales) será $v = \partial\omega/\partial k$.

Observamos que para $k \ll \pi/a$, es decir longitudes de onda λ mucho mayores que el parámetro de red, vale la aproximación

$$\omega = a\sqrt{\frac{K}{M}}|k|,$$

que corresponde a una relación de dispersión *lineal*. En este caso la velocidad de grupo v coincide con $c=\omega/k$, y resulta independiente de k . Pero en medios discretos, cuando λ se hace comparable con a , la relación deja de ser lineal. En particular cuando $k \rightarrow \pi/a$, $v \rightarrow 0$.

Cuando hay interacción más allá de los primeros vecinos, el planteo no cambia demasiado, aunque el resultado para la relación de dispersión se complica, como vemos en uno de los problemas de los prácticos.



7.1.2. Red unidimensional con base

Supongamos ahora que contamos con dos iones iguales (de masa M) por celda primitiva, unos en los sitios na y los otros, en $na + d$, con $d < a/2$. Nuevamente planteamos interacciones solo entre primeros vecinos, con dos tipos de fuerzas relacionadas con las diferentes separaciones que proponemos. Llamamos $u_1(na)$ a los desplazamientos de los primeros iones desde sus posiciones de equilibrio en na ; del mismo modo, $u_2(na)$ representa los desplazamientos de los otros iones desde $na + d$. Entonces podemos escribir

$$U = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2,$$

de donde las ecuaciones de movimiento resultan

$$\begin{cases} M \ddot{u}_1(na) = -\frac{\partial U}{\partial u_1(na)} = -K [u_1(na) - u_2(na)] - G [u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\ M \ddot{u}_2(na) = -\frac{\partial U}{\partial u_2(na)} = -K [u_2(na) - u_1(na)] - G [u_2(na) - u_1((n+1)a)]. \end{cases}$$

Nuevamente proponemos soluciones oscilatorias, permitiendo la opción de dos amplitudes (complejas) ϵ_1 y ϵ_2 diferentes

$$u_1(na, t) = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)}, \quad u_2(na, t) = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}.$$

Sustituyendo en las ecuaciones movimiento,

$$\begin{cases} [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_1 + (K + Ge^{-ika}) \epsilon_2 = 0 \\ (K + Ge^{+ika}) \epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_2 = 0 \end{cases}$$

Para tener soluciones (ϵ_1, ϵ_2) no triviales debe anularse el determinante del sistema de ecuaciones, es decir

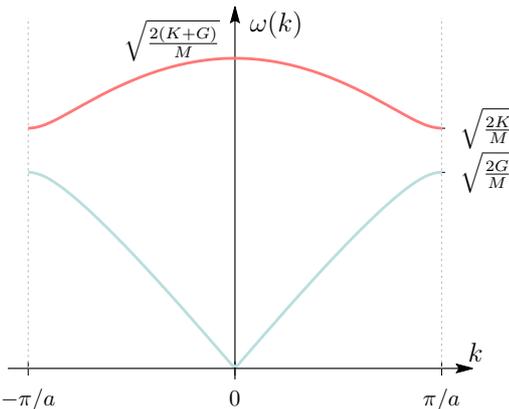
$$[M\omega^2 - (K + G)]^2 = |K + Ge^{-ika}|^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos(ka)$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(ka)}.$$

Reemplazando en las ecuaciones anteriores vemos que

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (|\epsilon_2| = |\epsilon_1|).$$

En este caso hay 2 soluciones para cada k , es decir $2N$ modos normales: la relación de dispersión tiene 2 ramas. El comportamiento cualitativo de la rama inferior es similar al de la red monoatómica: en particular para $ka \ll \pi$ se cumple $\omega = ck$, como sucede con las ondas de sonido, por lo cual se la llama *rama acústica*. La rama superior se denomina *rama óptica* porque, como



veremos en seguida, se asocia a la respuesta de los cristales a la radiación electromagnética. La figura muestra las curvas para el caso en que $K > G$.

Analicemos el comportamiento de ambas ramas para $ka \ll \pi$, cuando podemos aproximar

$$\cos(ka) \approx 1 - \frac{(ka)^2}{2}, \quad \epsilon_2 = \mp \epsilon_1,$$

donde el signo $-$ vale para la rama óptica y el $+$ para la rama acústica: esto significa que en este rango, los modos acústicos activan oscilaciones en fase en los átomos de cada celda, mientras que las asociadas con los modos ópticos se dan en oposición de fase. Justamente por este motivo se denomina rama óptica, porque en el caso de cristales iónicos, la radiación electromagnética induce desplazamientos opuestos en iones de signo contrario. En este límite entonces

$$\omega_O = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - \mathcal{O}(ka)^2, \quad \omega_A = \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}(ka).$$

Vemos que también en este caso, para la rama acústica la velocidad de grupo es ω/k , al igual que en las ondas acústicas.

Para $ka = \pi$, los modos ópticos resultan

$$\omega_O = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \text{con } \epsilon_2 = -\epsilon_1,$$

es decir los iones oscilan en oposición de fase (y con la misma amplitud). Análogamente, para la rama acústica tenemos

$$\omega_A = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad \text{con } \epsilon_2 = \epsilon_1,$$

de modo que las celdas oscilan como un todo: ambos iones en fase y siempre con idéntica amplitud (como si el resorte de constante K no se elongara).

Si una de las interacciones es mucho más intensa que la otra, es decir si $K \gg G$, obtenemos las aproximaciones

$$(K \gg G) \quad \begin{cases} \omega_O = \sqrt{\frac{2K}{M}} \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right], & \epsilon_1 \approx -\epsilon_2 \\ \omega_A = \sqrt{\frac{2G}{M}} \left| \text{sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right], & \epsilon_1 \approx \epsilon_2 \end{cases}$$

En este caso ω_O es casi independiente de k , y se deja como ejercicio mostrar que los desplazamientos se dan como si cada celda contuviera una molécula aislada, con las dos masas unidas por el resorte oscilando siempre en oposición de fase. La rama acústica en cambio se corresponde con una cadena lineal de masa $2M$, ya que se mueven en fase y siempre con igual amplitud (otro ejercicio).

Finalmente, cuando los valores de K y G se hacen cada vez más parecidos, los resultados convergen a la descripción de una red monoatómica simple con parámetro de red $a/2$, cuya verificación también se deja como ejercicio.

7.1.3. Red tridimensional monoatómica

Si utilizamos la matriz $\mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ integrada por los elementos $\mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ definidos en (27), podemos escribir el potencial armónico como

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}^T(\mathbf{R}) \mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'),$$

pensando a $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ como un vector columna. Esta matriz \mathcal{D} posee importantes propiedades de simetría, algunas de las cuales explicitamos aquí. Por definición los elementos $\phi_{\mu\nu}$ son simétricos,

$$\phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \phi_{\nu\mu}(\mathbf{R}) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \mathcal{D}_{\nu\mu}(\mathbf{R}).$$

Además, como $\phi_{\mu\nu}(-\mathbf{R}) = \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ (por eso las expresiones para U tienen ese factor $1/2$), puede mostrarse que (dos ejercicios)

$$\mathcal{D}_{\mu\nu}(-\mathbf{R}) = \mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{0}} \sum_{\mathbf{R}'} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}).$$

También se cumple (otro...)

$$\sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) = 0 ,$$

que puede deducirse independientemente, pensando que cuando todos los desplazamientos son idénticos, es decir $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{d} \forall \mathbf{R}$, volvemos al mínimo de potencial, pues solo se trata de un desplazamiento global del cristal.

Utilizando estas propiedades, las ecuaciones de movimiento pueden escribirse como

$$M \ddot{u}_{\mu}(\mathbf{R}) = - \frac{\partial U}{\partial u_{\mu}(\mathbf{R})} = - \sum_{\mathbf{R}', \nu} \mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}') \quad \Leftrightarrow \quad M \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') .$$

Como en los casos unidimensionales, proponemos $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)}$, donde el vector polarización $\boldsymbol{\epsilon}$ representa en principio 3 amplitudes. Aplicando las condiciones de contorno periódicas (Born - von Karman)

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_j \mathbf{a}_j) = \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (\{\mathbf{a}_j\} \text{ vectores primitivos})$$

encontramos que, para una red con $N = N_1 N_2 N_3$ celdas primitivas, los vectores \mathbf{k} permitidos se escriben

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad n_j \in \mathbb{Z} ,$$

donde los $\{\mathbf{b}_j\}$ son los vectores primitivos de la red recíproca, que cumplen $\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_{\ell} = 2\pi \delta_{j\ell}$. Siguiendo el mismo razonamiento que hicimos para las redes unidimensionales, concluimos que hay $N = N_1 N_2 N_3$ distintas posibilidades para vectores \mathbf{k} diferentes (una restricción similar a la que nos llevaba a limitar los momentos cristalinos para las ondas de Bloch a la PZB).

Al reemplazar las soluciones propuestas en las ecuaciones de movimiento (ejercicio), se arriba a

$$M\omega^2 \boldsymbol{\epsilon} = \tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon} ,$$

donde la “matriz dinámica” $\tilde{\mathcal{D}}$ se define como

$$\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} .$$

Estas ecuaciones tienen 3 soluciones para cada \mathbf{k} , de modo que tendremos $3N$ modos normales. Utilizando las simetrías de $\mathcal{D}(\mathbf{R})$, puede verse que (ejercicio)

$$\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} - 2] = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) - 1] = -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) \sin^2 \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}{2} ,$$

es decir, $\tilde{\mathcal{D}}$ es par con \mathbf{k} y real. Como cualquier matriz real y simétrica, $\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k})$ tiene 3 autovectores $\boldsymbol{\epsilon}_1, \boldsymbol{\epsilon}_2$ y $\boldsymbol{\epsilon}_3$ reales

$$\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_j = \lambda_j(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_j(\mathbf{k})$$

que expanden el espacio k y pueden elegirse ortogonales

$$\boldsymbol{\epsilon}_j(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\ell}(\mathbf{k}) = \delta_{j,\ell} \quad j, \ell = 1, 2, 3 .$$

Como $M\omega^2 \boldsymbol{\epsilon} = \tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}$, despejamos $\omega(\mathbf{k})$

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_j(\mathbf{k})}{M}} .$$

Los modos normales con vector \mathbf{k} tienen asociados vectores polarización $\boldsymbol{\epsilon}_j$ y estas frecuencias. Al igual que en una dimensión, para cada una de las 3 ramas, cuando $|\mathbf{k}|$ es pequeño resulta $\omega \propto |\mathbf{k}|$, de modo que

$$\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) \sin^2 \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}{2} \approx -\frac{k^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathcal{D}(\mathbf{R}) \quad \left(\hat{\mathbf{k}} \equiv \frac{\mathbf{k}}{k} \right) ,$$

o sea que

$$\omega_j = c_j(\hat{\mathbf{k}}) k , \quad (29)$$

donde $c_j(\hat{\mathbf{k}})$ es la raíz cuadrada de los autovalores de $1/(2M) \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathcal{D}(\mathbf{R})$.

La resolución de las ecuaciones anteriores suele complicarse mucho, por lo que se las encara numéricamente

Obviamente, una vez que encontramos los modos normales, logramos diagonalizar las matrices $\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k})$, de manera que debemos describir osciladores desacoplados. Esto es equivalente a pensar en una transformación de coordenadas $\{\mathbf{R}\} \rightarrow \{\mathbf{Q}\}$, de manera que las coordenadas normales $\mathbf{u}(\mathbf{Q})$ nos permiten escribir la energía potencial del sistema de osciladores como

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{Q}} \mathcal{D}(\mathbf{Q}) [\mathbf{u}(\mathbf{Q})]^2 .$$

Está claro que en esta sumatoria tenemos tantos sumandos como en la red de Bravais original. Lo más importante de las cuentas precedentes es que al fabricar un hamiltoniano con términos cuadráticos en las coordenadas e impulsos generalizados podemos aplicar el teorema de equipartición de la energía: cada término aporta entonces $k_B/2$ a la capacidad calorífica total. Si computamos la capacidad calorífica por unidad de volumen, el aporte de una red tridimensional de N núcleos es $3nk_B/2$ (donde $n = N/V$).

Red tridimensional con base Cuando se agregan átomos a la celda primitiva, el planteo formal es similar al del problema en una dimensión, por lo que aquí sólo nos concentraremos en los aspectos más relevantes que resultan al buscar las soluciones. Al igual que en el caso unidimensional, en las relaciones de dispersión aparecen las ramas ópticas; si tenemos p iones por celda primitiva, esperamos que al resolver las ecuaciones de movimiento surjan $3pN$ modos normales: entre ellos habrá 3 ramas acústicas, mientras que las $3(p-1)$ restantes serán ramas ópticas, es decir que las correspondientes frecuencias de oscilación no se anulan en el límite de longitudes de onda grandes ($|\mathbf{k}|$ pequeños).

7.1.4. Conexión con la teoría de la elasticidad (con agregados del texto de Economou)

La teoría clásica de la elasticidad ignora la estructura microscópica de un sólido y lo describe como un medio continuo. Cualquier fragmento pequeño de sólido puede desplazarse un cierto $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ en las vecindades de su posición original \mathbf{r} de equilibrio. La hipótesis básica de esta teoría es que la densidad de energía se modifica solo por estos desplazamientos, más precisamente por sus primeras derivadas. Si estas deformaciones ocurren lentamente y acompañan distorsiones integrales en cada celda primitiva ($\mathbf{u}(\mathbf{r})$ señala los apartamientos de la celda como un todo), es posible conectar la teoría clásica de la elasticidad con la descripción de las vibraciones de la red que dimos más arriba. Por simplicidad, restringimos entonces nuestra descripción a una red monoatómica.

Las propiedades de simetría de \mathcal{D} descritas en la sección anterior nos permiten dar una expresión alternativa para el potencial armónico

$$U = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R})]^T \mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R})] .$$

Para compatibilizar los fenómenos descriptos, imaginamos que $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ es una función continua de \mathbf{r} , que coincide con la $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ de interés cuando \mathbf{r} se ubica en el sitio de red \mathbf{R} . En el caso de que la perturbación varíe lentamente al abarcar varios sitios de red, en primer orden podemos aproximar

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}') = \mathbf{u}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} ,$$

de manera que

$$U = \frac{v}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mu\nu\alpha\beta} \frac{\partial u_\mu(\mathbf{R})}{\partial x_\alpha} \frac{\partial u_\nu(\mathbf{R})}{\partial x_\beta} E_{\alpha\mu\nu\beta} ,$$

donde hemos definido el tensor $E_{\alpha\mu\nu\beta}$ de rango 4 como

$$E_{\alpha\mu\nu\beta} = -\frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{R}} R_\alpha \mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) R_\beta .$$

Como $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ varía lentamente, la expresión anterior para U puede expresarse como una integral

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\mu\nu} \int_V d^3r \frac{\partial u_\mu(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} \frac{\partial u_\nu(\mathbf{r})}{\partial x_\beta} E_{\alpha\mu\beta\nu} .$$

Estas expresiones aparentemente muy complicadas pueden simplificarse bastante: lo más inmediato es el hecho de que al intercambiar los índices μ con ν , $E_{\alpha\mu\beta\nu}$ no cambia; lo mismo ocurre al intercambiar α con β . Además,

como la energía del cristal no puede cambiar al realizar una rotación infinitesimal de un ángulo $\delta\omega = \delta\omega \hat{n}$ alrededor de una dirección arbitraria \hat{n} , mediante la cual cada vector \mathbf{R} se traslada según $\delta\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \delta\omega \times \mathbf{R}$, es directo mostrar que U debe depender de las derivadas $\partial u_\mu(\mathbf{r})/\partial x_\alpha$ solo en la forma simétrica

$$\epsilon_{\alpha\mu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\mu} \right).$$

$\epsilon_{\alpha\mu}$ es conocido como tensor de deformaciones (*strain tensor*).

En lo relativo a la elasticidad de un material, para nosotros es familiar la ley de Hooke, o la compresibilidad medida a través del módulo de Young Y . Podemos hacer una conexión sencilla pensando en una varilla de longitud ℓ y corte transversal cuadrado de lado a (área a^2) que se deforma longitudinalmente $\delta\ell$ por acción de una fuerza F . La relación entre esta fuerza y la deformación longitudinal es por definición

$$\frac{F}{a^2} = Y \frac{\delta\ell}{\ell}.$$

A esta deformación se agrega una compresión transversal asociada

$$\frac{\delta a}{a} = -\sigma \frac{\delta\ell}{\ell},$$

donde σ se denomina coeficiente de Poisson y también depende del material. Cuando en un sólido las deformaciones provocan una fuerza $\mathbf{f}\Delta V$ sobre el elemento de volumen ΔV , podemos pensar que esta es la resultante de las tensiones que recibe sobre su superficie: sobre la cara cuya normal se halla en la dirección β aparece una fuerza por unidad de área en la dirección α que se representa mediante el tensor de tensiones $T_{\alpha\beta}$. La fuerza resultante sobre este elemento de volumen tendrá entonces componente α

$$\oint \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} dS_{\beta} = \int \sum_{\beta} \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} dV = \int f_{\alpha} dV,$$

donde utilizamos el teorema de la divergencia. Concluimos que la fuerza es entonces la divergencia del tensor de tensiones

$$f_{\alpha} = \sum_{\beta} \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}}.$$

Entonces podemos reescribir la definición del módulo de Young para una varilla en la dirección x cuando no hay fuerzas en las direcciones y o z como $T_{xx} = Y\epsilon_{xx}$.

Al desplazarse cada elemento del sólido, podemos imaginar que se activa un sistema de resortes acoplados, que son los que transmiten las ondas acústicas. Para evidenciarlo, consideramos nuestra varilla de área transversal a^2 , despreciando cambios en las direcciones y o z , lo que equivale a suponer nulo el coeficiente de Poisson. Los tensores de deformaciones y de tensiones tienen solo una componente de interés: planteamos la ecuación de Newton para un elemento diferencial tomando la fuerza como la divergencia del tensor de tensiones

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = f_x = \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} = Y \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial x}.$$

Como $\epsilon_{xx} = \partial u_x / \partial x$, obtenemos la conocida ecuación de ondas

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = Y \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2},$$

correspondiente a una perturbación que se desplaza con velocidad $c_{\ell} = \sqrt{Y/\rho}$. Para una onda tridimensional deben considerarse tres polarizaciones: una longitudinal y dos transversales. En un medio isotrópico las respectivas velocidades resultan

$$v_{\ell} = \sqrt{\frac{Y(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}}; \quad v_t = \sqrt{\frac{Y}{2\rho(1+\sigma)}}.$$

En un cristal cualquiera no hay solo dos constantes elásticas Y y σ , y su número total depende de la simetría del cristal: en uno cúbico hay tres constantes independientes, mientras que en un romboédrico (celda unitaria cúbica estirada según una diagonal), seis.

7.2. Cristal armónico cuántico

El principio de correspondencia nos permite asociar osciladores cuánticos a cada modo normal encontrado en las secciones anteriores. Cada modo normal de una rama j con frecuencia $\omega_j(\mathbf{k})$ aportará al sistema una energía $(n_{\mathbf{k}j} + 1/2)\hbar\omega_j(\mathbf{k})$, con $n_{\mathbf{k}j} = 0, 1, 2, \dots$. La energía que puede intercambiarse con estos osciladores está entonces cuantizada, ya que la mínima cantidad que puede intercambiarse es $\hbar\omega_j(\mathbf{k})$. Estos cuantos de energía se denominan “fonones”, en alusión a su relación con las ondas acústicas.

En el caso de una red monoatómica simple sabemos que tenemos $3N$ modos normales. La energía total asociada a estos osciladores cuánticos desacoplados es entonces

$$E = \sum_{\mathbf{k},j} \left(n_{\mathbf{k}j} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_j(\mathbf{k})$$

(j señala cada rama que surge de la relación de dispersión). En el contexto del ensamble canónico, para conectar con la termodinámica debemos calcular la función partición, que nos permite encontrar la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen

$$f \equiv \frac{F}{V} = -\frac{k_B T}{V} \ln \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right), \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T},$$

donde la suma debe abarcar todos los estados r compatibles con las restricciones del problema.

Como todos los osciladores son independientes, la función partición total Z_{3N} es igual al producto de las particiones $z_{\mathbf{k}j}$ asociadas a cada oscilador

$$Z_{3N} = \prod_{\mathbf{k},j} z_{\mathbf{k}j}, \quad \text{con} \quad z_{\mathbf{k}j} = \sum_{n_{\mathbf{k}j}=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})(n_{\mathbf{k}j}+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \right)^n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})}}.$$

Entonces

$$f = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{2} + \frac{k_B T}{V} \sum_{\mathbf{k},j} \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \right),$$

de donde (ejercicio)

$$u = \left. \frac{\partial(\beta f)}{\partial \beta} \right|_{V,n} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{2} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} - 1}$$

El primer término de la derecha corresponde a la energía de punto cero $u_o = u(T=0)$, ya que la sumatoria del segundo término se anula cuando $T \rightarrow 0$. Esta expresión general nos permite encontrar el calor específico (por unidad de volumen) c_v , siempre que conozcamos la distribución de poblaciones $\omega_j(\mathbf{k})$.

Para temperaturas altas, es decir para $\beta \rightarrow 0$, podemos aproximar (ejercicio)

$$u(T) \approx u_o + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},j} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k}) [1 + \beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})/2 + \dots]} \approx u_o + \frac{k_B T}{V} \sum_{\mathbf{k},j} [1 + \mathcal{O}(\beta)],$$

de donde concluimos que, tal como lo predice la clásica, se cumple $c_v \rightarrow 3nk_B$. La expresión anterior nos permite además proporcionar una primera corrección a c_v en el límite de altas temperaturas.

Cuando realizamos los cálculos para una red con una base de p núcleos por celda primitiva, habrá 3 ramas acústicas (cada una con N modos), y $3(p-1)$ ramas ópticas. Las expresiones anteriores solo cambian en el hecho de que deben involucrar $3pN$ osciladores desacoplados (en lugar de $3N$), de manera que tendremos $3pN$ contribuciones en las sumatorias. Por supuesto, estas sumas sobre \mathbf{k} se convierten en integrales cuando pasamos al límite termodinámico, ya que la variable \mathbf{k} se vuelve continua.

En el régimen de bajas temperaturas ($\beta \rightarrow \infty$), en esa integral debe contemplarse la inclusión de todas las ramas en el índice j . En este caso las frecuencias altas ($\hbar\omega \gg k_B T$) no contribuirán apreciablemente a la energía interna o al calor específico: para considerar el aporte de las frecuencias bajas sabemos que solo es necesario incluir las 3 ramas acústicas, ya que en este límite las ramas ópticas no tendrán incidencia. Si bien en la sección anterior desarrollamos explícitamente el hamiltoniano clásico para una red tridimensional monoatómica, puede mostrarse que también en una red con base vale la aproximación (29) para $|\mathbf{k}|$ pequeños, de modo que para evaluar el aporte de las ramas acústicas consideramos $\omega_j = c_j(\hat{\mathbf{k}})k$ al computar la energía interna para bajas temperaturas

$$u = u_o + \sum_j \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_j(\hat{\mathbf{k}})k}{e^{\beta\hbar c_j(\hat{\mathbf{k}})k} - 1}.$$

Sustituyendo $x \equiv \hbar c_j(\hat{\mathbf{k}})k/(k_B T)$ obtenemos

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1},$$

donde tomamos $1/c^3$ como el valor medio de $1/[c_j(\hat{\mathbf{k}})]^3$ en todas las orientaciones

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_j \int \frac{d\Omega}{4\pi [c_j(\hat{\mathbf{k}})]^3},$$

y la integral (independiente de T), puede reescribirse como

$$\int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty dx x^3 e^{-nx} = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

(buscamos esa sumatoria por ejemplo en la tabla Schaum). Reuniendo toda esta información, obtenemos el comportamiento de c_v a bajas temperaturas, el cual concuerda con los datos logrados experimentalmente

$$c_v \approx \frac{2\pi^2 k_B}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (T \rightarrow 0).$$

Para el rango de temperaturas intermedias es necesario conocer más detalles acerca de las distribuciones $\omega_j(\mathbf{k})$. Veremos dos alternativas, que en realidad ya presentamos en otras ocasiones.

7.2.1. Esquema de Debye

En este modelo se extiende la suposición de que todas las ramas del espectro vibracional se representan solo mediante 3 ramas (acústicas) en las que $\omega = ck$. Además, las integrales en el espacio k , que deberían abarcar la PZB, se sustituyen por integrales en una esfera de radio k_D que contiene los N vectores \mathbf{k} permitidos. Análogamente a lo que desarrollamos en cálculos anteriores, podemos ver que el volumen en el espacio k asociado a 1 vector \mathbf{k} posible es $(2\pi)^3/V$, de manera que el volumen asociado a los N vectores \mathbf{k} es

$$(2\pi)^3 \frac{N}{V} = \frac{4}{3} \pi k_D^3 \quad \Rightarrow \quad n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}.$$

Con estas identificaciones,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} dk \frac{k^3}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \right].$$

Definimos la *frecuencia de Debye* ω_D como la máxima frecuencia de los modos normales presentes en el sistema, que se conecta con la *temperatura de Debye* Θ_D mediante la relación

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c k_D.$$

Θ_D da una idea sobre la temperatura a partir de la cual todos los modos normales participan en los intercambios de energía del sistema, y su valor puede variar aproximadamente entre 100 K y 2000 K. Si en la expresión anterior realizamos el cambio de variable $x \equiv \hbar c k/(k_B T)$ obtenemos

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

Para el límite de bajas temperaturas puede aproximarse la integral por el resultado de integrar entre 0 e ∞ , de modo que (ejercicio)

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \simeq 234 nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

7.2.2. Modelo de Einstein

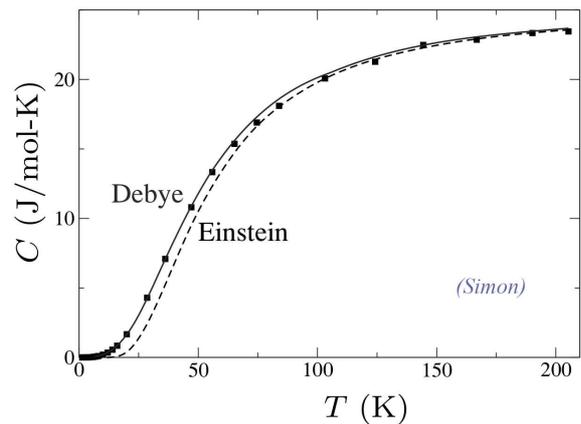
En lugar de representar las ramas ópticas por la relación de Debye con k grande, pueden mantenerse esas relaciones para las 3 ramas acústicas, mientras que para las ópticas se recurre a la aproximación de Einstein, en la que se asigna una frecuencia constante $\omega(\mathbf{k}) = \omega_E$. Entonces cada rama óptica aporta a la densidad de energía por unidad de volumen

$$u^{\text{opt}} = \frac{n\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/(k_B T)} - 1},$$

de modo que si hay r ramas ópticas, su aporte al calor específico por unidad de volumen es

$$c_v^{\text{opt}} = rnk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/(k_B T)}}{[e^{\hbar\omega_E/(k_B T)} - 1]^2}.$$

Si bien el modelo de Debye es posterior al de Einstein y surgió porque a bajas temperaturas era evidente que debían contribuir en mayor grado las frecuencias bajas, está claro que en el esquema de Debye no se tiene en cuenta de ningún modo el aporte de las ramas ópticas, cuyas frecuencias son mayores que las acústicas. Por este motivo suelen elegirse alternativamente uno u otro modelo, adaptándolos según el caso.



7.3. Medición de relaciones de dispersión

Mediante la irradiación de un material y la detección del producto resultante es posible extraer información sobre la energía intercambiada con la muestra utilizada. Para esto suelen utilizarse rayos x o neutrones, prestando especial atención a los ángulos de dispersión de la radiación, en configuraciones experimentales similares a las de los experimentos de difracción. En aquellos casos el interés estaba puesto en las dispersiones *elásticas* de neutrones o fotones, es decir sin que los cuantos de radiación perdieran la energía E con la que inciden: solo su impulso \mathbf{p} cambia a \mathbf{p}' con $|\mathbf{p}'| = |\mathbf{p}|$, cumpliéndose la ley de Bragg (condición de von Laue) —o lo que es lo mismo, el cristal puede absorber un impulso $\hbar\mathbf{K}$, donde \mathbf{K} es un vector de la red recíproca (ver §2.3).

Cuando se analizan los casos de absorción o emisión de un fonón de la rama j con vector de onda \mathbf{k} y energía $\hbar\omega_j(\mathbf{k})$, los cuantos de radiación emergente tienen impulso \mathbf{p}' con $|\mathbf{p}'| \neq |\mathbf{p}|$ y energía $E' \neq E$: la energía y el impulso totales deben conservarse

$$E' = E \pm \hbar\omega_j(\mathbf{k}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K},$$

donde el signo “+” corresponde a la absorción de un fonón (su energía e impulso son transferidos a la radiación emergente), mientras que el signo “-” señala la emisión de un fonón (la radiación pierde esa energía).

Los instrumentos de medición realizan un barrido discreto de energías y ángulos de dispersión de la radiación, aunque la asignación de valores en esos intervalos corresponde a una visualización de los fenómenos dentro de un continuo de posibilidades. En el caso de radiación electromagnética con longitudes de onda en el rango visible, las pérdidas de energía son muy pequeñas, pero los interferómetros modernos pueden discriminarlas: el reciente desarrollo de láseres con diferentes longitudes de onda hizo que la *espectroscopía Raman* tuviera una importante evolución, y actualmente resulta imprescindible en los estudios de ciencia de materiales.

8. Límites de la aproximación de una partícula (basado en el texto de Ashcroft)

Vimos que la teoría de Bloch resuelve satisfactoriamente el problema de un electrón en un potencial periódico. El sistema físico que representamos mediante el hamiltoniano que involucra a un solo electrón presenta algunas dificultades, relacionadas con las interacciones entre electrones, que son de diferente naturaleza, y que no pueden incluirse en un potencial periódico efectivo. En particular, sabemos que las funciones de onda conjuntas Ψ de sistemas donde intervienen muchas partículas de espín 1/2 deben ser antisimétricas ante permutaciones entre pares, lo que es imposible reflejar a través de la resolución de un problema con un solo electrón.

La ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano correspondiente a los electrones en presencia de los iones inmóviles¹¹ de un sólido es

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\ell} \nabla_{\ell}^2 \Psi + \sum_{\ell} U_{\text{ion}}(\mathbf{r}_{\ell})\Psi + \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq \ell'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|} \Psi = E\Psi,$$

¹¹Computamos por separado las vibraciones colectivas del material.

donde el potencial de interacción con los iones en los sitios de la red cristalina \mathbf{R} es

$$U_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} .$$

Esta idea de núcleos inmóviles que interactúan con la nube de carga que trasladan los electrones es conocida como *aproximación de Born-Oppenheimer*, y si bien se adecua perfectamente a este caso, no puede aplicarse en sistemas en los que las posiciones de los núcleos se ven afectadas por la evolución de los electrones.

Cuando el número N de electrones que interviene en este sistema es algo mayor que 10, la resolución resulta imposible, por lo que se recurre a métodos aproximados llamados “autoconsistentes”, que presentamos sintéticamente a continuación. Si las soluciones individuales se denotan con ψ_j , la densidad de electrones por unidad de volumen puede escribirse

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 .$$

Entonces la energía de interacción entre electrones puede expresarse como

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} ,$$

donde no es necesario “descontar” la interacción de un electrón consigo mismo, ya que es despreciable frente a la contribución de los otros 10^{20} . La función de onda conjunta para partículas *distinguibles* es $\Psi = \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) \dots \psi_N(\mathbf{r})$, de modo que la ecuación de Schrödinger puede separarse como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\ell}^2 \psi_{\ell} + [U_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r})] \psi_{\ell} = \epsilon_{\ell} \psi_{\ell} .$$

Estas son las **ecuaciones de Hartree**, y componen un sistema de N ecuaciones para las N funciones de onda individuales ψ_{ℓ} , las cuales intervienen (todas ellas) en la construcción de la energía de interacción U_{ee} entre pares: por este motivo se denomina “autoconsistente”. Para su resolución deben llevarse a cabo iteraciones, que permitan estimar cada vez mejor U_{ee} , a medida que las funciones de onda convergen a las soluciones correctas.

También es posible procurar una resolución aproximada del problema, recurriendo al principio variacional, es decir, minimizando el valor de expectación E_{Ψ} para el hamiltoniano total

$$E_{\Psi} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\langle \Psi | \Psi \rangle = 1) .$$

Utilizando multiplicadores de Lagrange ε_j para los vínculos $\langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$, las condiciones de extremo para la estimación anterior pueden escribirse

$$\frac{\delta E_{\Psi}}{\delta \psi_{\ell}^*(\mathbf{r})} - \frac{\delta}{\delta \psi_{\ell}^*(\mathbf{r})} \sum_j \varepsilon_j \int d^3r' \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') = 0 .$$

Estas ecuaciones coinciden con las de Hartree, aunque resta superar la discrepancia que surge en relación con la solución formal: hay interacción electrostática de cada electrón con los *otros electrones*, pero no con ellos mismos.

Los problemas de la descripción precedente se resuelven respetando el principio de exclusión de Pauli, es decir construyendo una función de onda conjunta Ψ antisimétrica que incorpore adecuadamente la dependencia de los estados con las coordenadas espaciales $\{\mathbf{r}_{\ell}\}$ y las de espín $\{\sigma_{\ell}\}$, a través de todas las permutaciones posibles p entre pares

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \psi_{p_1}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \psi_{p_2}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \dots \psi_{p_N}(\mathbf{r}_N, \sigma_N) .$$

Esta construcción se conoce con el nombre de *determinante de Slater*, y pone en evidencia que los electrones no pueden considerarse como partículas independientes, aun cuando la interacción electrostática entre ellos pudiera ser poco importante. En los casos en los que el hamiltoniano no involucra los espines, las funciones de onda individuales pueden factorizarse, es decir $\psi_{\ell}(\mathbf{r}_{\ell}, \sigma_{\ell}) = \phi_{\ell}(\mathbf{r}_{\ell}) \chi(\sigma_{\ell})$. Introducimos entonces estas funciones en la estimación del valor de expectación del hamiltoniano, lo que, siempre que $\langle \psi_{\ell} | \psi_j \rangle = 1$, nos conduce a (ejercicio)

$$E_{\Psi} = \sum_j \int d^3r \psi_j^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{j,\ell} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\ell}(\mathbf{r}')|^2 - \\ - \frac{1}{2} \sum_{j,\ell} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{\sigma_j, \sigma_{\ell}} \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_{\ell}^*(\mathbf{r}') \psi_{\ell}(\mathbf{r}) .$$

Aplicando el principio variacional, es decir, exigiendo la condición de extremo para E_Ψ , obtenemos las **ecuaciones de Hartree-Fock**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_j(\mathbf{r}) + U_{\text{ion}}(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \sum_{\ell} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{\ell}^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')\psi_{\ell}(\mathbf{r})\delta_{\sigma_j,\sigma_{\ell}} = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}).$$

El último término del miembro izquierdo no aparece en las ecuaciones de Hartree: se denomina “término de intercambio” para diferenciarlo del *término directo* U_{ee} , y corresponde a energías surgidas por la naturaleza de las partículas indistinguibles. Este efecto aparece en cualquier sistema de partículas idénticas, es decir también interviene en los cálculos de orbitales para átomos aislados, o en los estudios de niveles moleculares. Sin embargo, para un sólido este término agrega demasiadas complicaciones y las correcciones que aporta suelen ser menores, salvo cuando se trata de un potencial U_{ion} débil, donde la aproximación de ondas planas puede resultar adecuada y entonces la *energía de intercambio* cobra relevancia. En ese caso, después de algunas cuentas que omitimos, la estimación para la energía del sistema resulta

$$E = N \left[\frac{3}{5}\varepsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right].$$

Esta es exactamente la energía que obteníamos sin tener en cuenta la antisimetría de las funciones de onda conjuntas, corregidas por intercambio a través del segundo término del corchete: este es el valor asignado a la energía de intercambio, y para los casos en que la aproximación de partícula libre resulta inapropiada, Slater propuso agregar esa energía *local* para reflejar el efecto que surge a raíz de la indistinguibilidad de las partículas, evitando complicaciones en los cálculos. Si bien este método es aparentemente rudimentario, en muchos estudios se lo ha mantenido, y se lo invoca como método de Hartree-Fock-Slater. Por supuesto, todas las expresiones anteriores deben modificarse adecuadamente cuando los espines aparecen en el hamiltoniano, con el cuidado adicional debido a que las $\psi_j(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ no podrán factorizarse.

Entre las muchas alternativas para superar los inconvenientes de cálculo, mencionamos el método de Thomas-Fermi, que propone reescribir U_{ion} y el término de intercambio a partir de la densidad local de carga $-en(\mathbf{r})$, que por supuesto también se expresa en términos de las soluciones buscadas; paralelamente, se aproxima la energía cinética del conjunto como función de la densidad electrónica. De este modo se da cuenta de las energías de interacción con los iones, incluyendo el apantallamiento, donde intervienen de las interacciones entre los electrones.

Si bien las ecuaciones de Hartree-Fock conducirían a resultados exactos, su resolución se torna imposible en sistemas termodinámicos. El modelo de Thomas-Fermi es una alternativa sencilla y rápida de estimar las soluciones, pero en muchos casos resulta muy impreciso, en particular porque representa una energía cinética alta donde hay alta densidad electrónica, pero no tanto donde los $\nabla\psi$ son importantes. Entre ambas descripciones se encuentran las ecuaciones de Kohn-Sham, que reescriben las funciones de onda individuales de manera que se obtienen ecuaciones de Schrödinger separadas; sin embargo, las autoenergías y autofunciones resultantes no corresponden a los electrones por separado, sino que se denominan autoestados de Kohn-Sham, y la interpretación física correcta se aplica a las densidades electrónicas encontradas.

Todos los modelos que se desarrollaron en base a cálculos que utilizan la densidad electrónica espacial son conocidos bajo el nombre de “teoría de funcionales de densidad” (DFT). Aunque formalmente fue planteada por Kohn y colaboradores (1964) para ser utilizada en materia condensada, su uso se popularizó rápidamente en otros sistemas que involucran muchos electrones, como átomos aislados o moléculas, y le mereció a Kohn el premio Nobel en química (1998). Entre las principales correcciones que se incluyen en estos desarrollos se encuentra la llamada interacción de intercambio, relacionada con la interdependencia entre las evoluciones de electrones con espines antiparalelos, no incluidas originalmente en el método de Hartree-Fock.

9. Semiconductores (basado en los textos de Ashcroft y Marder)

Esencialmente los semiconductores son malos aislantes, que a 0 K tienen las bandas de valencia llenas, separadas de las de conducción por una pequeña brecha de energías $\varepsilon_g \lesssim 2 \text{ eV}$. A temperatura ambiente, pronto veremos que la ocupación de la banda de conducción es proporcional a $e^{-\beta\varepsilon_g/2} \simeq 10^{-9}$, donde $\beta = 1/(k_B T)$ resulta $\approx 40 \text{ eV}^{-1}$ y $\varepsilon_g \simeq 1 \text{ eV}$. Esto significa que la conductividad eléctrica crece exponencialmente con T , al contrario de lo que ocurre en metales, donde las dispersiones reducen la conductividad ($\sigma = ne^2\tau/m$) al

aumentar la temperatura. En particular, a temperatura ambiente las resistividades típicas de un semiconductor pueden oscilar entre 10^{-3} y $10^9 \Omega \text{ cm}$, mientras que en un metal estas son $\approx 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ y en un buen aislante, $10^{22} \Omega \text{ cm}$. Estos rasgos atípicos atrajeron la atención científica ya en el siglo XIX, y se mantiene vigente en la actualidad.

Las impurezas en los semiconductores juegan un rol crucial en sus propiedades, aun cuando sus concentraciones sean tan bajas como $1/10^{10}$. La comprensión de su influencia en el material semiconductor en cuestión, y el control de su concentración en el mismo permite utilizar estas impurezas para proveer importantes propiedades de transporte, lo que se tornó posible mediante el notable desarrollo de la industria electrónica a través de los últimos 60 años. Por ejemplo, la resistividad del Ge dopado con Sb puede reducirse en un factor 10^{12} con la concentración de impurezas; por este motivo, cuando se trata de materiales preparados a propósito, no se habla de impurezas sino de “dopantes”, ya que no se trata de un defecto del material.

Las brechas de energía ε_g pueden medirse con buena precisión mediante absorción óptica, aunque también es posible inferir los valores de ε_g de la dependencia de la conductividad con la temperatura, como veremos más adelante. Cuando se ilumina un semiconductor con radiación electromagnética de frecuencia ω , esta lo atraviesa más o menos libremente hasta que la frecuencia de los fotones alcanza para que $\hbar\omega$ supere ε_g , y entonces hay un abrupto crecimiento de la absorción de esa radiación. Si bien los procesos que ocurren son bastante complejos, podemos resaltar algunos rasgos sobre estas determinaciones mediante absorción óptica:

- En una transición que involucre un fotón deben conservarse la energía y el impulso totales. En Si y Ge, el mínimo ε_c de las energías $\varepsilon(\mathbf{k})$ en la banda de conducción no está en el punto $\Gamma = (0, 0, 0)$, donde se encuentra el máximo ε_v de la banda de valencia: se trata de “semiconductores indirectos”, y las transiciones que acompañan la absorción o emisión de los fotones con energía $\hbar\omega$ son mediadas por fonones que permiten balancear la energía y el momento totales, aunque su energía resulta irrelevante en las mediciones, excepto en semiconductores con brechas indirectas excepcionalmente pequeñas. Si bien estos materiales son ampliamente utilizados, muchas aplicaciones ópticas requieren semiconductores *directos* como el GaAs, en el que los dos extremos que determinan ε_g se ubican en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.
- Al reducir la energía de los fotones casi hasta el borde de la banda, donde se espera que la absorción óptica se anule, suelen aparecer uno o más picos estrechos: reflejan “excitones”, es decir, pares electrón-hueco ligados, cuyas energías pueden hallarse apenas debajo de las energías asociadas con un solo electrón.
- Los fotones con $\hbar\omega < \varepsilon_g$ se siguen absorbiendo (mucho menos que las energías mayores) debido a la presencia de impurezas (y de otros fenómenos).

Como señalamos en §5.1.1 pueden ajustarse las relaciones de dispersión cerca de los respectivos extremos de cada banda

$$\begin{cases} \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{k} & \text{conducción, } e^- \\ \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{k} & \text{valencia, } h^+ \end{cases},$$

donde \mathbf{M} es el tensor de masa efectiva correspondiente. En el máximo de la banda de valencia, el Si, el Ge y el GaAs presentarían una degeneración 3 si no interviniera el espín de los electrones; sin embargo, la interacción espín-órbita desdobra las bandas en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ donde ocurre ese máximo, dejando la de mayor energía con degeneración 2: allí las curvaturas son diferentes, lo que implica movilidades distintas, aludiendo entonces a *huecos pesados* y *huecos livianos*, ambos con su respectiva contribución al transporte. En virtud de la alta simetría asociada con Γ , las correspondientes superficies de energía allí resultan esféricamente simétricas, de manera que los tensores de masa efectiva son proporcionales a la identidad.

9.1. Poblaciones en equilibrio termodinámico

Si $g_c(\varepsilon)$ es la densidad de estados en la banda de conducción, el número de electrones por unidad de volumen en esa banda puede escribirse

$$n(T) = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon g_c(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

mientras que en la banda de valencia el número de huecos por unidad de volumen es

$$p(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g_v(\varepsilon) \left[1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right] = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g_v(\varepsilon) \frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

donde $g_v(\varepsilon)$ es la densidad de estados en esa banda. Estas densidades se simplifican para semiconductores *no degenerados*, es decir, con probabilidades muy pequeñas para ocupar bordes de banda, lo que ocurre cuando se cumple $\mu - \varepsilon_v \gg k_B T$ y $\varepsilon_c - \mu \gg k_B T$ —a menudo se toma como criterio práctico $\varepsilon_c - \mu > 3k_B T$, teniendo presente que la excitación térmica es bastante menor que las brechas ε_g . En estos semiconductores no degenerados, $n \sim 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ o menos, por lo que presentan un comportamiento muy diferente de los metales, en los que $n \sim 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3$.

En los dispositivos electrónicos, la densidad de *dopantes* suele alcanzar para que no se cumpla el criterio de semiconductor no degenerado. Sin embargo, muchas veces las propiedades de estos dispositivos son condicionadas por regiones poco dopadas, mientras que las muy dopadas funcionan como corto-circuito y pueden ignorarse.

Cuando el semiconductor es no degenerado, las expresiones anteriores pueden aproximarse como

$$n(T) = N_c(T) e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)}, \quad p(T) = P_v(T) e^{-\beta(\mu - \varepsilon_v)}, \quad (30)$$

donde definimos las cantidades $N_c(T)$ y $P_v(T)$, *independientes de μ* , como

$$N_c(T) = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon g_c(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_c)} \quad \text{y} \quad P_v(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g_v(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon_v - \varepsilon)}. \quad (31)$$

Las exponenciales de estas últimas expresiones hacen que en las integrales pesen mucho los bordes de cada banda: en lugar de tomar las $g(\varepsilon)$ como constantes, conviene recurrir a las expansiones cuadráticas cerca de los extremos para escribir

$$g_c(\varepsilon) = \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_c - \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{k}\right),$$

que puede expresarse en una base que diagonalice \mathbf{M} , con lo cual

$$g_c(\varepsilon) = \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_c - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{k_\alpha^2}{m_\alpha}\right),$$

donde m_α son los elementos diagonales de \mathbf{M} . Definiendo

$$m_n = (m_1 m_2 m_3)^{1/3} \quad \text{y} \quad \mathbf{q} = \left(\frac{k_1}{\sqrt{m_1}}, \frac{k_2}{\sqrt{m_2}}, \frac{k_3}{\sqrt{m_3}}\right),$$

puede reescribirse

$$g_c(\varepsilon) = 2 \int d^3 q \frac{m_n^{3/2}}{(2\pi)^3} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_c - \frac{\hbar^2 q^2}{2}\right) = \sqrt{2(\varepsilon - \varepsilon_c)} \frac{m_n^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} M_c,$$

donde M_c es el número de mínimos simétricamente equivalentes de la banda de conducción —en el caso del Si $M_c = 6$, mientras que para el Ge $M_c = 8$. Entonces podemos avanzar con el cálculo de las integrales (31), definiendo para el caso de los huecos $m_p^{3/2} = m_{pl}^{3/2} + m_{pp}^{3/2}$, es decir teniendo en cuenta la contribución de los huecos livianos (pl) y los pesados (pp), arribando a (ejercicio)

$$N_c(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_n k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} M_c, \quad P_v(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_p k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$$

(¿por qué en $P_v(T)$ no aparece un factor equivalente a M_c ?).

Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Para encontrar las poblaciones $n(T)$ y $p(T)$ de equilibrio es necesario conocer el potencial químico μ , aunque afortunadamente el producto de estas poblaciones no depende de μ

$$n(T)p(T) = N_c P_v e^{-\beta \varepsilon_g} \quad (\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v).$$

Este resultado, conocido como “ley de acción de masas”, implica que para cada temperatura alcanza con conocer la población de uno de los portadores para determinar la del otro. La presencia de impurezas en el semiconductor es determinante para lograrlo, por lo que hay que diferenciar la situación de un cristal puro o *semiconductor intrínseco* del caso de un cristal con impurezas agregadas controladamente (*dopantes*) o *semiconductor extrínseco*.

Cuando se trata de un semiconductor intrínseco, a cada electrón en la banda de conducción corresponde un hueco en la banda de valencia, es decir $n_i(T) = p_i(T)$, lo que nos permite despejar

$$n_i(T) = \sqrt{N_c P_v} e^{-\beta \varepsilon_g / 2} \left(= N_c e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)} = P_v e^{-\beta(\mu - \varepsilon_v)} \right),$$

de manera que el potencial químico para un semiconductor intrínseco se escribe

$$\mu_i = k_B T \ln \frac{n_i}{N_c} + \varepsilon_c = \varepsilon_v + \frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p}{m_n} - \frac{1}{2} k_B T \ln M_c.$$

Podemos encontrar la energía de Fermi para este sistema como el límite de μ_i para bajas temperaturas

$$\varepsilon_F = \mu_i \xrightarrow{T \rightarrow 0} \varepsilon_v + \frac{\varepsilon_g}{2},$$

o sea, justo entre ε_v y ε_c .

En el caso de un semiconductor extrínseco, al utilizar ciertas impurezas como dopantes, la física cambia drásticamente. Como las concentraciones de estos dopantes siguen siendo pequeñas, pueden utilizarse expresiones similares a las (30): los valores de las integrales para $N_c(T)$ y $P_v(T)$ no varían sustancialmente, pero el potencial químico se acercará a la banda de valencia o de conducción, según la naturaleza de las impurezas, y esto tendrá una incidencia importante a través de las exponenciales de las expresiones (30). Con esta idea, para el caso general de semiconductor extrínseco no degenerado, suelen escribirse las poblaciones de las bandas de interés en términos de las poblaciones del semiconductor intrínseco

$$n(T) = n_i(T) e^{\beta(\mu - \mu_i)} \quad \text{y} \quad p(T) = n_i(T) e^{-\beta(\mu - \mu_i)}.$$

Las impurezas desbalancean el equilibrio de estas poblaciones, es decir, $\Delta n \equiv n - p \neq 0$; no obstante sigue valiendo la ley de acción de masas, es decir (ejercicio)

$$np = n_i^2 \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{c} n \\ p \end{array} \right\} = \frac{\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2}}{2} \pm \frac{\Delta n}{2}. \quad (32)$$

Con estas expresiones podemos explicitar el nivel (relativo) de impurezas como función del potencial químico

$$\frac{\Delta n}{n_i} = 2 \sinh [\beta(\mu - \mu_i)].$$

La validez de las expresiones anteriores se basa en el hecho de que estamos analizando el régimen no degenerado, de modo que si μ_i está bastante apartado de ε_c o de ε_v (en comparación con $k_B T$), μ también deberá estarlo, salvo cuando se cumpla que $\Delta n \gg n_i$.

9.2. Niveles de impurezas

Algunas impurezas son átomos que aportan un electrón extra a la banda de conducción, y por ese motivo se denominan *dadoras*. En cambio cuando proveen huecos extra, es decir, pueden alojar fácilmente un electrón de la banda de valencia, se denominan *aceptoras*.

Las impurezas dadoras son átomos de mayor valencia que la de la matriz, es decir, disponen de más electrones “para compartir” que los átomos del semiconductor puro. Por ejemplo, el Ge ($Z_a = 32$) cuenta con 4 electrones de valencia por ion, y puede presentar impurezas de As ($Z_a = 33$), que comparte 5 electrones por átomo; en la red cristalina, el átomo de arsénico se comporta casi como uno de germanio, pero su núcleo suma una carga positiva $+e$ extra en un sitio fijo de la red, junto con su electrón de valencia adicional. Supongamos entonces que tenemos N_d impurezas dadoras por unidad de volumen, que representan a N_d cargas $+e$ dispersas irregularmente en sitios fijos de la red acompañadas por N_d electrones. Cada uno de esos núcleos en el estado fundamental puede ligarse a un electrón: si se tratara de átomos aislados, esta energía de ligadura para el As sería de 9,81 eV; pero como la impureza está inmersa en la estructura del semiconductor, la energía requerida para romper este enlace se reduce considerablemente hasta 0,013 eV. El motivo de esta reducción es que un electrón en presencia de este centro con carga $+e$ se mueve dentro del semiconductor “anfitrión” de constante dieléctrica ϵ con una masa efectiva m^* en el vacío: esto puede representarse con un átomo de hidrógeno que en el centro de atracción tiene una carga $+e/\epsilon$, por lo cual el potencial involucra el producto de las cargas $-e^2/\epsilon$ en lugar de $-e^2$, actuando sobre una masa m^* en lugar de m . Entonces el radio de la primera órbita de Bohr, en lugar de $a_0 = \hbar^2/(me^2)$, en este caso es (ejercicio)

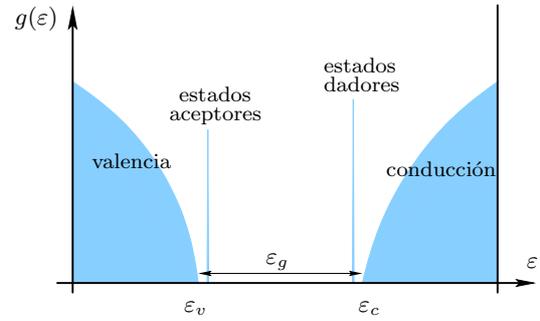
$$r_o = \frac{m}{m^*} \epsilon a_0,$$

con lo cual la autoenergía del estado fundamental resulta

$$E_o = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \times 13,6 \text{ eV}$$

en lugar de $me^4/(2\hbar^2) = 13,6 \text{ eV}$. Valores típicos de r rondan los 100 Å, es decir, las funciones de onda se extienden bastante sobre el medio dieléctrico, lo que justifica el enfoque macroscópico que hemos planteado. En general las energías de ligadura de estos átomos ficticios son muy chicas (unas 1000 veces menores) comparadas con las brechas entre las bandas de conducción y de valencia: las impurezas dadoras agregan niveles electrónicos apenas por debajo de ϵ_c .

El mismo razonamiento puede aplicarse a impurezas aceptoras, que tienen menor valencia (en general, un electrón menos) que los átomos de la matriz —un ejemplo es impurezas de Ga ($Z_a=31$) en Ge ($Z_a=32$). Entonces pensamos que aparece una carga $-e$ en un sitio fijo de la red (el átomo dopante), y un hueco ligado a él en el cristal. Quedan como ejercicio los detalles para completar la descripción, y aquí destacamos que como resultado, se agrega un nivel electrónico ϵ_a apenas por encima de ϵ_v . Respecto de la brecha de energía



debe cumplirse una relación análoga a la del caso anterior, es decir, $\epsilon_a - \epsilon_v$ resulta bastante menor que ϵ_g .

Algunos ejemplos típicos de impurezas aceptoras en Si o Ge son B, Al, Ga, In y Tl; mientras que impurezas dadoras comunes son P, As, Sb y Bi. Como dijimos, los niveles agregados por estas impurezas están muy cerca de ϵ_v o de ϵ_c , es fácil conseguir su excitación térmica, para que los electrones sean promovidos a la banda de conducción en el caso de las impurezas dadoras, o se remuevan de la banda de valencia en el caso de las impurezas aceptoras. En ambas situaciones se agregan portadores de carga que contribuyen notoriamente a las propiedades de transporte en los semiconductores: las impurezas dadoras aportan electrones a la banda de conducción, mientras que las aceptoras generan huecos en la banda de valencia.

Contribución al transporte

Para evaluar la población de estas impurezas en el equilibrio termodinámico, necesitamos multiplicar el número de sitios dadores N_d (aceptores N_a) por el número medio $\langle n \rangle_d$ ($\langle p \rangle_a$) de ocupación asociado a cada sitio, que puede evaluarse como

$$\langle n \rangle_d = \frac{\sum_r n_r e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)n_r}}{\sum_r e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)n_r}},$$

donde las poblaciones que deben considerarse son $n_r = 0$, $n_r = 1$ con espín up y energía ϵ_d , $n_r = 1$ con espín down y energía ϵ_d , y el caso $n_r = 2$ no puede darse **por la repulsión coulombiana entre electrones**. Esto implica que

$$\langle n \rangle_d = \frac{2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}} = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1},$$

de donde el número de electrones por unidad de volumen en los sitios dadores resulta

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1}.$$

Los niveles aceptores aportan huecos que contribuyen al transporte, y para analizar su población es conveniente pensar que la aparición de un hueco en la banda de valencia complementa la población de los sitios asociados con las impurezas aceptoras. Pensando en la aparición de una carga negativa $-e$ fija en la red, ligada a una carga positiva $+e$, a cada uno de los N_a sitios corresponden 1 o 2 huecos (ausencia de 1 o 0 electrones en esos estados), pero no 0 porque esto corresponde a 2 electrones que, como en el caso anterior, descartamos por la alta energía involucrada en su repulsión coulombiana. De esta manera se obtiene (ejercicio)

$$\langle n \rangle_a = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_a)} + 1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu - \epsilon_a)} + 1}.$$

Como el número medio de huecos $\langle p \rangle_a$ es el complemento de $\langle n \rangle_a$, es decir $\langle p \rangle_a = 2 - \langle n \rangle_a$, el número de huecos por unidad de volumen asociados a los sitios aceptores resulta

$$p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu - \varepsilon_a)} + 1} .$$

Población de los niveles en equilibrio térmico a $T > 0$

Cuando las impurezas no son *dopantes*, es decir no se han agregado deliberadamente, la descripción se complica, y es necesario analizar las diferentes situaciones que pueden darse, ya que las poblaciones de portadores en cada banda no coinciden. En el caso en que $N_d \geq N_a$, habrá N_a electrones de los N_d agregados (siempre por unidad de volumen) que en el estado fundamental pueden pasar a los niveles aceptores: a $T = 0$ la banda de valencia entonces está llena y también están completos los niveles aceptores disponibles, quedando $N_d - N_a$ niveles dadores ocupados, y la banda de conducción, vacía.

A $T > 0$ se redistribuyen los electrones en los diferentes estados disponibles, debiendo balancearse las poblaciones de manera que el número de electrones en la banda de conducción n más los que están en los niveles dadores n_d deben superar a la población de $T = 0$, $N_d - N_a$ en una cantidad idéntica a la población de huecos en la banda de valencia p más la de los huecos p_a asociados con los niveles aceptores, de modo que se cumple

$$n + n_d = N_d - N_a + p + p_a .$$

Nuevamente suponemos que la energía de excitación térmica es suficientemente pequeña, es decir,

$$\varepsilon_d - \mu \gg k_B T \quad y \quad \mu - \varepsilon_a \gg k_B T .$$

Como ε_a y ε_d están muy cerca de los bordes de la brecha de energías, esta condición apenas modifica las suposiciones anteriores. Así, la excitación térmica *ioniza* casi por completo las impurezas, dejando poblaciones muy pequeñas en los sitios agregados, es decir $n_d \ll N_d$ y $p_a \ll N_a$, de manera que el balance anterior puede aproximarse como

$$\Delta n = n - p \simeq N_d - N_a .$$

Utilizando esta aproximación en las ecuaciones (32) que encontramos anteriormente, resulta

$$\left\{ \begin{array}{l} n \\ p \end{array} \right\} = \frac{1}{2} \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2} \pm \frac{N_d - N_a}{2} \quad \Rightarrow \quad \frac{N_d - N_a}{n_i} = 2 \sinh [\beta(\mu - \mu_i)] .$$

Esta relación nos permite explicitar la dependencia del potencial químico con la temperatura, siempre que se mantengan válidas las aproximaciones introducidas.

9.3. Semiconductores inhomogéneos y electrónica

Entre los motivos que despiertan mayor interés por estudiar los semiconductores se encuentran sus numerosas aplicaciones a la electrónica. El hecho de que la concentración de portadores sea mucho menor que en los metales da lugar a fenómenos que siempre resultaron novedosos respecto del transporte de carga.

Como la brecha de energía ε_g en el caso del germanio es bastante pequeña, las fluctuaciones de la temperatura ambiente pueden ser suficientemente altas como para que la población de la banda de conducción varíe mucho, al punto que las propiedades de transporte se modifican demasiado como para que este material resulte útil en la electrónica. En el silicio, en cambio, ε_g es el doble que en el Ge, y por lo tanto su respuesta se altera mucho menos con los cambios de temperatura; además siempre se forma en su superficie una capa de sílice (SiO_2), que al ser aislante suma otra propiedad favorable, por lo que el Si suele ser muy utilizado en desarrollos electrónicos.

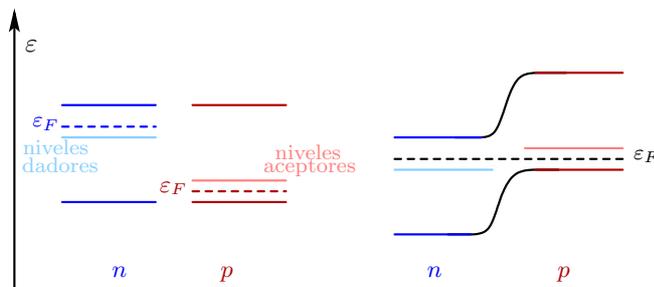
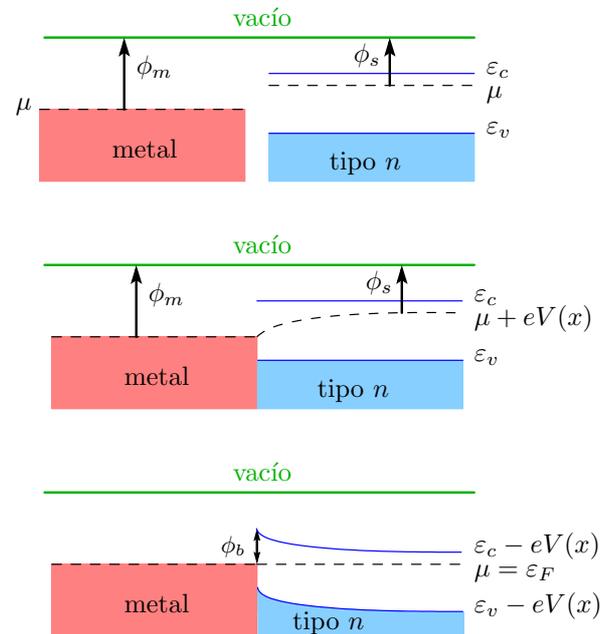
También se ha buscado combinar átomos de valencia similar al Ge o el Si, de manera que se compensen las propiedades de elementos con valencia 3 y 5. Uno de los compuestos semiconductores más comunes es el arseniuro de galio (GaAs), con $\varepsilon_g = 1,44$ eV, y otro del grupo de “semiconductores III-V” es el antimonio de indio (SbIn), aunque en este caso con $\varepsilon_g = 0,17$ eV. Paralelamente se han estudiado compuestos con valencias más distantes, como los “semiconductores II-VI”, combinando elementos de segundo y sexto grupos de la tabla periódica; ejemplos de este tipo son PbSe, PbTe y PbS. Y recientemente se ha avanzado en semiconductores más complicados, involucrando incluso más de dos elementos en ellos.

Antes de avanzar con las descripciones de los diferentes efectos que deseamos estudiar, recordemos que la atracción entre iones y electrones hace que siempre sea necesario invertir cierta energía para extraer electrones de

un material, aun en el caso de utilizar el modelo de electrones libres en un conductor. Esta energía se denomina *función trabajo* y puede determinarse experimentalmente mediante diferentes métodos, que no necesitamos detallar aquí; de todos modos tendremos presente esta función trabajo en los análisis que desarrollamos a continuación.

Diodo Schottky Cuando se ponen en contacto un metal y un semiconductor “tipo n ”, es decir con impurezas dadoras, si la función trabajo ϕ_s del semiconductor es menor que la del metal ϕ_m , y el potencial químico, mayor, para establecer el equilibrio fluyen electrones de los sitios dadores hacia el metal. Se genera entonces una zona de “vaciamiento” (*depletion*) en el semiconductor, surgiendo una carga espacial positiva porque se fueron los electrones que mantenían la neutralidad, y por lo tanto aparece una diferencia de potencial en esa región. Como el potencial químico en esta situación se iguala, se produce el llamado *curvado de bandas* mostrado en la figura.

Al aplicar un voltaje en esta unión, se producen efectos muy diferentes según el signo que este tenga. Cuando el potencial en el metal se sube respecto del semiconductor, la barrera que deben atravesar los electrones se reduce, de manera que pueden fluir atraídos hacia el metal, generándose una corriente. En cambio cuando el potencial del metal cambia en el sentido contrario, los electrones ven una barrera ϕ_b mayor y por ende no puede circular corriente en ese sentido. Por ello estas uniones metal-semiconductor se conocen como *rectificadores*. Si el acoplamiento involucra un semiconductor “tipo p ”, es decir con impurezas aceptoras, el efecto es similar, respondiendo a una descripción análoga a la anterior.



Uniones semiconductoras ($p-n$) En este caso se involucran dos semiconductores, que al entrar en contacto reacomodan electrones en un entorno cercano a la unión para igualar los potenciales químicos. A medida que los electrones entran y los huecos salen, el voltaje de la región p empieza a reducirse y el de la región n a incrementarse, aumentando la diferencia de potencial electrostático entre ellos en esta región de *vaciamiento*. Nuevamente, se provoca el curvado de bandas cuando visualizamos el equilibrio con el potencial químico como constante a través de este acoplamiento. Cuando se aplica un voltaje externo, según su signo circula fácilmente corriente gracias al desnivel de energía, o bien este se torna tan elevado que impide que en la dirección opuesta fluyan cargas.

Las uniones $p-n$ tienen múltiples aplicaciones, y entre las más sencillas podemos citar el **efecto fotovoltaico**, que ocurre al iluminar uno de estos acoplamientos: la absorción de energía electromagnética permite la creación de pares $e^- - h^+$, de manera que al tener disponibilidad de portadores de carga circula corriente, la que desaparece cuando se interrumpe la iluminación: los electrones son atraídos hacia la región n y los huecos, hacia la región p (¿seguro?). Esto permite diseñar celdas solares con este tipo de montajes, constituyendo la mayor fuente de energía suministrada para el transporte en el espacio exterior (principalmente fabricadas de silicio).

Este mismo principio permite explicar el proceso inverso: el **diodo emisor de luz** (LED: *light-emitting diode*) se activa haciendo circular corriente en el sentido opuesto, de manera que cuando las cargas atraviesan la unión $p-n$ se libera energía, en general como luz visible. Avanzando un poco más en este análisis arribamos a los **láseres semiconductores** o **láseres de inyección**, en los que la emisión de luz es un proceso mecano-cuántico en el que debe producirse una “inversión de población” (mayor ocupación en los estados excitados que en los de menor energía), y la emisión de la luz coherente es asistida mediante una onda estacionaria en cierta condición de resonancia para la región activa de la unión $p-n$. Los desarrollos tecnológicos recientes han permitido diseñar

diferentes estructuras de semiconductores compuestos que permiten abarcar todo el espectro de luz visible e incluso rangos más extendidos. Las emisiones de GaAs en el infrarrojo permiten operar los diferentes controles remotos de televisores, equipos de audio, etc. La luz azul lograda con GaN ha dado lugar a muchos avances, como la mayor compresión de información en los dispositivos de almacenamiento (un ejemplo es el sistema *Blu-Ray*), y ha sido motivo del premio Nobel de Física en 2014, ya que permitió completar la iluminación económica mediante leds.

También se utilizan uniones dobles, en particular para diseñar transistores: si el acoplamiento es *p-n-p*, uno de los semiconductores se dopa pesadamente con impurezasceptoras (denominándose estructura *p⁺-n-p*), de manera que la diferencia de portadores de carga en las distintas regiones hace que la corriente se establezca cuando por una unión circula una pequeña corriente como contrapartida para una corriente más elevada en el otro contacto. El transistor es justamente utilizado para entregar una señal de salida que se corresponde con cierta señal de entrada, pudiendo servir como rectificador, amplificador, oscilador, etc.

Entre otras muchas aplicaciones de las uniones *p-n* vale la pena mencionar el “enfriamiento Peltier”, en el que se aprovecha la diferencia de potencial que puede lograrse en la zona activa de estos acoplamientos para compensar la agitación térmica, provocando importantes gradientes de temperatura en regiones espaciales muy reducidas.

La creciente miniaturización de los dispositivos se ha facilitado en los últimos años, logrando que la electrónica de semiconductores se torne notablemente económica, a pesar de que en sus inicios la fabricación era rudimentaria y bastante *a tientas*. Actualmente pueden acomodarse cada vez más circuitos electrónicos en un área de 1 cm², utilizando frecuentemente la llamada *tecnología planar*, que utiliza una superficie de Si muy bien protegida por la capa de óxido estable que se forma sobre él. Un gran cristal de silicio se corta en láminas finas llamadas “*wafers*” de algunas décimas de mm o menos. El dopaje con dadores o aceptores se realiza mediante procesos de difusión, en regiones previamente atacadas con ácido para quitar el óxido, habitualmente regulando la temperatura en hornos muy controlados. El conjunto de los procesos involucrados es muy complejo, todos ellos controlados por computadoras, y hoy permiten fabricar estos cristales de hasta 30 cm de diámetro, los que pueden contener alrededor de 700 chips/cm². En algunos casos, uno de estos *wafers* puede costar hasta 250.000 dólares.

Una forma de sopesar los cambios ocurridos es comparando el número de transistores que pueden alojarse en estos chips: en 1970 un chip contenía unos 1000 transistores, mientras que en el año 2000 ese número ascendió a 256.000.000. Actualmente se cuenta con dispositivos electrónicos de apenas 40 nm, y seguramente pronto se superarán límites impensados hace poco tiempo.

10. Magnetismo (basado en el texto de Ashcroft)

Antes de abordar el estudio de propiedades magnéticas en los sólidos conviene repasar la relación entre trabajo magnético realizado sobre un sistema termodinámico y las variaciones en los potenciales termodinámicos asociados al mismo. Cuando expresamos este trabajo como (consideramos el caso en que $\mathbf{B}_e \parallel \bar{\mathbf{M}}$)

$$dW = B_e d\bar{M},$$

el campo B_e debe referirse a la inducción magnética *externa* (excluyendo el campo local) y \bar{M} representa el momento magnético total del sistema, es decir, es una variable *extensiva*. Para compatibilizar con las presentaciones de muchos libros de texto podemos utilizar el momento magnético por unidad de volumen $M = \bar{M}/V$. Por otro lado vale la pena aclarar que si bien en algún sistema de unidades $B_e = H_e$, es conveniente diferenciar entre el campo magnético H y la inducción magnética B , para que en la expresión anterior siempre tengamos cantidades de energía intercambiada.

También es importante notar que la energía libre de Helmholtz en un sistema magnético siempre es la transformada de Legendre de la energía interna U , donde cambiamos S por T

$$F(T, \bar{M}, N) = U - TS \quad (V \text{ se mantiene constante}).$$

Entonces al expresar una variación diferencial de este potencial

$$dF = -S dT + B_e d\bar{M} + \mu dN$$

identificamos la ecuación de estado

$$B_e = \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{M}} \right)_{T, N}.$$

En cambio la energía libre de Gibbs $G = F - B_e \bar{M}$ transforma además \bar{M} por B_e , con lo cual

$$dG = -S dT - \bar{M} dB_e + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \bar{M} = - \left(\frac{\partial G}{\partial B_e} \right)_{T,N},$$

y la susceptibilidad magnética (isotérmica) se escribe

$$\chi = \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial B_e} \right)_{T,N} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B_e^2} \right)_{T,N}.$$

10.1. Cálculo general de susceptibilidades atómicas

Al describir las propiedades magnéticas de un sólido siempre pensamos en la contribución de los electrones como partículas cargadas orbitando alrededor de los núcleos. Para ello construimos primero la energía cinética de cargas q en movimiento (asociadas a un ion), abarcando la contribución de cada masa, que en ausencia de campo resulta

$$T_o = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}.$$

En presencia de un campo magnético externo \mathbf{B}^{12} recurrimos a la transformación $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - (q/c)\mathbf{A}(\mathbf{r})$, para lo cual tenemos libertad en la elección del potencial vector $\mathbf{A}(\mathbf{r})$: en particular para un campo \mathbf{B} uniforme podemos utilizar

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad \text{que cumple} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{y} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0.$$

Definiendo $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ y utilizando el hecho de que $\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{A}_i = \mathbf{A}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_i$ (ejercicio), puede mostrarse que cuando se aplica un campo magnético externo \mathbf{B} la energía cinética resulta

$$T = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \sum_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_L^{(i)} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}_i^2,$$

donde $\hat{\boldsymbol{\mu}}_L^{(i)} = q/(2mc)\hat{\mathbf{L}}_i$ es el momento magnético asociado al movimiento orbital. Cuando la carga q es negativa, $\hat{\boldsymbol{\mu}}_L^{(i)}$ se opone a $\hat{\mathbf{L}}_i$: este es justamente el caso de los electrones con $q = -e$, de manera que, si elegimos $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$ (ejercicio),

$$T = T_o + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2),$$

donde $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ es el magnetón de Bohr, y $\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i$ es el momento orbital *total* del átomo.

Cuando identificamos el espín del electrón, hicimos la asociación con una carga $-e$ que *giraría* sobre su eje, en cuyo caso encontramos una relación análoga para el momento magnético intrínseco $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ y el momento angular intrínseco $\hat{\mathbf{s}} = (\hbar/2)\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ del electrón (utilizando las matrices de Pauli $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$)

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = -g_o \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{s}},$$

donde $g_o \simeq 2$ es el factor de Landé. De este modo podemos explicitar las correcciones al hamiltoniano \hat{H} para cada ion a partir del hamiltoniano \hat{H}_o en ausencia de campo (no hay interacciones entre iones)

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Vale la pena notar que si bien los nucleones tienen espín 1/2 como los electrones, su contribución a la interacción es despreciable, ya que su momento magnético intrínseco es varios órdenes de magnitud menor (10^{-6} - 10^{-8} veces). Vemos entonces que la presencia del campo externo modifica al hamiltoniano original de los iones a través del sumando

$$\Delta \hat{H} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2).$$

¹²Simplificamos la notación para \mathbf{B}_e .

Pronto veremos que los corrimientos de energías respecto del caso de campo nulo son pequeños, por lo que podemos pensar a $\Delta\hat{H}$ como una perturbación, es decir

$$E_n = E_n^o + \langle n | \Delta\hat{H} | n \rangle + \sum_{E_{n'} \neq E_n} \frac{|\langle n | \Delta\hat{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}. \quad (33)$$

Para estimar el tamaño de las correcciones, primero conviene comparar el término lineal en B con el cuadrático. Salvo que se anule, cualquier componente de $\langle n | (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) | n \rangle$ es del orden de \hbar , de modo que

$$\frac{\mu_B \mathbf{B}}{\hbar} \cdot \langle n | (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) | n \rangle = \mathcal{O}(\mu_B B) \simeq \frac{e\hbar B}{mc} = \hbar\omega_c.$$

Para un campo de 10^4 gauss (intenso), esta energía es bastante pequeña, pues resulta $\hbar\omega_c \simeq 10^{-4}$ eV. En el caso del término cuadrático en B , notemos que $\langle n | (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \simeq a_o^2$, es decir el cuadrado de las distancias interatómicas de la red, de modo que

$$\frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle n | (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle = \mathcal{O} \left[\left(\frac{eB}{mc} \right)^2 m a_o^2 \right] \approx \hbar\omega_c \left(\frac{\hbar\omega_c}{e^2/a_o} \right).$$

El denominador del paréntesis del miembro derecho es aproximadamente 27 eV, por lo que el aporte de este término será 10^{-5} veces el anterior: esta contribución será entonces despreciable aun para campos B intensos, siempre que la anterior no se anule.

10.2. Aislantes con todas las capas llenas

Si los iones del sólido tienen todas sus capas completas, el momento angular total L se anula, y también el espín total $S = 0$. En ese estado que notamos como $|0\rangle$ se cumple

$$\hat{\mathbf{J}} |0\rangle = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) |0\rangle = \hat{\mathbf{L}} |0\rangle = \hat{\mathbf{S}} |0\rangle = 0 |0\rangle \quad (\text{para cualquier proyección}).$$

Por lo tanto en este caso las correcciones para las autoenergías lineales en B se anulan, de modo que el corrimiento del estado fundamental resulta

$$\Delta E_o = \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle 0 | \sum (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle,$$

donde utilizamos el hecho de que $\langle \sum x_i^2 \rangle = \langle \sum y_i^2 \rangle = \langle \sum r_i^2 \rangle / 3$. Recordando que en virtud del acoplamiento con la fuente de campo, los valores de expectación de estos hamiltonianos están asociados con la entalpía magnética $E_o = U_o - B\bar{M}$, podemos encontrar la susceptibilidad para este caso derivando respecto de B y cambiando el signo ($dE_o = T dS - \bar{M} dB$)

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 (\Delta E_o)}{\partial B^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle.$$

Esta cantidad resulta siempre menor que 0, y es conocida como *susceptibilidad diamagnética de Larmor*. Para estimar la magnitud de estas χ , notemos que en cada ion con Z_i electrones puede computarse

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum_j \langle 0 | r_j^2 | 0 \rangle,$$

donde la suma abarca todos los electrones del ion; entonces la susceptibilidad molar se escribe

$$\chi^{\text{molar}} = -Z_i N_A \frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_o^3}{6} \left\langle \left(\frac{r}{a_o} \right)^2 \right\rangle.$$

En esta expresión nos encontramos con la constante de estructura fina $e^2/(\hbar c) \simeq 1/137$, el número de Avogadro N_A , el radio de Bohr $a_o = \hbar^2/(me^2) = 0,529$ Å, y sabemos que $\langle (r/a_o)^2 \rangle \sim 1$. Con todo esto resulta $|\chi| \approx 10^{-5}$, es decir susceptibilidades sumamente pequeñas. La respuesta diamagnética ($\chi < 0$) de aislantes que a temperatura ambiente se encuentran en su estado fundamental se estima adecuadamente mediante este desarrollo.

10.3. Reglas de Hund

Cuando un sólido se conforma con iones cuyas capas están parcialmente llenas, el comportamiento magnético es muy diferente, y para profundizar el análisis conviene recordar cómo se acomodan los electrones de un átomo en el estado fundamental. En un átomo aislado los estados electrónicos individuales con momento angular ℓ pueden tener $2\ell+1$ proyecciones según z , combinadas con 2 orientaciones de espín, de manera que en cada capa ℓ entran $2(2\ell+1)$ estados diferentes; dicho de otro modo, el número n de electrones que puede alojar es a lo sumo $2(2\ell+1)$ (respetando el principio de exclusión). Si los electrones no interactuaran entre sí, cuando una capa está parcialmente llena, el estado fundamental sería degenerado, ya que habría distintas configuraciones posibles, distribuyendo los n electrones en los diferentes estados individuales; sin embargo, no solo hay interacción coulombiana entre electrones, sino también interacción espín-órbita, con lo cual se modifican las energías de cada configuración posible.

Para iones no muy pesados, en los que la interacción espín-órbita no es tan fuerte, el llenado de estados individuales para conformar el estado fundamental del átomo se explica con reglas simples, basadas en predicciones teóricas y observaciones experimentales.

Acoplamiento de Russell-Saunders: Si bien rigurosamente \hat{H} no conmuta con \hat{L} ni con \hat{S} , en el esquema de Russell-Saunders se asume que el acoplamiento espín-órbita es pequeño: en primera aproximación puede verse que esos conmutadores son casi nulos, con lo cual para el ion como un todo se utilizan los números cuánticos L, L_z, S, S_z, J y J_z , autovalores asociados a los operadores \hat{L}^2 [$\hbar^2 L(L+1)$], \hat{L}_z [$\hbar L_z$], \hat{S}^2 , \hat{S}_z , \hat{J}^2 , \hat{J}_z (totales). Como en capas llenas $L = S = J = 0$, estos números cuánticos son representativos de las capas a medio llenar (además del ion completo).

En base a esto, para determinar la configuración del estado fundamental nos basamos en las reglas de Hund.

Primera regla de Hund: S toma el máximo valor posible. (espines desapareados)

Segunda regla de Hund: L toma el máximo valor compatible con la primera regla
(En general resulta útil analizar el máximo valor posible de L_z).

Tercera regla de Hund: Si la capa está ocupada hasta la mitad de sus estados ($n \leq 2\ell+1$), $J = |L-S|$; si en cambio $n \geq 2\ell+1$, entonces $J = L+S$.

Los estados atómicos se describen de manera compacta mediante la llamada notación espectroscópica

$$^{2S+1}L_J,$$

y al igual que para los estados individuales asociamos los estados $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ respectivamente con las letras S, P, D, F, G, \dots (mayúsculas para señalar el sistema conjunto). Por ejemplo, en el caso del berilio ($Z=4$), cuya configuración electrónica es $(1s)^2(2s)^2$, como $\ell_i = 0$ para todos los electrones resulta $L=0$; también $S=0$, ya que todos los espines están “apareados” y se cancelan las sumas en los estados $(1s)$ y en los $(2s)$. Por lo tanto el estado fundamental del Be es 1S_0 , y en este caso no precisamos recurrir a las reglas de Hund.

Pero con más electrones la situación se complica, como ocurre al analizar el boro ($Z=5$): el quinto electrón ocupa un orbital $2p$, con $\ell=1$ y $s=1/2$, de manera que resulta $S=1/2$ y $L=1$, y los valores posibles para J son $1/2$ y $3/2$, es decir, podríamos tener un estado $^2P_{1/2}$ o $^2P_{3/2}$. Con la tercera regla de Hund lo resolvemos, ya que la ocupación es menos de la mitad, con lo cual $J = |L-S| = 1/2$, y el estado fundamental del boro se representa como $^2P_{1/2}$.

El último ejemplo que analizamos aquí es el vanadio ($Z=23$), cuya configuración electrónica es $[\text{Ar}] (3d)^3(4s)^2$. Los 3 electrones de los orbitales $3d$ pueden estar desapareados, de manera que el máximo valor para S es $3/2$; como se encuentran con los mismos números cuánticos n, ℓ y m_s , no pueden compartir los valores de m_ℓ , de manera que el valor de la proyección M resultante de sumar 3 espines con $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ puede tomar valores extremos $M = -3$ o $M = +3$; esto nos indica que el máximo valor de L compatible con estas proyecciones es 3. Como hay menos de la mitad de los 10 electrones que caben en la subcapa $3d$, el valor que debe tomar J es $|3 - 3/2| = 3/2$, y el estado fundamental para el V se escribe $^4F_{3/2}$.

Con estos elementos estamos en condiciones de analizar la respuesta magnética de sólidos que no cuentan con las capas completamente llenas.

10.4. Aislantes con capas parcialmente llenas

Para describir la respuesta de estos aislantes distinguimos dos situaciones muy diferentes, según el número cuántico J se anule o no.

1. $J=0$ Esta situación se da cuando falta un electrón para tener la capa llena hasta la mitad (ejercicio). Como la degeneración de este estado debe ser $2J+1$, evidentemente no está degenerado. Puede mostrarse además que en (33) el término $(\mu_B/\hbar)\mathbf{B}\cdot\langle n|(\hat{\mathbf{L}}+g_o\hat{\mathbf{S}})|n\rangle$ siempre se anula, de modo que es necesario computar el término cuadrático, y la corrección a la energía del estado fundamental resulta

$$\Delta E_o = \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle 0 | \sum (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{|n\rangle \neq |0\rangle} \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) | n \rangle|^2}{E_n - E_o}.$$

Entonces, tomando $\mathbf{B}=B\hat{z}$, la susceptibilidad para este caso resulta

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2(\Delta E_o)}{\partial B^2} = -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} \langle 0 | \sum (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \frac{2\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{|n\rangle \neq |0\rangle} \frac{|\langle 0 | (\hat{L}_z + g_o \hat{S}_z) | n \rangle|^2}{E_n - E_o} \right].$$

El primer término se corresponde con la susceptibilidad diamagnética de Larmor, mientras que el segundo siempre agrega una contribución paramagnética, conocida como *paramagnetismo de Van Vleck*. El comportamiento magnético de estos materiales depende de la competencia entre estas componentes diamagnética y paramagnética —por supuesto, salvo en los casos en que a temperatura ambiente puedan ocuparse otros estados además del fundamental.

2. $J \neq 0$ Ahora la corrección de primer orden es la predominante, y además el estado fundamental en ausencia de campo está $(2J+1)$ veces degenerado. Esto significa que para computar las perturbaciones de primer orden es necesario diagonalizar la matriz $\langle JLSJ_z | (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) | JLSJ'_z \rangle$ para las $(2J+1)$ proyecciones posibles J_z y J'_z (en el estado fundamental J, L y S están fijos). Esta diagonalización se simplifica bastante utilizando el teorema de Wigner-Eckart, ya que $\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}$ es un operador vectorial (o un tensor de rango 1) en un espacio de Hilbert de dimensión $2J+1$ (todas las proyecciones J_z). Entonces debe cumplirse

$$\langle JLSJ_z | (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \hat{\mathbf{J}} | JLSJ'_z \rangle,$$

donde el factor $g(JLS)$ es independiente de J_z y J'_z . Esta expresión involucra en realidad tres igualdades, una para cada una de las tres componentes de los operadores. Como $\langle JLSJ_z | \hat{J}_z | JLSJ'_z \rangle = \hbar J_z \delta_{J_z, J'_z}$ nos concentramos en la identidad anterior para esta componente

$$\langle JLSJ_z | (\hat{L}_z + g_o \hat{S}_z) | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \hbar J_z \delta_{J_z, J'_z}.$$

Evidentemente, el miembro de la derecha ya es diagonal en la base de estados con J_z bien definidos. El término perturbativo se desdobra entonces según J_z , es decir toma $(2J+1)$ valores diferentes. Para encontrar $g(JLS)$ partimos del teorema de Wigner-Eckart para $(\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{J}}$

$$\langle JLSJ_z | (\hat{\mathbf{L}} + g_o \hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{J}} | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \hat{J}^2 | JLSJ'_z \rangle,$$

teniendo presentes las identidades

$$\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}})^2 = \hat{J}^2 + \hat{L}^2 - 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{J}}, \quad \hat{L}^2 = (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{J}^2 + \hat{S}^2 - 2\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}}.$$

Se deja como ejercicio desarrollar estas igualdades para reexpresar la identidad anterior como

$$g(JLS) = \frac{g_o + 1}{2} - \frac{g_o - 1}{2} \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}$$

(suele simplificarse esta expresión aproximando $g_o=2$).

Siempre pensando en $\mathbf{B}=B\hat{z}$, es frecuente considerar la corrección a la autoenergía del estado fundamental

$$\Delta E_o = \frac{\mu_B B}{\hbar} g(JLS) \langle JLSJ_z | \hat{J}_z | JLSJ'_z \rangle$$

como la interacción $-\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$ del campo con un dipolo magnético de magnitud $\hat{\boldsymbol{\mu}} \equiv -[\mu_B g(JLS)/\hbar] \hat{\mathbf{J}}$, lo cual solo es válido en la base donde \hat{J}_z es diagonal.

En general, a temperatura ambiente estas autoenergías se separan; de todos modos la excitación térmica $k_B T$ no alcanza para llevar el sistema al primer estado excitado.

10.4.1. Sistema de iones idénticos (no interactuantes)

Ahora que tenemos descritos los corrimientos de energía causados por la aplicación de un campo magnético externo, podemos plantear la función partición z_1 para cada ion de momento angular total J , asumiendo que no hay interacción magnética entre iones (son independientes) y definiendo $\gamma = \mu_B g(JLS)$

$$z_1(T, B) = \sum_{J_z=-J}^{+J} e^{-\beta\gamma B J_z} = \frac{e^{\beta\gamma B(J+1/2)} - e^{-\beta\gamma B(J+1/2)}}{e^{\beta\gamma B/2} - e^{-\beta\gamma B/2}} .$$

Planteando para el sistema conjunto de N iones $Z_N = z_1^N$, queda como ejercicio obtener la energía libre de Gibbs ($-k_B T \ln Z_N$), y de allí derivar la magnetización por unidad de volumen

$$M = \frac{N}{V} \gamma J \mathcal{B}_J(\beta\gamma B J) ,$$

donde introducimos la función de Brillouin

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J} .$$

En el límite de temperaturas bajas ($\beta \rightarrow \infty$), puede verificarse que $M \xrightarrow{T \rightarrow 0} (N/V)\gamma J$, que corresponde a todos los dipolos $\boldsymbol{\mu}$ orientados según \mathbf{B} . Sin embargo, en general se cumple que $k_B T \gg \gamma B$, porque $\gamma B/k_B \lesssim 10$ K cuando $B = 10^4$ gauss (campo intenso): entonces típicamente debe evaluarse la función de Brillouin en valores de x pequeños, donde podemos aproximar

$$(x \ll 1) \quad \coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + \mathcal{O}(x^3) ,$$

con lo cual obtenemos

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B T} \quad (k_B T \gg g\mu_B B) .$$

Vemos que en este régimen se satisface la ley de Curie, es decir, $\chi \propto 1/T$, característica de paramagnetos que se orientan preferentemente con el campo aplicado, contraponiéndose al desorden térmico.

Vale la pena enfatizar que esta susceptibilidad paramagnética toma valores aproximados entre 10^{-2} y 10^{-3} , es decir unas 500 veces mayor que la susceptibilidad diamagnética de Larmor, por lo cual evidentemente predomina la respuesta paramagnética.

10.4.2. Metales: paramagnetismo de Pauli

Los electrones de la banda de conducción no están localizados, de manera que la descripción anterior no resulta adecuada. Considerando solo el espín de esos electrones (no su movimiento orbital), cada uno aporta $\mp\mu_B$ al momento magnético total (porque $s = 1/2$ y $g_o = 2$), según esté alineado u opuesto al campo aplicado. Cuando se tienen n_+ espines con sus momentos magnéticos alineados con el campo y n_- opuestos (por unidad de volumen), la magnetización será entonces

$$M = \mu_B (n_+ - n_-) .$$

A partir de la densidad de estados $g(\varepsilon)$ para los estados con energía ε cuando no hay campo magnético, podemos deducir las $g_{\pm}(\varepsilon)$ asociadas con n_{\pm} . Como solo se trata de un corrimiento en las energías

$$g_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon \pm \mu_B B) ,$$

y recurriendo a la distribución de Fermi $f(\varepsilon)$ obtenemos el número de espines alineados u opuestos al campo por unidad de volumen

$$n_{\pm} = \int d\varepsilon g_{\pm}(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad \left(f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right) .$$

El número total n de electrones por unidad de volumen es la suma de n_+ y n_- , de modo que contamos con una condición extra para el potencial químico. Analizamos primero el caso no degenerado ($\varepsilon - \mu \ll k_B T$), en el que la distribución anterior puede aproximarse como $f(\varepsilon) \approx e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}/2$ (parecido a la estadística de Maxwell-Boltzmann). Entonces las cuentas reproducen el esquema paramagnético de la sección anterior, con $J = s = 1/2$, cumpliendo con la ley de Curie de manera análoga.

Más a menudo se trabaja con sistemas degenerados, donde se hace notorio el carácter fermiónico de las partículas. Como para $B = 10^4$ gauss (campo intenso) $\mu_B B \approx 10^{-4} \varepsilon_F$ puede expandirse $g \pm$ a primer orden, obteniendo en este caso (ejercicio)

$$M = \mu_B^2 B \int d\varepsilon g'(\varepsilon) f(\varepsilon) = \mu_B^2 B g(\varepsilon_F) \quad \Rightarrow \quad \chi_{\text{Pauli}} = \mu_B^2 g(\varepsilon_F).$$

Esta última relación es conocida como *susceptibilidad paramagnética de Pauli*, y resulta 1000 veces menor que el paramagnetismo que se origina en los iones fijos de la red.

Por otro lado, puede registrarse el diamagnetismo atribuido a la traslación de los electrones de conducción, para lo cual es necesario describirlos cuánticamente, ya que mediante la clásica es imposible. A bajas temperaturas y campos suficientemente altos se pone en evidencia la cuantización de las órbitas electrónicas, dando lugar a los niveles de Landau que vimos en Mecánica Estadística. De ese modo se logra obtener la respuesta magnética de los electrones desplazándose en un conductor, fenómeno conocido como *diamagnetismo de Landau*; la susceptibilidad χ_{Landau} resultante es comparable con la anterior, aunque algo menor

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}},$$

de modo que también resulta bastante menor que la contribución asociada a los iones fijos.

10.5. Interacciones entre electrones y estructura magnética

La magnetización espontánea de algunos sólidos pone en evidencia las interacciones magnéticas entre los electrones de un sólido. Recordemos entonces cómo son las interacciones dipolares entre dos dipolos \mathbf{m}_1 y \mathbf{m}_2 separados según un vector \mathbf{r}

$$U = \frac{1}{r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})].$$

Teniendo presente que las magnitudes de los dipolos magnéticos asociados a cada ion son

$$m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx \frac{e\hbar}{mc},$$

puede estimarse la magnitud de la interacción

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_o}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_o} \approx \frac{1}{137^2} \left(\frac{a_o}{r}\right)^3 \text{ Ry} \quad \left(1 \text{ Ry} = \frac{e^2}{2a_o}\right).$$

Cuando tomamos como distancia entre iones $r \approx 2 \text{ \AA}$, la magnitud de esta interacción es sumamente pequeña, de modo que este análisis no conduce a una descripción satisfactoria para las magnetizaciones espontáneas de los materiales.

En realidad la contribución más importante proviene de interacciones electrostáticas: a pesar de que los hamiltonianos no dependen de las interacciones entre momentos magnéticos intrínsecos, surgen efectos que resultan en respuestas magnéticas. Por ejemplo, cuando el hamiltoniano de dos electrones se escribe

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

es decir, no intervienen las coordenadas de espín, la antisimetría de las funciones de onda conjuntas queda condicionada por los estados de espín de los electrones. Sabemos que la función de onda de espín resultante es antisimétrica para el estado singlete ($S = 0$) y simétrica para los estados triplete ($S = 1$). Como en el estado fundamental la función de onda espacial de este sistema debe ser simétrica ante permutaciones (no lo demostramos aquí), para que la función de onda global sea antisimétrica, el estado de espín total sólo puede ser el singlete. Si bien no es fácil generalizar para varias partículas, está claro que también aparecerán estos “efectos magnéticos” en los diferentes estados de un sistema para el cual el hamiltoniano no afecta las coordenadas de espín.

Si solo se consideran las coordenadas de espín en un sistema de dos electrones, como

$$\hat{S}_i |\chi_i\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\chi_i\rangle \quad \text{y} \quad \hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \frac{3\hbar^2}{2} \hat{I} + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2,$$

analizando los autovalores de \hat{S}^2 y las autoenergías esperadas puede verse que un hamiltoniano independiente de los espines puede escribirse como (ejercicio)

$$\hat{H} = -\frac{J}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2, \quad \text{con } J = E_s - E_t,$$

donde E_s es la energía asociada al estado fundamental (singlete) y E_t la del estado excitado (triplete).

Con este ejemplo en mente, resulta razonable pensar que en un sistema de muchos espines (como es un sólido) las interacciones entre pares son similares a la anterior (aunque en realidad el hamiltoniano sea independiente de los espines), por lo cual se adopta como válida la expresión

$$\hat{H} = -\sum_{i<j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j,$$

donde las J_{ij} se denominan constantes del acoplamiento de intercambio. Este “hamiltoniano de Heisenberg” no tiene mayor justificación que el ejemplo que vimos para dos espines, aunque ha servido para modelar muchas estructuras magnéticas. La forma precedente corresponde al *intercambio directo*, y como dijimos está relacionada con la interacción coulombiana directa entre iones; a veces dos iones magnéticos interactúan a través de un ion no magnético (todas las capas cerradas), en cuyo caso se la llama interacción de *superintercambio*.

Hay casos en los que en la interacción intervienen electrones de capas f parcialmente llenas de tierras raras, también llamados metales raros, que son los elementos con número atómico entre 57 (La) y 71 (Lu), más el Sc (21) y el Y (39). En estos casos además del intercambio directo que señalamos arriba, los electrones f pueden acoplarse mediante interacciones con los electrones de conducción, surgiendo el denominado *intercambio indirecto*, que puede resultar más fuerte que el directo, según cómo sea el solapamiento de estos orbitales f .

10.5.1. Estructuras magnéticas

Cuando en un sólido los momentos magnéticos localizados en los sitios de una red de Bravais no interactúan con el entorno, en ausencia de campo externo su orientación es aleatoria y por lo tanto el momento magnético promedio inducido en cada ion es nulo. Sin embargo, en algunos sólidos al reducir el campo aplicado hasta cero, puede quedar una magnetización remanente, también llamada magnetización espontánea, que corresponde a un ordenamiento preferencial de estos momentos magnéticos individuales. Este fenómeno llamado *ferromagnetismo* se da por debajo de cierta “temperatura de Curie” T_c , y algunos ejemplos de átomos ferromagnéticos son el Fe ($T_c=1043$ K), Co (1388 K), Ni (627 K), Gd (293 K), Dy (85 K), etc. Cuando por debajo de una temperatura T_c existe cierto ordenamiento pero los momentos magnéticos se cancelan por completo, el material se denomina *antiferromagnético*, y los casos más simples se componen de dos redes idénticas intercaladas, cada red con magnetización no nula, que se cancela con la de la otra red; ejemplos de antiferromagnetismo se dan en el MnO ($T_c=122$ K), FeO (198 K), Co (291 K), NiO (600 K), etc.

Los materiales ferromagnéticos tienen todos sus iones con momentos magnéticos medios no nulos, resultando en una magnetización espontánea distinta de cero. Los denominados *ferrimagnéticos* poseen magnetización espontánea no nula, aunque algunos momentos magnéticos se anulan en algunos de sus iones; este es el caso de la magnetita (Fe_3O_4 , $T_c=858$ K), CoFe_2O_4 ($T_c=793$ K), NiFe_2O_4 ($T_c=858$ K), etc.

Por debajo de la temperatura de Curie T_c , con campo nulo, suelen analizarse diferentes comportamientos para caracterizar la respuesta de los materiales. Como vimos en Termodinámica, los distintos exponentes críticos dan cuenta de esto, como el exponente β asociado con la dependencia de la magnetización espontánea en función de T

$$M(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad (T < T_c).$$

Este exponente β toma valores típicos entre 0,33 y 0,37. La susceptibilidad magnética diverge a medida que la temperatura desciende hasta la temperatura de Curie, lo que se caracteriza con el exponente γ

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c)$$

que toma valores alrededor de 1,3-1,4. También se releva el calor específico a campo nulo a través del exponente α

$$c_H(T) = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H \sim (T - T_c)^{-\alpha},$$

cuyos valores pueden rondar 0,1 o menos.

10.5.2. Ferromagneto de Heisenberg

Describimos un sistema de iones interactuando entre pares mediante el modelo anterior, y además sometido a un campo externo $B\hat{z}$: en cada sitio \mathbf{R} de la red se encuentra un ion que tiene asociado un operador de espín $\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R})$, de manera que el hamiltoniano conjunto resulta

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - \frac{g\mu_B B}{\hbar} \sum_{\mathbf{R}} \hat{S}_z(\mathbf{R}). \quad (34)$$

Las constantes de acoplamiento tienen unidades de [energía/ \hbar^2] y dependen de la distancia entre iones, cumpliendo la relación

$$J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \geq 0,$$

es decir, favorecen que los espines estén alineados en la misma dirección (ferromagneto). Denotando con $|S_z\rangle_{\mathbf{R}}$ a la función de onda de espín para el sitio \mathbf{R} con proyección S_z ($\hat{S}_z(\mathbf{R})|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = \hbar S_z|S_z\rangle_{\mathbf{R}}$), si la interacción fuera muy débil el estado fundamental $|0\rangle$ tendría todos los espines alineados con el campo ($S_z = S$), cumpliéndose

$$\hat{S}_z(\mathbf{R})|S\rangle_{\mathbf{R}} = \hbar S|S\rangle_{\mathbf{R}} \quad \rightarrow \quad |0\rangle = \prod_{\mathbf{R} \otimes} |S\rangle_{\mathbf{R}}.$$

Si para cada sitio de red definimos los operadores de subida y bajada como es habitual

$$\hat{S}_{\pm}(\mathbf{R}) = \hat{S}_x(\mathbf{R}) \pm i\hat{S}_y(\mathbf{R}),$$

cuya acción ya conocemos

$$\hat{S}_{\pm}(\mathbf{R})|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = \hbar\sqrt{(S \mp S_z)(S + 1 \pm S_z)}|S_z \pm 1\rangle_{\mathbf{R}},$$

podemos reescribir el hamiltoniano del sistema como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \hat{S}_z(\mathbf{R}) \hat{S}_z(\mathbf{R}') - \frac{g\mu_B B}{\hbar} \sum_{\mathbf{R}} \hat{S}_z(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \hat{S}_-(\mathbf{R}') \hat{S}_+(\mathbf{R}).$$

Como $\hat{S}_+(\mathbf{R})|S_z=S\rangle_{\mathbf{R}} = 0$, al aplicar \hat{H} al estado fundamental del caso previo $|0\rangle$, la última suma no aporta, y como $|0\rangle$ es autoestado de $\hat{S}_z(\mathbf{R})$, entonces

$$\hat{H}|0\rangle = E_o|0\rangle \quad \Rightarrow \quad \underline{|0\rangle \text{ es autoestado de } \hat{H}}, \quad \text{con} \quad E_o = -\frac{\hbar^2 S^2}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - Ng\mu_B BS.$$

Para comprobar que efectivamente es el estado fundamental, podemos evaluar

$$E'_o = \langle 0'| \hat{H} |0'\rangle \quad \text{para algún } |0'\rangle \neq |0\rangle.$$

Debido a que los iones tienen espín S , sabemos que $-S \leq S_z \leq S$. Además al sumar $\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}')$ el espín resultante de cada par tendrá una magnitud $S_p \leq S + S = 2S$. Como en \hat{H} (34) interviene

$$\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}') = \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}')]^2 - \frac{1}{2} [\hat{S}^2(\mathbf{R}) + \hat{S}^2(\mathbf{R}')],$$

y $\langle 0'| \hat{S}^2(\mathbf{R}) |0'\rangle = \langle 0'| \hat{S}^2(\mathbf{R}') |0'\rangle = \hbar^2 S(S+1)$, podemos establecer cotas para los términos que conforman E'_o . Por un lado

$$\langle 0'| \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}') |0'\rangle = \frac{1}{2} \left\langle [\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}')]^2 \right\rangle_{|0'\rangle} - \frac{1}{2} 2\hbar^2 S(S+1) \leq \frac{1}{2} \hbar^2 (2S)(2S+1) - \hbar^2 S(S+1) = \hbar^2 S^2$$

y además $\langle 0'| \hat{S}_z(\mathbf{R}) |0'\rangle = \hbar S_z \leq \hbar S$, de modo que

$$E'_o \geq -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \hbar^2 S^2 - \frac{g\mu_B B}{\hbar} \sum_{\mathbf{R}} \hbar S = E_o.$$

Como esto se cumple para cualquier estado $|0'\rangle \neq |0\rangle$, lo que hemos mostrado es que efectivamente E_o es la energía del estado fundamental, que no es otro que $|0\rangle$.

Si bien todo sugiere que un planteo similar puede aplicarse al caso antiferromagnético, es importante mencionar que no resulta simple avanzar con los cálculos, y solo es posible establecer cotas poco precisas para el estado fundamental. Para algunos casos sencillos se ha logrado la resolución, por ejemplo para una red unidimensional de espines 1/2, o bien para sistemas de pocos espines (no necesariamente 1/2).

A $T = 0$ un ferromagneto se encuentra entonces en su estado fundamental, es decir, todos los iones con $S_z = S$ y por lo tanto la magnetización saturada

$$M(T=0) = g\mu_B \frac{N}{V} S .$$

Para $T > 0$ es preciso promediar los diferentes estados con los correspondientes factores $e^{-\beta E}$, según la energía E asociada a cada estado. Como siempre, a temperaturas poco elevadas solo contribuyen estados de menor energía, lo que permite estimar el comportamiento magnético de un ferromagneto a temperaturas suficientemente bajas. Un estado $|\mathbf{R}\rangle$ con todos los espines saturados con $S_z = S$ excepto el ion en \mathbf{R} , que tiene $S_z = S - 1$, siempre puede escribirse

$$|\mathbf{R}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S\hbar}} \hat{S}_-(\mathbf{R}) |0\rangle .$$

Estos estados siguen siendo autoestados de los términos de \hat{H} que involucran \hat{S}_z , pero ahora hay que notar que $\hat{S}_+(\mathbf{R}) |\mathbf{R}\rangle \neq 0$. En cambio pueden utilizarse las siguientes relaciones (ejercicios)

$$\hat{S}_-(\mathbf{R}') \hat{S}_+(\mathbf{R}) |\mathbf{R}\rangle = 2\hbar^2 S |\mathbf{R}'\rangle , \quad \hat{S}_z(\mathbf{R}') |\mathbf{R}\rangle = \hbar(S - \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}) |\mathbf{R}\rangle ,$$

de manera que

$$\hat{H} |\mathbf{R}\rangle = E_o |\mathbf{R}\rangle + g\mu_B B |\mathbf{R}\rangle + \hbar^2 S \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [|\mathbf{R}\rangle - |\mathbf{R}'\rangle] ,$$

lo que significa que $|\mathbf{R}\rangle$ no es autoestado de \hat{H} . En realidad $\hat{H} |\mathbf{R}\rangle$ es una combinación lineal de $|\mathbf{R}\rangle$ y otros estados con un solo espín bajado de la máxima proyección S . Tomando

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \quad (35)$$

se deja como ejercicio ver que se cumple

$$\hat{H} |\mathbf{k}\rangle = \left[E_o + g\mu_B B + \hbar^2 S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) (1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}) \right] |\mathbf{k}\rangle \equiv E_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle .$$

Recordando que $J(-\mathbf{R}) = J(\mathbf{R})$, podemos escribir

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \equiv E_{\mathbf{k}} - E_o = 2\hbar^2 S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \text{sen}^2 \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}{2} + g\mu_B B .$$

Como los $|\mathbf{k}\rangle$ combinan estados con $S_z = S - 1$ en un solo \mathbf{R} y el resto con $S_z = S$, el espín total del sistema suma $NS - 1$. La probabilidad de encontrar $S_z = S - 1$ en el sitio \mathbf{R} es $|\langle \mathbf{k} | \mathbf{R} \rangle|^2 = 1/N$, idéntica para todos los \mathbf{R} y todos los \mathbf{k} .

Si descomponemos los operadores $\hat{\mathbf{S}}$ según la dirección del campo ($\hat{\mathbf{z}}$) y la normal al mismo, la función correlación transversal entre espines en un estado \mathbf{k} es el valor de expectación de

$$\hat{\mathbf{S}}_{\perp}(\mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\perp}(\mathbf{R}') = \hat{S}_x(\mathbf{R}) \hat{S}_x(\mathbf{R}') + \hat{S}_y(\mathbf{R}) \hat{S}_y(\mathbf{R}') .$$

Se deja como ejercicio mostrar que

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{S}}_{\perp}(\mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\perp}(\mathbf{R}') | \mathbf{k} \rangle = \frac{2\hbar^2 S}{N} \cos[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R} - \mathbf{R}')] \quad \text{para } \mathbf{R} \neq \mathbf{R}' ,$$

que puede entenderse pensando que en promedio cada espín tiene una pequeña componente normal al momento magnético promedio (\mathbf{M}) del orden de $\sqrt{2\hbar^2 S/N}$.

Las funciones (35) se denominan “ondas de espín”, y al estudiar los cuantos de energía transportados por estas ondas suele hablarse de “magnones”. A temperaturas finitas en el sistema aparecen estados excitados, que corresponden a desviaciones del estado fundamental con cierta orientación preferencial: el rol de estas ondas es

similar al de los fonones, es decir transportan energía, contribuyendo no solo a transmitir una señal magnética, sino también a posibles flujos de calor. Según su orientación, los espines contribuyen en distinta medida a la conductividad eléctrica o a los fenómenos termoelectrónicos

Para el cómputo de la magnetización del sistema, conviene notar que los cuantos de estas ondas de espín se consideran partículas indistinguibles con espín 0, de modo que pueden describirse mediante la estadística de Bose-Einstein. Si las poblaciones del estado $|\mathbf{k}\rangle$ se denotan como $\{n_{\mathbf{k}}\}$, la energía del sistema es

$$E(\{n_{\mathbf{k}}\}) = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k}),$$

con lo cual podemos construir la población media $n(\mathbf{k})$ de cada estado y computar la magnetización M a temperatura T , teniendo presente que en $T = 0$ $M \propto NS$, mientras que cada onda $|\mathbf{k}\rangle$ reduce el aporte al momento magnético en 1 unidad

$$n(\mathbf{k}) = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \mathcal{E}(\mathbf{k})} - 1} \rightarrow M(T) = M(0) \left[1 - \frac{1}{NS} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \times 1 \right] = M(0) \left[1 - \frac{V}{NS(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{e^{\beta \mathcal{E}(\mathbf{k})} - 1} \right].$$

Como a campo nulo

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = 2\hbar^2 S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \text{sen}^2 \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}{2}$$

y todos los $J > 0$, para considerar que solo se pueblan las ε pequeñas (T bajas), tomamos $|\mathbf{k}|$ pequeños y aproximamos

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \frac{\hbar^2 S}{2} \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2.$$

Esto nos permite simplificar la expresión para $M(T)$, y con algunas otras hipótesis sobre $J(\mathbf{R})$ se puede avanzar con los cálculos, que no completaremos aquí.

Las ondas de espín también surgen al describir materiales antiferromagnéticos, y los cálculos se tornan aún más complejos. En todos los casos, lo acertado de un modelo se pone en evidencia cerca del punto crítico, como en cualquier sistema donde coexistan diferentes fases: en este caso se trata de la fase ferromagnética (o antiferromagnética) con la fase paramagnética. Para simplificar los cálculos se ha recurrido a numerosos modelos simplificativos, uno de los más comunes es la llamada teoría de campo medio, en la que la interacción de cada espín con el resto del sistema se reemplaza por un campo promedio producto de la interacción con el entorno: ese efecto se agrega al campo externo, y ese campo externo resultante depende de la magnetización (la orientación media de los espines). Con este modelo se predice adecuadamente la transición de fase paramagnética-ferromagnética, aunque a temperaturas bajas las descripciones no resultan adecuadas, ni tampoco el efecto de las ondas de espín; no obstante, ha sido muy utilizado en diferentes desarrollos, utilizándose también mediante analogías en sistemas no magnéticos.

10.6. Aplicaciones

Los múltiples usos de los imanes han hecho crecer continuamente su demanda, y siempre se está buscando mejorarlos o abaratarlos. En la práctica, como los mejores imanes suelen ser duros y quebradizos, muchas veces se los fabrica embebiendo materiales en polvo en resinas, comprimidos (previa aplicación de un campo intenso para alinear los espines) y tratados térmicamente.

La “dureza” de un imán se cuantifica mediante el *campo coercitivo*, como se llama al valor de campo magnético necesario para reestablecer al material el estado desmagnetizado ($M = 0$): para los imanes duros el campo coercitivo es alto, mientras que para los blandos es pequeño. Los imanes convencionales son los basados en hierro, con diferentes agregados, los más habituales son Al, Ni y Co, y son conocidos comercialmente como Alnico, Alcomax, etc. Con el tiempo se lograron altas coercitividads con aleaciones de Sm y Co, luego con ferritas de Ba o Sr, y también con diferentes tierras raras, como es el caso del Nd_2FeB , que además del alto campo coercitivo se caracterizan por una alta magnetización remanente. A gran escala estos imanes se utilizan para suspender materiales, como ocurre con los trenes de alta velocidad.

Recientemente la microelectrónica ha utilizado cada vez más frecuentemente imanes en sus desarrollos. En algunos dispositivos modernos, además de la carga transportada resulta de interés el espín de los electrones. Los avances logrados en la preparación de capas delgadas y en estructuras multicapas han permitido el desarrollo de la *magnetoelectrónica*, también llamada *espintrónica*: mientras en los circuitos electrónicos usuales los espines

están orientados arbitrariamente, en la espintrónica se orientan en una determinada dirección, lo que permite controlar el flujo de corriente. Así se aplican campos intensos para manipular datos en las computadoras, por ejemplo en los cabezales de lectura de discos rígidos. También vale la pena mencionar los sensores magnéticos en la tecnología de automóviles, ingeniería mecánica y en medicina.

En generaciones previas de estas tecnologías se aprovechaban los cambios en la resistencia eléctrica de una capa ferromagnética al aplicar un campo externo. El almacenamiento de datos se basa en pequeños dominios magnéticos que representan “0” y “1”, y para leerlos, las variaciones en la resistencia eléctrica sirven para detectar los campos magnéticos superficiales, y por lo tanto relevar la información digital.

En multicapas de Fe (ferromagnético) y Cr (no magnético) se observó un acoplamiento paralelo o antiparalelo de las magnetizaciones de Fe, dependiendo del espesor de las capas de Cr. La resistencia eléctrica del conjunto depende fuertemente del tipo de acoplamiento, y la alta sensibilidad que se logra con este ensamble permite el almacenamiento de datos con densidades muy superiores a las anteriores. Además, este efecto ha permitido el diseño de “válvulas de espín” para regular el paso de corriente a través de estas estructuras: se aplica un campo externo intenso que modifica la magnetización de las capas de Fe, cambiando bruscamente su conductividad¹³.

Las *uniones magnéticas de tunelamiento* consisten de tres capas, dos ferromagnéticas que envuelven una capa aislante de óxido metálico, cuyo espesor es de apenas 1 nm: la corriente entre las capas ferromagnéticas puede circular libremente por efecto túnel cuando la magnetización de las capas es paralela; en cambio cuando se oponen, la resistencia crece notoriamente. De este modo, la magnetización de una de las capas se mantiene fija y la información digital se almacena modificando la otra, consiguiéndose aun una mayor densidad de datos.

Los ejemplos mencionados evidencian el altísimo potencial de la magnetoelectrónica, que hasta ahora se ha volcado principalmente en el almacenamiento de datos digitales. Esta evolución se pone de manifiesto por ejemplo en el espectacular crecimiento de la densidad de datos almacenados en un disco rígido: entre 1956 y 2000 la densidad de datos por cm^2 aumentó 10.000.000 de veces, pasando de $310 \text{ bits}/\text{cm}^2$ a $2,6 \text{ Gb}/\text{cm}^2$; en 2011 esta densidad alcanzó los $65 \text{ Gb}/\text{cm}^2$ y en 2015 ascendió a $200 \text{ Gb}/\text{cm}^2$. El crecimiento de esa densidad ya no es tan impactante, y el límite pronto estará impuesto por los tamaños de las estructuras nanométricas que permiten delimitar los dominios magnéticos correspondientes a una unidad de información. Por este motivo, recientemente la búsqueda también se ha desplazado a otros tipos de almacenamiento, como es registrar los bits manipulando estados fermiónicos propios de los electrones de un sistema¹⁴: si bien se aspira a elevar la capacidad en 5 órdenes de magnitud, al día de hoy apenas se han informado los primeros intentos.

¹³Estos fenómenos están íntimamente ligados con el descubrimiento de la magneto-resistencia gigante en 1988, que ha merecido el premio Nobel en 2007.

¹⁴Moon y otros, “Quantum holographic encoding in a two-dimensional electron gas”, *Nature Nanotechnology* 4 (2009) 167.