



Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.
Las Palmeras 3425, Ñuñoa. Casilla 653, Correo 1, Santiago
FONO: 562 678 7276 FAX: 562 271 2973
E-MAIL: secretaria@fisica.ciencias.uchile.cl

Apuntes de un curso de
Introducción a la Física de Sólidos

Primera edición

José Rogan C.
Gonzalo Gutiérrez G.
Eduardo Menéndez P.

Índice general

1. Modelo de Drude de los metales.	1
1.1. Suposiciones básicas.	1
1.2. Conducción eléctrica de corriente continua en un metal.	3
1.3. Efecto Hall.	6
1.4. Conductividad de corriente alterna en un metal.	8
1.5. Propagación de una onda electromagnética en un metal.	9
1.6. Plasmones.	12
1.7. Efecto Seebeck.	15
1.8. Conductividad térmica.	16
2. Teoría de Sommerfeld de los metales.	19
2.1. Introducción.	19
2.2. Gas de Fermi a $T = 0$.	19
2.3. Gas de Fermi a $T \neq 0$.	22
2.3.1. Calor específico del gas de electrones.	23
2.3.2. Expansión de Sommerfeld.	29
2.3.3. Potencial químico.	31
2.4. Modificaciones que sufre el modelo de Drude al considerar los electrones como un gas de Fermi.	32
2.4.1. El camino libre medio.	32
2.4.2. Conductividad térmica.	32
2.5. La ecuación de Richardson-Dushman para la corriente termoiónica.	33
2.6. Justificación del modelo de Sommerfeld.	36
3. Fallas del modelo de electrón libre.	37
3.1. Introducción.	37
3.2. Dificultades con el modelo de electrón libre.	37
3.2.1. predicciones inadecuadas en los coeficientes de transporte de electrón libre.	37
3.2.2. Predicciones inadecuadas en termodinámicas estadísticas.	38
3.2.3. Misterios fundamentales.	38

4. La red cristalina.	39
4.1. Red de Bravais.	39
4.2. Redes cúbicas.	40
4.2.1. Red cúbica simple (sc).	40
4.2.2. Red cúbica de cuerpo centrado (bcc).	40
4.2.3. Red cúbica de cara centrada (fcc).	41
4.3. Celdas.	42
4.3.1. La celda primitiva.	42
4.3.2. La celda convencional.	42
4.3.3. La celda de Wigner Seitz.	43
5. La red recíproca.	45
5.1. Definición.	45
5.1.1. Ejercicio.	46
5.2. Ejemplos.	47
5.2.1. Ejercicios.	48
5.3. Primera zona de Brillouin.	48
5.4. Planos cristalinos.	48
5.4.1. Teoremas.	48
5.4.2. Demostraciones.	48
5.4.3. Planos.	49
5.4.4. Direcciones.	50
6. Difracción de Rayos X, Neutrones y átomos.	51
6.1. Longitud de onda.	51
6.1.1. Fotones	51
6.1.2. Partículas	51
6.2. Ley de Bragg.	53
6.2.1. Hipótesis de Bragg.	53
6.3. Formulación de Von Laue para la difracción de rayos X.	55
6.4. Construcción de Ewald.	57
6.5. Métodos experimentales de difracción.	58
6.5.1. Método de Von Laue	58
6.5.2. Método del cristal rotando	59
6.5.3. Método de polvo cristalino.	60
6.6. Efecto de la densidad local de electrones en la difracción de rayos X.	60
6.7. Difracción por cristales pequeños.	61
6.8. Efecto del movimiento térmico	64
6.9. Difracción de un cristal monoatómico con una base.	65
6.9.1. Notación.	65
6.9.2. Ejemplos.	66
6.10. Difracción por un cristal policristalino.	67
6.11. El factor de forma atómica.	68
6.12. Factor de Debye Woller.	68
6.13. <i>Scattering</i> de los átomos térmicos.	70

7. Teorema de Bloch.	71
7.1. Introducción.	71
7.2. Teorema de Bloch.	73
7.3. Condiciones de borde periódicas.	74
7.4. Comentarios	75
7.5. Otra demostración del teorema de Bloch.	79
8. Vibraciones de la red cristalina.	81
8.1. Propiedades de equilibrio	81
8.2. Propiedades de transporte	82
8.3. Interacción de la radiación	82
8.4. Teoría clásica del cristal armónico	82
8.5. El calor específico según la mecánica estadística clásica	83
8.6. Modos normales de una cadena lineal monoatómica	85
8.6.1. Vibraciones de onda larga	87
8.7. Redes con bases	87
8.8. Modos normales de vibración de una red 3-D con base	90
8.8.1. Propiedades de simetría.	90
8.9. Ecuación de movimiento:	91
8.10. Solución de las ecuaciones de movimiento	91
8.10.1. Zona de Brillouin.	92

Índice de figuras

1.1.	Hilo metálico sometido a una diferencia de potencial	3
1.2.	Conductor al cual se le aplica un campo magnético externo perpendicular. . .	6
1.3.	Dependencia de $-1/R_{Hnec}$ respecto a $\omega_c\tau$ (el campo) para el Al. Notemos que para campo alto el gráfico sugiere portadores de carga positivos.	8
1.4.	La constante dieléctrica compleja en función de la razón de la frecuencia sobre la frecuencia de plasma.	12
1.5.	Un modelo simple de una oscilación de plasma.	13
1.6.	Creación de plasmones en una película metálica por scattering inelásticos de un electrón. El electrón incidente típicamente tiene una energía entre 1 a 10 [keV]; la energía del plasmón puede ser del orden de 10 [eV]. También mostramos un evento en el cual dos plasmones son creados.	14
1.7.	Espectro de energía perdida por electrones reflejados sobre una película de aluminio para electrones primarios de 2020 [eV]. Los picos observados en el Al son la combinación de perdidas de 10.3 y de 15.3 [eV], donde la pérdida de 10.3 [eV] es debida a plasmones superficiales y la pérdida de 15.3 [eV] es debida a plasmones de volumen.	14
1.8.	Conductor cilíndrico con temperatura T_1 Y T_2 en sus extremos.	15
1.9.	Conductor con gradiente térmico.	17
2.1.	Espacio k	20
2.2.	Niveles y energía de Fermi.	20
2.3.	Distribución de Fermi-Dirac para temperatura distinta de cero.	23
2.4.	Densidad de estados de un electrón.	24
2.5.	Derivada de la función $f(\varepsilon)$ y $D(\varepsilon_F)$	26
2.6.	Calor específico a volumen constante para el Potasio en función de la temperatura.	28
2.7.	Velocidad en función del inverso de la temperatura.	32
2.8.	Montaje experimental y esquema energético para el caso de la corriente termoiónica.	34
4.1.	Red de Bravais	39
4.2.	Red que no es de Bravais.	39
4.3.	Red cúbica simple (sc)	40

4.4.	Red cúbica de cuerpo centrado (bcc).	40
4.5.	Red cúbica de cara centrada (fcc).	41
4.6.	Celdas primitivas.	42
4.7.	Celda de Wigner Seitz.	43
5.1.	Plano (1,1,0)	50
6.1.	Espectro de rayos X	52
6.2.	Ley de Bragg	53
6.3.	Reflexión especular	54
6.4.	$\Delta\vec{K}$	54
6.5.	<i>Scattering</i> de rayos X	55
6.6.	<i>Scattering</i> de rayos X y el detector	56
6.7.	<i>Scattering</i> de rayos X y retroceso del cristal	57
6.8.	Construcción de Ewal	57
6.9.	Montaje método von Laue	58
6.10.	Construcción de Ewal	58
6.11.	Montaje método del cristal rotando	59
6.12.	Neutrones monocromáticos	59
6.13.	Construcción de Ewal	59
6.14.	Construcción de Ewal	60
6.15.	Gráfico de la función $(1/N)I_N(g)$, para varios valores de N.	63
6.16.	Difracción en red bcc	66
6.17.	Intensidad versus temperatura.	69
6.18.	<i>Scattering</i> de átomos térmicos..	70
7.1.	Vector en la primera zona de Brilluoin	76
7.2.	Diagramas de zona	77
8.1.	Calor específico.	85
8.2.	Deformaciones de la red cristalina.	85
8.3.	Relacion de dispersión de fonones.	86
8.4.	Red unidimensional con base.	88
8.5.	Relacion de dispersión de fonones para dos especies.	89
8.6.	Esquema del movimiento de los iones en la cadena diatomica lineal para ondas largas ($k \sim 0$). a) Rama acustica. b) Rama óptica.	89
8.7.	Esquema del movimiento de los iones en la cadena diatomica lineal para ondas cortas ($k \sim \pi/a$). a) Rama acustica. b) Rama óptica.	90
8.8.	Relación de dispersion cunado $K = G$.	90

Modelo de Drude de los metales.

1.1. Suposiciones básicas.

El modelo de Drude¹ aplica, la altamente exitosa, teoría cinética para tratar de explicar las propiedades de los metales. Para ello considera que los electrones de valencia se mueven libremente dentro del metal y por tanto pueden ser modelados como un gas clásico. Dentro del modelo se pueden calcular algunas de las propiedades físicas de los metales tales como la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, el coeficiente de Hall, la magnetoresistencia entre otros. Drude supuso que la carga positiva que compensa a los electrones estaba ligada a partículas mucho más pesadas, las cuales él las considera inmóviles.

Determinemos la densidad de electrones de valencia que se mueven libres en el metal. Sea ρ_m la densidad de masa del metal, Z el número de electrones de valencia por átomo, $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ el número de Avogadro, A el peso atómico, n el número de electrones libres por cm^3 . Si queremos calcular el número de átomos por cm^3 tenemos la relación

$$\boxed{\frac{\# \text{ átomos}}{\text{cm}^3} = \frac{N_0}{A} \rho_m} \quad (1.1)$$

Multiplicando por el número de electrones de valencia por átomo el número de átomos tenemos el número de electrones libres por cm^3

$$n = Z \frac{N_0}{A} \rho_m \quad (1.2)$$

Sea Z_a el número de protones que es exactamente igual al número de electrones. El *core* o ion tiene $Z_a - Z$ los electrones, siendo los otros Z de valencia. El volumen asociado a un electrón corresponde al inverso de n , si este volumen lo consideramos una esfera, podemos asociarle un radio r_s , es decir,

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (1.3)$$

¹*Annalen der Physik* **1**, 566 y **3**, 369 (1900)

Evaluemos estos valores para diferentes metales:

Elemento	Z	$n \times 10^{22}/\text{cm}^3$	r_s [Å]
Li (78 K)	1	4.70	1.72
Na (5 K)	1	2.65	2.08
K (5 K)	1	1.40	2.57
Rb (5 K)	1	1.15	2.75
Cs (5 K)	1	0.91	2.75
Cu	1	8.47	1.41
Ag	1	5.86	1.60
Au	1	5.90	1.59
Be	2	24.70	0.99
Mg	2	8.61	1.41
Ca	2	4.61	1.73
Sr	2	3.55	1.89
Ba	2	3.15	1.96
Nb	1	5.56	1.63
Fe	2	17.0	1.12
Mn(α)	2	16.5	1.13
Zn	2	13.2	1.22
Cd	2	9.27	1.37
Hg (78 K)	2	8.65	1.40
Al	3	18.1	1.10
Ga	3	15.4	1.16
In	3	11.5	1.27
Tl	3	10.5	1.31
Sn	4	14.8	1.17
Pb	4	13.2	1.22
Bi	5	14.1	1.19
Sb	5	16.5	1.13

Cuadro 1.1: Densidad de electrones libres, a temperatura ambiente y presión atmosférica salvo que se indique otra cosa, de algunos elementos metálicos. Arbitrariamente se eligió un valor de Z para aquellos elementos que presentan más de una valencia química. El modelo de Drude no da una base teórica para hacer la elección. Como vemos en la tabla en general para los metales $1 \leq r_s \leq 3$.

Revisemos a continuación las suposiciones básicas del modelo de Drude:

- i) Entre dos colisiones, los electrones de conducción se mueven libremente. Se desprecian las interacciones: electrón–electrón (aproximación de electrones independientes), electrón-ion (aproximación de electrones libres).
- ii) Las colisiones con los iones son eventos instantáneos que cambian abruptamente la velocidad de los electrones. Las colisiones entre electrones no son importantes.

- iii) El tiempo medio entre colisiones es τ , es decir, un electrón choca con probabilidad $1/\tau$ por unidad de tiempo. El tiempo τ se conoce como: tiempo de relajación, tiempo de colisión o tiempo libre medio.
- iv) Los electrones alcanzan un equilibrio con su entorno sólo a través de colisiones. Estas colisiones se suponen que mantienen el equilibrio termodinámico local de la siguiente manera; después de una colisión el electrón emerge con una velocidad cuya dirección es completamente al azar y con una magnitud dada por la temperatura reinante en el lugar de la colisión.

1.2. Conducción eléctrica de corriente continua en un metal.

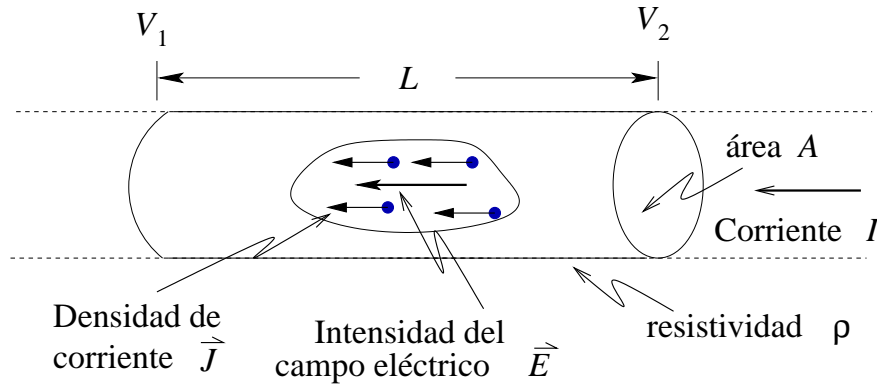


Figura 1.1: Hilo metálico sometido a una diferencia de potencial

Sabemos que

$$I = JA \quad \Delta V = EL, \quad (1.4)$$

pero

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad \text{y} \quad \Delta V = IR = JAR, \quad (1.5)$$

donde ρ es la resistividad. Si combinamos las ecuaciones (1.4) y (1.5) obtenemos

$$JAR = EL \implies R = \frac{EL}{JA} = \frac{\rho L}{A}. \quad (1.6)$$

Definimos la conductividad $\sigma = 1/\rho$, pudiendo reescribir (1.5) como

$$\boxed{\vec{J} = \sigma \vec{E}} \quad \text{La ley de Ohm.} \quad (1.7)$$

Tratemos de obtener σ dentro del modelo de Drude. Usaremos las siguientes definiciones: n es el número de electrones/cm³ y $\langle \vec{v} \rangle$ la velocidad promedio con que los electrones avanzan en un metal. Sea t el tiempo que ha transcurrido desde la última colisión, para un electrón determinado. Su velocidad será

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 + (-e)\vec{E}t \frac{1}{m}. \quad (1.8)$$

Si promediamos sobre todos los electrones la ecuación (1.8)

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle + (-e) \frac{\vec{E} \langle t \rangle}{m}, \quad (1.9)$$

usando que $\langle \vec{v}_0 \rangle = 0$ ya que las velocidades se distribuyen al azar después de una colisión. Además, $\langle t \rangle = \tau$ puede demostrarse como ejercicio, la forma final de (1.9) es

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}. \quad (1.10)$$

La densidad de corriente

$$\vec{J} = -ne\langle \vec{v}(t) \rangle = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \vec{E}, \quad (1.11)$$

comparando con (1.7) tenemos para la conductividad eléctrica

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}} \quad \text{En el modelo de Drude.} \quad (1.12)$$

Para el tiempo medio entre colisiones

$$\boxed{\tau = \frac{m\sigma}{ne^2} = \frac{m}{ne^2\rho}} \quad \text{En el modelo de Drude.} \quad (1.13)$$

Definimos el camino libre medio ℓ , con v_0 la velocidad media, como

$$\ell = v_0\tau. \quad (1.14)$$

Por el teorema de equipartición de la energía

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T, \quad (1.15)$$

despejando la velocidad

$$v_0^2 = \frac{3k_B T}{m}, \quad (1.16)$$

luego

$$\ell = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \times \frac{m}{ne\rho^2},$$

lo cual resulta del orden de 1 a 10 [Å].

Consideremos el efecto de las colisiones a través de una “fuerza de roce” efectiva

$$\vec{f} = m\vec{a}(t) + \lambda\vec{v}(t), \quad (1.17)$$

$$\vec{f} - \lambda\vec{v}(t) = m\vec{a}(t) = -e\vec{E} = \text{cte.}$$

$$\vec{f} = m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} + \lambda\vec{v}(t) = -e\vec{E} = \text{cte.} \quad (1.18)$$

Elemento	ρ [$\mu\text{ohm cm}$]	$\tau \times 10^{-14}$ / [s]
Li	8.55	0.88
Na	4.2	3.2
K	6.1	4.1
Rb	11.0	2.8
Cs	18.8	2.1
Cu	1.56	2.7
Ag	1.51	4.0
Au	2.04	3.0
Be	2.8	0.51
Mg	3.9	1.1
Ca	3.43	2.2
Sr	23	0.44
Ba	60	0.19
Nb	15.2	0.42
Fe	8.9	0.24
Zn	5.5	0.49
Cd	6.8	0.56
Hg	Fundido	
Al	2.45	0.80
Ga	13.6	0.17
In	8.0	0.38
Tl	15	0.22
Sn	10.6	0.23
Pb	19.0	0.14
Bi	107	0.023
Sb	39	0.055

Cuadro 1.2: Resistividad y los tiempos de relajación a temperatura de 273 [K] para algunos metales.

Sabemos que existe una velocidad límite, dada la forma de la ecuación (1.18),

$$\text{Velocidad límite} = \vec{v}_L = -\frac{e}{\lambda} \vec{E} . \quad (1.19)$$

De acuerdo a la ecuación (1.10) tenemos para la velocidad

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} , \quad (1.20)$$

comparando las ecuaciones (1.19) y (1.20), despejemos la constante

$$\lambda = \frac{m}{\tau} . \quad (1.21)$$

En resumen, las colisiones introducen una especie de fuerza de roce tal que

$$\vec{f}_r = -\lambda \vec{v}(t) = -\frac{m}{\tau} v(t) \quad (1.22)$$

1.3. Efecto Hall.

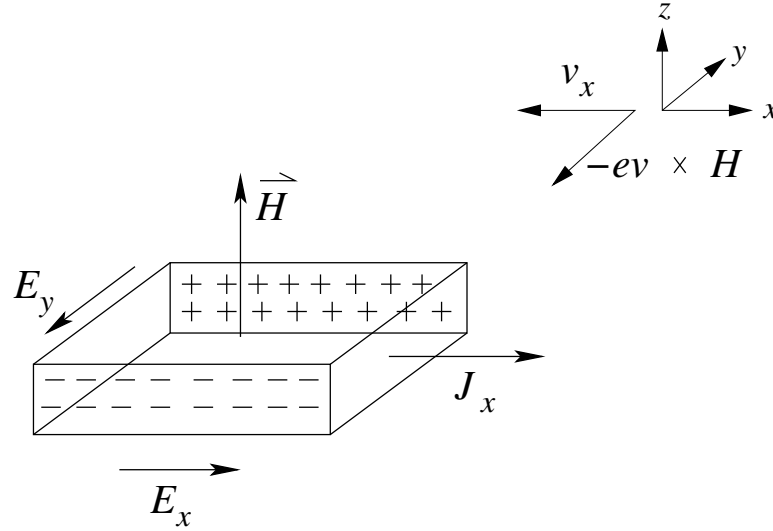


Figura 1.2: Conductor al cual se le aplica un campo magnético externo perpendicular.

La fuerza de Lorentz \vec{F}_L

$$\vec{F}_L = (-e)\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H} + (-e)\vec{E} , \quad (1.23)$$

en la ecuación de Newton

$$\vec{F}_L + \vec{f}_r = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d\vec{p}(t)}{dt} , \quad (1.24)$$

combinando las ecuaciones (1.23) y (1.24) con (1.22), tenemos

$$(-e)\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H} - e\vec{E} - \frac{1}{\tau}\vec{p}(t) = \frac{d\vec{p}}{dt} , \quad (1.25)$$

resolvemos (1.25) en el estado estacionario, *i.e.* imponemos

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = 0, \quad (1.26)$$

obteniendo

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \frac{1}{\tau}p_x - \frac{eH}{mc}p_y , \\ 0 &= -eE_y - \frac{1}{\tau}p_y + \frac{eH}{mc}p_x . \end{aligned} \quad (1.27)$$

Multiplicando ambas ecuaciones por $\frac{ne\tau}{m}$ y definiendo

$$\boxed{\omega_c = \frac{eH}{mc}} \quad \text{La girofrecuencia del electrón.} \quad (1.28)$$

obtenemos de (1.27)

$$\begin{aligned}\frac{ne^2\tau}{m}E_x &= -\omega_c\frac{ne\tau}{m}p_y - \frac{ne}{m}p_x, \\ \frac{ne^2\tau}{m}E_y &= \omega_c\frac{ne\tau}{m}p_x - \frac{ne}{m}p_y.\end{aligned}\tag{1.29}$$

Usamos

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{y} \quad -\vec{J} = \frac{ne}{m}\vec{p},$$

obteniendo

$$\begin{aligned}\sigma E_x &= \omega_c\tau J_y + J_x, \\ \sigma E_y &= -\omega_c\tau J_x + J_y.\end{aligned}\tag{1.30}$$

En el estado estacionario $J_y = 0$, luego

$$E_y = -\frac{\omega_c\tau}{\sigma}J_x = -\left(\frac{H}{nec}\right)J_x.\tag{1.31}$$

Definimos el coeficiente de Hall, R_H , mediante

$$R_H = \frac{E_y}{J_x H},\tag{1.32}$$

luego en el modelo de Drude R_H viene dado, a partir de la ecuación (1.31) por:

$$\boxed{R_H = -\frac{1}{nec}} \quad \text{Coeficiente de Hall en el modelo de Drude.}\tag{1.33}$$

Notemos que R_H sólo depende de n , ya que e y c son constantes universal

El coeficiente R_H experimentalmente depende débilmente de \vec{H}

Definamos la magnetoresistencia $\rho(H)$ mediante

$$\rho(H) = \frac{E_x}{J_x}, \quad \text{transversal.}\tag{1.34}$$

En el modelo de Drude:

$$\rho(H) = \frac{1}{\sigma} = \rho, \quad \text{independiente de } H.\tag{1.35}$$

Experimentalmente, en la mayoría de los casos, $\rho(H)$ depende muy débilmente de H .

Para el caso de campo pequeño, es decir $\omega_c\tau$ pequeño, esto es cuando los electrones sólo completan una pequeña parte de una revolución entre colisiones, la densidad de corriente es casi paralela al campo eléctrico externo, de la misma manera que en ausencia de campo magnético. En general, la densidad de corriente y el campo eléctrico externo formarán un ángulo ϕ , conocido como ángulo de Hall, el cual satisface .

$$\boxed{\phi = \omega_c\tau} \quad \text{Ángulo de Hall.}\tag{1.36}$$

Elemento	Z	$-1/R_H * nec$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3

Cuadro 1.3: Coeficiente de Hall de elementos seleccionados con campo alto moderado 10^4 [gauss] y a temperatura muy baja.

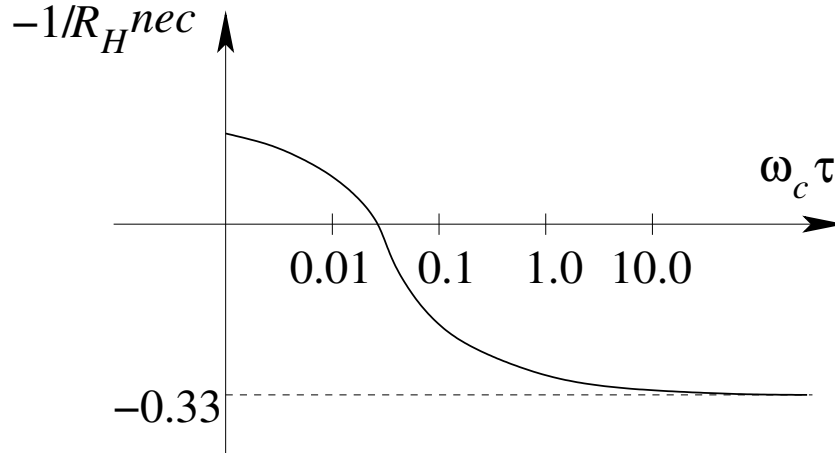


Figura 1.3: Dependencia de $-1/R_H nec$ respecto a $\omega_c \tau$ (el campo) para el Al. Notemos que para campo alto el gráfico sugiere portadores de carga positivos.

1.4. Conductividad de corriente alterna en un metal.

Para calcular la corriente inducida en un metal por un campo eléctrico, tiempo dependiente, de la forma

$$\vec{E}(t) = \text{Re}[\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}] , \quad (1.37)$$

utilizamos la ecuación de Newton, incluyendo la fuerza de roce, para el momentum por electrón

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -e\vec{E} + \vec{f}_r = -e\vec{E} - \frac{1}{\tau}\vec{p}(t) . \quad (1.38)$$

La forma de nuestras magnitudes será

$$\begin{aligned} \vec{p}(t) &= \text{Re}[\vec{p}(\omega)e^{-i\omega t}] , \\ \vec{J}(t) &= \text{Re}[\vec{J}(\omega)e^{-i\omega t}] . \end{aligned} \quad (1.39)$$

Combinando las ecuaciones (1.38) y (1.39) obtenemos

$$-i\omega\vec{p}(\omega) = -\frac{\vec{p}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega), \quad (1.40)$$

Si despejamos $\vec{p}(\omega)$ tenemos

$$\vec{p}(\omega) = -\frac{e}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \vec{E}(\omega). \quad (1.41)$$

La densidad de corriente $\vec{J}(t) = -ne\vec{p}(t)/m$ la escribimos como $\vec{J}(t) = \text{Re}[\vec{J}(\omega)e^{i\omega t}]$. Esta última satisface

$$\vec{J}(\omega) = -\frac{ne}{m}\vec{p}(\omega), \quad (1.42)$$

luego

$$\begin{aligned} \vec{J}(\omega) &= -\frac{ne}{m} \left(-\frac{e}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \vec{E}(\omega) \right) \\ \vec{J}(\omega) &= \frac{ne^2}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \vec{E}(\omega) \equiv \sigma(\omega) \vec{E}(\omega), \end{aligned} \quad (1.43)$$

donde hemos definido $\sigma(\omega)$ como la conductividad frecuencia dependiente o de corriente alterna. La cual podemos escribir como

$$\boxed{\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}} \quad (1.44)$$

Notemos que esta conductividad se reduce al resultado de Drude para corriente continua cuando la frecuencia va a cero.

1.5. Propagación de una onda electromagnética en un metal.

En una onda electromagnética tenemos un campo eléctrico y uno magnético que varían en el tiempo y en el espacio. En la sección anterior evaluamos la respuesta frente a un campo que variaba en el tiempo. Nos preguntamos si los efectos del campo magnético \vec{H} son importantes. La respuesta es que podemos despreciar estos efectos debido a que en la fuerza de Lorentz el factor $\langle v_d \rangle / c \ll 1$, es decir, ya que velocidad media de los portadores es mucho menor que la velocidad de la luz, los efectos son despreciables.

Ahora también debemos considerar que el campo varía en el espacio. Anteriormente sólo incluimos una variación temporal, por lo tanto todos los electrones sentían la misma fuerza independiente de su posición. Si el campo varía en el espacio esto no es así. La densidad de corriente en el punto \vec{r} esta determinada totalmente por lo que el campo eléctrico ha hecho

a cada electrón en el punto desde su última colisión. Esta última colisión en la gran mayoría de los casos toma lugar no más allá que unos pocos libre caminos medios del punto \vec{r} . Por lo tanto, si el campo no varía apreciablemente sobre distancias comparables al libre camino medio del electrón, podríamos calcular correctamente la densidad de corriente en el punto \vec{r} , $\vec{J}(\vec{r}, t)$, tomando el campo en cualquier parte del espacio como el valor del campo eléctrico en el punto \vec{r} . Estos resultados son válidos mientras la longitud de onda del campo $\lambda \gg \ell$. Esto se satisface en un metal con luz visible.

Escribamos las ecuaciones de Maxwell en ausencia de carga y en presencia de una densidad de corriente \vec{J} , con $\vec{B} = \mu\vec{H}$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.45)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.46)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.47)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (1.48)$$

La ley de Ohm

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} . \quad (1.49)$$

Aplicando el rotor a la ecuación (1.47) y usando la identidad

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{V} = -\nabla^2 \vec{V} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) , \quad (1.50)$$

tenemos

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{H} . \quad (1.51)$$

Reemplazando las ecuaciones (1.45) y (1.48) tenemos

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = 0 . \quad (1.52)$$

Usando la ley de Ohm,

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.53)$$

obtenemos

$$\boxed{\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0} \quad (1.54)$$

Esta ecuación corresponde a la ecuación de onda en un medio conductor.

Usamos el *ansatz*

$$\vec{E}(t) = \text{Re}[\vec{E}(\omega)e^{i\omega t}] , \quad (1.55)$$

en la ecuación (1.54) se obtiene

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E}(\omega) + \left[\frac{\omega^2}{c^2} + \frac{4\pi i \omega \sigma}{c^2} \right] \vec{E}(\omega) &= 0 , \\ \nabla^2 \vec{E}(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \left[1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right] \vec{E}(\omega) &= 0 . \end{aligned} \quad (1.56)$$

Reescribiendo la ecuación anterior

$$\nabla^2 \vec{E}(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E}(\omega) = 0 , \quad (1.57)$$

donde la constante dieléctrica compleja

$$\varepsilon(\omega) = \left[1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right] , \quad (1.58)$$

usando la ecuación (1.44)

$$\varepsilon(\omega) = \left[1 + \frac{4\pi i}{\omega} \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \right] \xrightarrow{\omega\tau \gg 1} 1 - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau} . \quad (1.59)$$

Ocupemos un *ansatz* de onda plana para $\vec{E}(\omega)$, *i.e.*

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}(\omega) \cdot \vec{r}} . \quad (1.60)$$

Con lo anterior en la ecuación (1.57) resulta

$$-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) = 0 ,$$

despejando k^2

$$\boxed{k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)} \quad \text{Relación de dispersión para un medio conductor.} \quad (1.61)$$

De la ecuación anterior podemos ver que

- $\varepsilon(\omega) > 0$ implica $k > 0$, real, implica que la onda se propaga.
- $\varepsilon(\omega) < 0$ implica k imaginario puro, esto implica que la onda se atenúa.

Definamos la frecuencia de plasma, ω_p , como

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} . \quad (1.62)$$

Usando esta definición en la ecuación (1.59) cuando $\omega\tau \gg 1$ se tiene que

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\omega\tau \gg 1) , \quad (1.63)$$

luego

- Si $\omega > \omega_p$ implica que $\varepsilon(\omega) > 0$ implica que la onda se propaga.
- Si $\omega < \omega_p$ implica que $\varepsilon(\omega) < 0$ implica que la onda decae exponencialmente al interior del metal.

Además se tiene la longitud de onda de plasma, λ_p definida como

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} , \quad (1.64)$$

esta magnitud es medible y sólo depende de n la densidad de portadores.

Elemento	$\lambda_p \times 10^3$ [Å] teórico	$\lambda_p \times 10^3$ [Å] experimental
Li	1.5	2.0
Na	2.0	2.1
K	2.8	3.1
Rb	3.1	3.6
Cs	3.5	4.4

Cuadro 1.4: Longitudes de ondas experimentales y teóricas bajo los cuales el metal alcalino llega a ser transparente

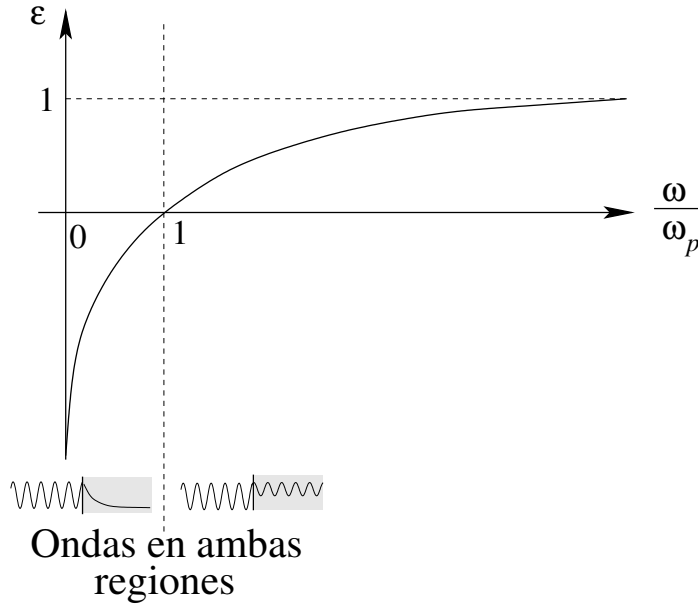


Figura 1.4: La constante dieléctrica compleja en función de la razón de la frecuencia sobre la frecuencia de plasma.

1.6. Plasmones.

El gas de electrones puede tener oscilaciones de la densidad de carga. Las magnitudes involucradas tiene la forma

$$\begin{aligned}
 \vec{J}(t) &= \text{Re}[\vec{J}(\omega)e^{-i\omega t}] \\
 \vec{E}(t) &= \text{Re}[\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}] \\
 \rho(t) &= \text{Re}[\rho(\omega)e^{-i\omega t}]
 \end{aligned}
 \tag{1.65}$$

Por lo tanto, la ecuación de continuidad

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \implies \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\omega) = i\omega\rho(\omega) .
 \tag{1.66}$$

La ecuación de Maxwell de la divergencia del campo eléctrico,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \implies \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\omega) = 4\pi\rho(\omega) ,
 \tag{1.67}$$

y la ley de Ohm

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \implies \vec{J}(\omega) = \sigma \vec{E}(\omega) . \quad (1.68)$$

Combinando todas las anteriores ecuaciones tenemos

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\omega) = \vec{\nabla} \cdot \sigma \vec{E}(\omega) = \sigma \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\omega) = 4\pi\sigma\rho(\omega) = i\omega\rho(\omega) , \quad (1.69)$$

lo cual implica que, al reemplazar σ_0 , tenemos

$$\omega = -i4\pi\sigma(\omega) = -i4\pi \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \xrightarrow{\omega\tau \gg 1} \frac{4\pi\sigma_0}{\omega\tau} = \frac{4\pi ne^2}{\omega m} ,$$

por lo tanto

$$\omega^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} = \omega_p^2 . \quad (1.70)$$

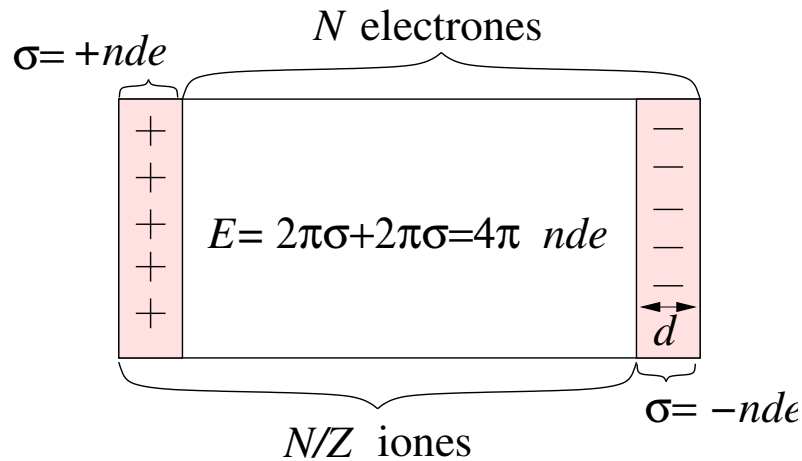


Figura 1.5: Un modelo simple de una oscilación de plasma.

Excluyendo la fuerza de roce, la ecuación de movimiento de los electrones es

$$\vec{F} = m\vec{a} \implies -NeE = (mN)\ddot{d} , \quad (1.71)$$

donde $-eNE$ es la fuerza que actúa sobre todos los electrones, mN es la masa de todos los electrones y \ddot{d} la aceleración del conjunto completo de electrones. Si usamos que $E = 4\pi ned$, se tiene

$$\ddot{d} + \frac{4\pi ne^2}{m}d = 0 , \quad (1.72)$$

luego al frecuencia de oscilación

$$\boxed{\omega_P = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}} \quad (1.73)$$

Es decir, estas oscilaciones (oscilaciones de plasma) en un metal son excitaciones colectivas longitudinales de un gas de electrones de conducción. Un plasmón es una oscilación de plasma cuantizada.

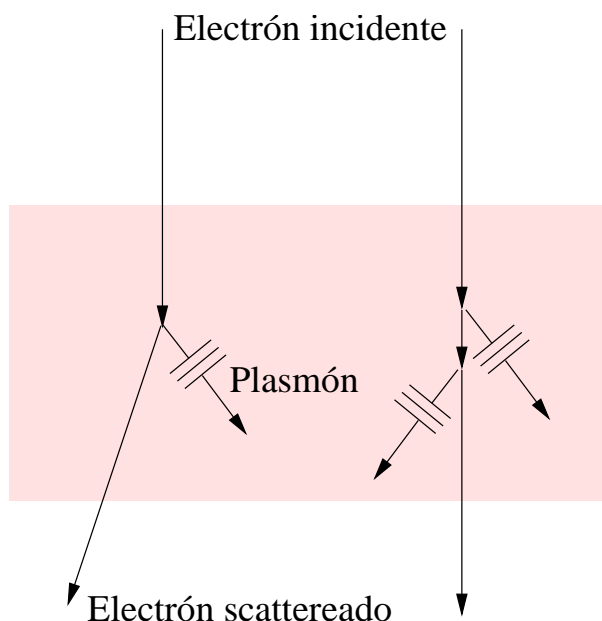


Figura 1.6: Creación de plasmones en una película metálica por scattering inelásticos de un electrón. El electrón incidente típicamente tiene una energía entre 1 a 10 [keV]; la energía del plasmón puede ser del orden de 10 [eV]. También mostramos un evento en el cual dos plasmones son creados.

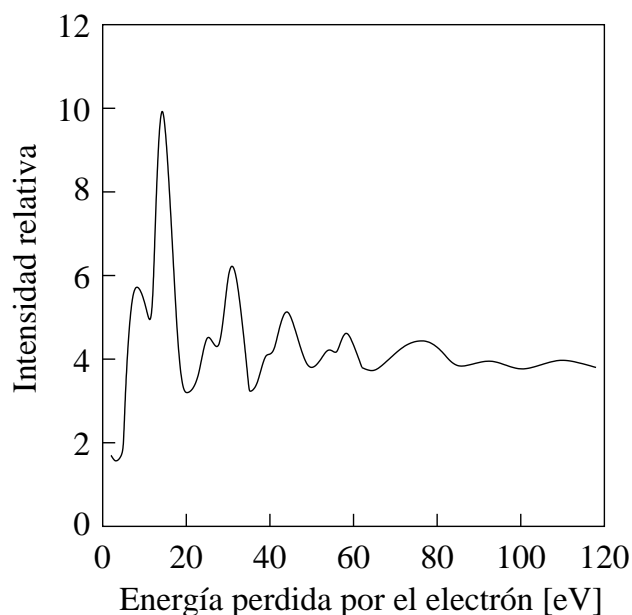


Figura 1.7: Espectro de energía perdida por electrones reflejados sobre una película de aluminio para electrones primarios de 2020 [eV]. Los picos observados en el Al son la combinación de pérdidas de 10.3 y de 15.3 [eV], donde la pérdida de 10.3 [eV] es debida a plasmones superficiales y la pérdida de 15.3 [eV] es debida a plasmones de volumen.

1.7. Efecto Seebeck.

Consideremos un conductor con un gradiente de temperatura.

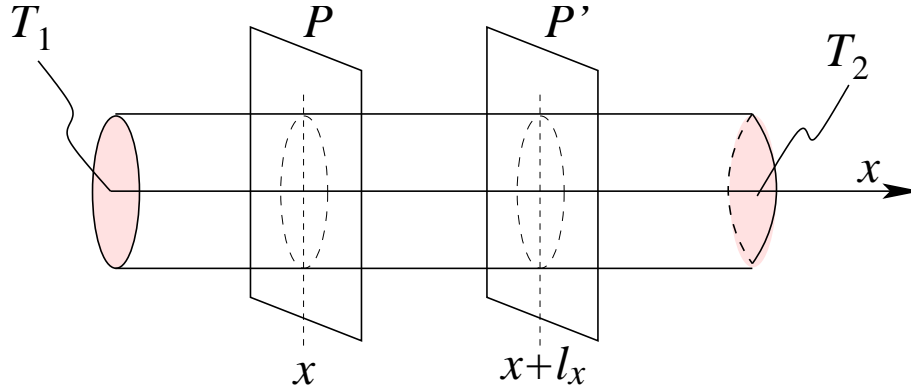


Figura 1.8: Conductor cilíndrico con temperatura T_1 Y T_2 en sus extremos.

Nos interesa el estado estacionario. En él, el número de electrones que cruzan P desde izquierda y derecha es el mismo. También

$$\langle \vec{v} \rangle = 0 , \quad (1.74)$$

pues de lo contrario habría una corriente eléctrica.

Si $\vec{\nabla}T \neq 0$ existe un campo eléctrico \vec{E} en el conductor tal que

$$\langle \Delta v_x \rangle_T = -\langle \Delta v_x \rangle_{\vec{E}} . \quad (1.75)$$

Consideremos los electrones que se mueven de P a P' . Si $U = U(x)$ es la energía promedio de un electrón de conducción, la variación de energía entre P y P' es

$$(\Delta U)_T = \frac{dU}{dT} \frac{dT}{dx} \ell_x , \quad (1.76)$$

pero

$$\begin{aligned} (\Delta U)_T &= \Delta \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \Delta \left(\frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle \right) \\ &= \frac{3}{2} m \langle 2v_x \Delta v_x \rangle = \frac{3}{2} m 2 \langle v_x \rangle \langle \Delta v_x \rangle_T = 3m \langle v_x \rangle \langle \Delta v_x \rangle_T , \end{aligned} \quad (1.77)$$

Combinando (1.76) y (1.77)

$$\langle \Delta v_x \rangle_T = \frac{1}{3m} \frac{\ell_x}{\langle v_x \rangle} \left(\frac{dU}{dT} \right) \left| \vec{\nabla}T \right| , \quad (1.78)$$

reescribiendo

$$\langle \Delta v_x \rangle_T = \frac{1}{3m} \tau \frac{C_V}{n} \left| \vec{\nabla}T \right| , \quad (1.79)$$

donde se ha usado

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \frac{\ell_x}{\tau} \\ C_V &= n \left(\frac{dU}{dT} \right) \quad \text{calor específico electrónico.} \end{aligned} \quad (1.80)$$

Por otra parte

$$\langle \Delta v_x \rangle_T = - \frac{e |\vec{E}| \tau}{m} . \quad (1.81)$$

Aplicando (1.75) a (1.79) y (1.81)

$$\frac{1}{3m} \frac{\tau}{n} C_V |\vec{\nabla} T| = \frac{e |\vec{E}| \tau}{m} ,$$

por lo tanto

$$|\vec{E}| = \frac{C_V}{3ne} |\vec{\nabla} T| . \quad (1.82)$$

Definimos la termopotencia Q mediante

$$\boxed{\vec{E} = -Q \vec{\nabla} T} \quad (1.83)$$

Un gradiente de temperatura a lo largo de una barra delgada debe ser acompañado por un campo eléctrico en la dirección opuesta a la gradiente de temperatura. La existencia de este campo, conocido como campo termoeléctrico, es conocido como efecto Seebeck.

Entonces la termopotencia en el modelo de Drude viene dada por

$$Q = - \frac{C_V}{3ne} . \quad (1.84)$$

Además, Drude usa un calor específico de gas ideal, es decir,

$$C_V = \frac{3}{2} n k_B , \quad (1.85)$$

obteniendo para la termopotencia

$$Q = - \frac{3n k_B}{2 \times 3ne} = - \frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{Volt}}{\text{K}} \right] . \quad (1.86)$$

Experimentalmente se encuentra que Q es alrededor de 100 veces menor.

1.8. Conductividad térmica.

Denotemos por \vec{J} la densidad de corriente de calor. Tenemos que \vec{J} satisface

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T , \quad (1.87)$$

donde κ es al conductividad térmica. Calculemos κ en el modelo de Drude. Las hipótesis del modelo:

- Los electrones son los responsables de la buena conductividad de los metales.
- Después de una colisión un electrón emerge con una velocidad dada por la temperatura local.

Además, $\langle \vec{v} \rangle = 0$ pues no hay corrientes eléctricas.

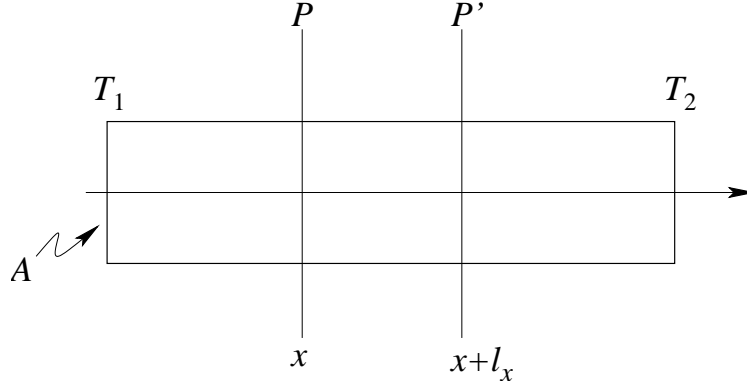


Figura 1.9: Conductor con gradiente térmico.

Consideremos los $nA\ell_x/2$ electrones que se mueven de P a P' , en contra del gradiente térmico. La diferencia de energía depositada en P' es

$$\begin{aligned}
 \frac{n}{2}A\ell_x(\Delta U)_T &= \frac{n}{2}A\ell_x \left(\frac{dU}{dT} \right) \left| \vec{\nabla}T \right| \ell_x, & (1.88) \\
 &= \frac{n}{2}A\ell_x \frac{C_V}{n} \left| \vec{\nabla}T \right| \ell_x \\
 &= \frac{A\ell_x^2}{2} C_V \left| \vec{\nabla}T \right| \\
 &= \frac{A\langle v_x^2 \rangle \tau^2}{2} C_V \left| \vec{\nabla}T \right| \\
 \frac{n}{2}A\langle v_x \rangle \tau (\Delta U)_T &= \frac{A\tau}{2} \frac{\langle v^2 \rangle \tau}{3} C_V \left| \vec{\nabla}T \right| \\
 \frac{A\tau}{2} n\langle v_x \rangle (\Delta U)_T &= \frac{A\tau}{2} \left| \vec{J} \right| = \frac{A\tau}{2} \frac{\langle v^2 \rangle \tau}{3} C_V \left| \vec{\nabla}T \right| \\
 \vec{J} &= -\frac{\langle v^2 \rangle \tau C_V}{3} \vec{\nabla}T, & (1.89)
 \end{aligned}$$

luego

$$\kappa = \frac{\langle v^2 \rangle \tau C_V}{3}. \quad (1.90)$$

Recordando que

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

obtenemos

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\langle v^2 \rangle C_V m}{3ne^2}. \quad (1.91)$$

Si despreciamos el efecto Seebeck y usamos las relaciones clásicas en el modelo de Drude

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}nk_B, \\ \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle &= \frac{3}{2}k_B T, \end{aligned} \tag{1.92}$$

obtenemos

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \left[\frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \right] T, \tag{1.93}$$

donde $\left[\frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \right]$ se define como el número de Lorentz,

$$\left[\frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \right] = 1.11 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{Watt ohm}}{\text{K}^2} \right]. \tag{1.94}$$

Podemos mencionar que el calor específico electrónico

$$C_V = \frac{3}{2}nk_B, \tag{1.95}$$

no se observó.

Elemento	κ [Watt cm/K]	$\kappa/\sigma T \times 10^{-8}$ [Watt omh/K ²]
Li	0.71	2.22
Na	1.38	2.12
K	1.0	2.23
Rb	0.6	2.42
Cu	3.85	2.20
Ag	4.18	2.31
Au	3.1	2.32
Nb	0.52	2.90
Fe	0.80	2.61
Zn	1.13	2.28
Cd	1.0	2.49
Al	2.38	2.14
In	0.88	2.58
Tl	0.5	2.75
Sn	0.64	2.48
Pb	0.38	2.64
Bi	0.09	3.53
Sb	0.18	2.57

Cuadro 1.5: Conductividad térmica y números de Lorentz para algunos metales a 273 [K].

Capítulo 2

Teoría de Sommerfeld de los metales.

2.1. Introducción.

Drude consideraba los electrones como un gas clásico. Bajo esa suposición, el calor específico electrónico C_V , viene dado por

$$C_V = \frac{3}{2}nk_B . \quad (2.1)$$

Esto nunca fue observado.

2.2. Gas de Fermi a $T = 0$.

Los estado de un electrón libre satisfacen

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) . \quad (2.2)$$

Se imponen condiciones de borde periódicas o de Born-von Karman

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) , \quad (2.3)$$

con soluciones

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \quad (2.4)$$

Sea

$$\vec{n} = n_x\hat{x} + n_y\hat{y} + n_z\hat{z} , \quad n_i \in \mathbb{Z}, i = x, y, z. \quad (2.5)$$

Si imponemos las condiciones de borde

$$\psi(\vec{r} + L\vec{n}) = \psi(\vec{r}) . \quad (2.6)$$

De (2.4) y (2.6) tenemos

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+L\vec{n})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} ,$$

lo que implica

$$L\vec{k} \cdot \vec{n} = 2\pi m , \quad m \in \mathbb{Z} , \quad (2.7)$$

despejando

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad (2.8)$$

la energía

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad (2.9)$$

además, la función de onda está normalizada, *i.e.*

$$\int |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3r = 1. \quad (2.10)$$

La densidad de estados es dos veces la densidad de niveles en el espacio \vec{k}

$$2\rho(k) = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 = \frac{V}{4\pi^3}, \quad (2.11)$$

ya que cada punto ocupa un volumen $\left(\frac{2\pi}{L} \right)^3$ en el espacio k .

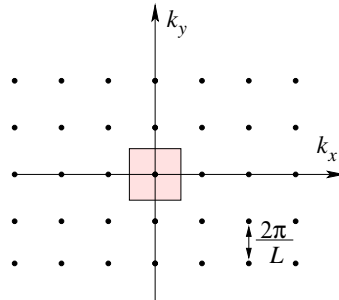


Figura 2.1: Espacio k .

Consideremos N electrones. A temperatura $T = 0$, los N electrones ocupan los estados de más baja energía. Se debe satisfacer a $T = 0$ que:

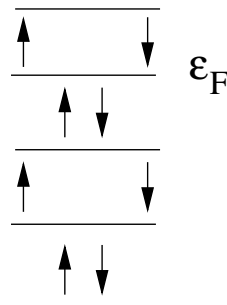


Figura 2.2: Niveles y energía de Fermi.

$$\left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 \right) \frac{V}{4\pi^3} = N, \quad (2.12)$$

de (2.12) definiendo la densidad de número n

$$n \equiv \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.13)$$

La energía de Fermi, ε_F y la temperatura de Fermi, T_F , se relacionan con el vector de onda de Fermi k_F , definido a $T = 0$ por (2.12) por

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = k_B T_F. \quad (2.14)$$

Fórmulas para estimar k_F y ε_F

$$\boxed{2 \leq \frac{r_s}{a_0} \leq 6} \quad \text{para metales típicos.} \quad (2.15)$$

evaluemoslos

$$k_F = \frac{3.63}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} [\text{\AA}^{-1}] \quad 0.6 [\text{\AA}^{-1}] \leq k_F \leq 1.8 [\text{\AA}^{-1}] \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_F = \frac{50.1}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2} [\text{eV}] \quad 1.4 [\text{eV}] \leq \varepsilon_F \leq 12.5 [\text{eV}] \quad (2.17)$$

$$T_F = \frac{5.8 \times 10^5}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} [\text{K}] \quad 1.6 \times 10^4 [\text{K}] \leq T_F \leq 1.5 \times 10^5 [\text{K}] \quad (2.18)$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4.20 \times 10^8}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad 0.7 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right] \leq v_F \leq 2.1 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right] \quad (2.19)$$

La energía total de los N electrones viene dada por:

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (2.20)$$

pasamos de la suma sobre k a un continua, integrando sobre k

$$2 \sum_k \rightarrow \int d^3k \left(\frac{V}{4\pi^3} \right) \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{4\pi^3} \int d^3k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \\ &= \frac{V}{4\pi^3} \int d\Omega \int_0^{k_F} dk \frac{\hbar^2}{2m} k^4 \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^{k_F} dk k^4. \end{aligned}$$

Integrando

$$E = \frac{V}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} k_F^5 . \quad (2.22)$$

$$E = \frac{3}{5} \left(\frac{k^3 V}{3\pi^2} \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \right) , \quad (2.23)$$

usando (2.13) y (2.14) en (2.23), obtenemos

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} N k_B T_F . \quad (2.24)$$

Calculemos la presión P

$$P \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = - \frac{3}{5} N \left(\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} \right)_N , \quad (2.25)$$

combinando la ecuación (2.13) y (2.14)

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} . \quad (2.26)$$

Evaluando la derivada

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{3} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{-1/3} \left(- \frac{3\pi^2 N}{V^2} \right) \quad (2.27)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \left(- \frac{2}{3V} \right) , \quad (2.28)$$

finalmente

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} = - \frac{2}{3V} \varepsilon_F , \quad (2.29)$$

luego en (2.25) usando (2.24)

$$P = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F = \frac{2}{3} \frac{E}{V} . \quad (2.30)$$

Una tabla con valores típicos para diferentes metales

2.3. Gas de Fermi a $T \neq 0$.

Consideremos un sistema con estados de energía $\{\varepsilon_i\}_{i \in \mathbb{N}}$. Si el sistema tiene N electrones y la temperatura es $T \neq 0$.

¿Cuál es la probabilidad f_i^N que el estado ε_i este ocupado por un electrón?

$$f_j^N = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + 1} , \quad (2.31)$$

donde μ es el potencial químico. Debemos elegir μ tal que

$$\sum f_j^N = N , \quad (2.32)$$

teniendo

$$\mu(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \varepsilon_F . \quad (2.33)$$

Elemento	r_S/a_0	ε_F [eV]	$T_F \times 10^4$ [K]	$k_F \times 10^8$ [cm $^{-1}$]	$v_F \times 10^8$ [cm/s]
Li	3.25	4.74	5.51	1.12	1.29
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.38	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.97	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.32	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.13	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

Cuadro 2.1: Energías de Fermi, temperaturas de Fermi, vectores de onda de Fermi y velocidad de Fermi para diferentes metales. Las entradas son calculadas con los valores de r_s dados en la tabla 1.1 y $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529 \times 10^{-8}$ [cm] usando $m = 9.11 \times 10^{-28}$ [gr].

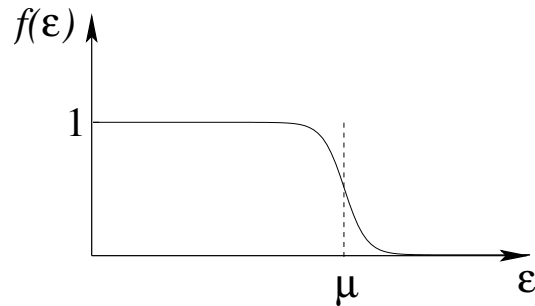


Figura 2.3: Distribución de Fermi-Dirac para temperatura distinta de cero.

2.3.1. Calor específico del gas de electrones.

La energía del sistema, U , viene dada por

$$U = 2 \sum_i \varepsilon_j f_j, \quad (2.34)$$

el factor 2 corresponde a la degeneración de spin.

$$U = 2 \int d^3k \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 f(\varepsilon(k)) \varepsilon(k) , \quad (2.35)$$

para electrones libres

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad (2.36)$$

diferenciando

$$d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk . \quad (2.37)$$

De la ecuación (2.35)

$$U = \int d\Omega \int_0^\infty dk \frac{V}{4\pi^3} k^2 f(\varepsilon) \varepsilon ,$$

$$U = \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 f(\varepsilon) \varepsilon , \quad (2.38)$$

pero de las ecuaciones (2.36) y (2.37)

$$k dk = \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} ,$$

finalmente

$$k^2 dk = \sqrt{2\varepsilon} m^{3/2} \frac{1}{\hbar^3} d\varepsilon , \quad (2.39)$$

luego en (2.38)

$$U = \frac{\sqrt{2}V}{\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} \int_{-\infty}^\infty \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon . \quad (2.40)$$

Identificamos la densidad de estados de un electrón

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} & \varepsilon > 0 \\ 0 & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (2.41)$$

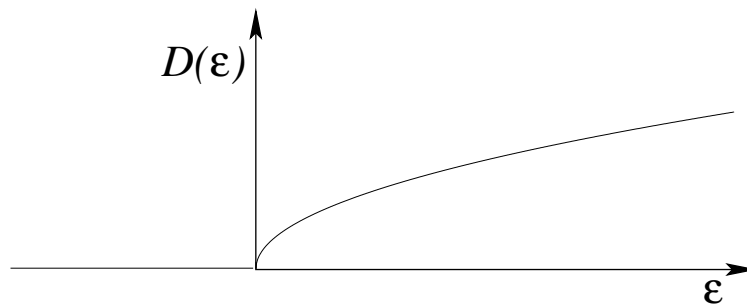


Figura 2.4: Densidad de estados de un electrón.

Por definición $D(\varepsilon)$ satisface

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) , \quad (2.42)$$

y entendemos por $D(\varepsilon)d\varepsilon$ como el número de estados de un electrón con energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$.

Calculemos el calor específico electrónico a volumen constante C_V , por definición

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (2.43)$$

Partamos de U

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon , \quad (2.44)$$

derivando respecto a la temperatura

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} \right)_V \varepsilon , \quad (2.45)$$

pero a partir de la ecuación (2.31)

$$\left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} \right)_V = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T^2} \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}}{[1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}]^2} , \quad (2.46)$$

podemos usar que

$$\mu \approx \varepsilon_F . \quad (2.47)$$

Combinando (2.46) y (2.47) obtenemos

$$\left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} \right)_V \approx \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \right) \frac{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}}{[1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}]^2} . \quad (2.48)$$

Además,

$$\boxed{\varepsilon_F N = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon_F f(\varepsilon)} , \quad (2.49)$$

derivando

$$\frac{\partial}{\partial T} (\varepsilon_F N)_V = 0 = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon_F \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} \right)_V . \quad (2.50)$$

Combinando (2.45), (2.48) y (2.50)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F) \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \right) \frac{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}}{[1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}]^2} . \quad (2.51)$$

Pero si usamos las propiedades mostradas en la figura 2.4 podemos reescribir (2.51)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B^2 T D(\varepsilon_F) \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{k_B T} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2}{(k_B^2 T^2)} \frac{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}}{[1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}]^2} . \quad (2.52)$$

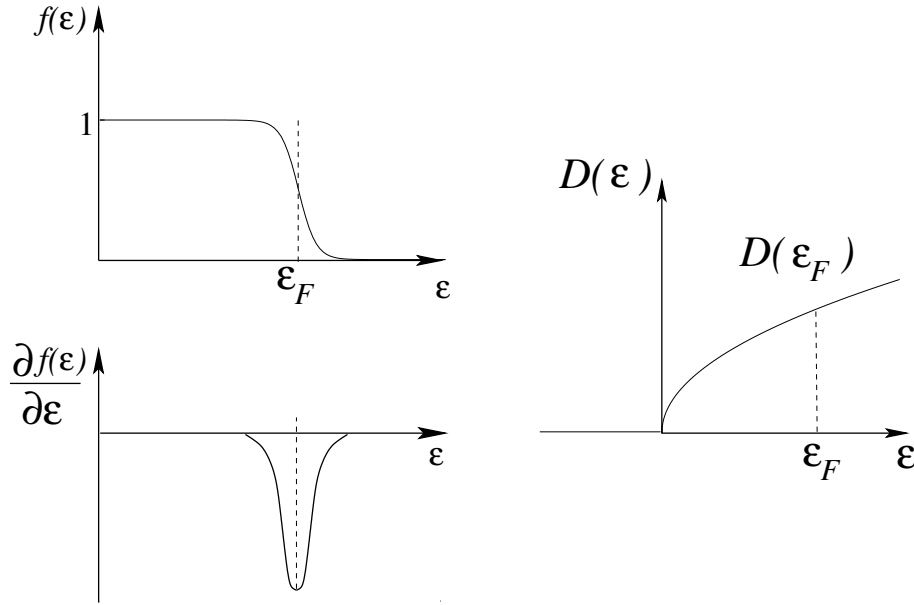


Figura 2.5: Derivada de la función $f(\epsilon)$ y $D(\epsilon_F)$.

Haciendo el cambio de variable

$$x = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T} \implies dx = \frac{d\epsilon}{k_B T} . \quad (2.53)$$

Tenemos

$$C_V \approx D(\epsilon_F) k_B^2 T \int_{-\epsilon_F/k_B T}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{[1 + e^x]^2} , \quad (2.54)$$

como $\epsilon_F = k_B T_F$ implica que $\frac{-\epsilon_F}{k_B T} = \frac{-T_F}{T} \gg 1$, luego al integral la podemos extender hasta $-\infty$, teniendo que resolver la siguiente integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{[1 + e^x]^2} . \quad (2.55)$$

La función es claramente par en x por lo tanto

$$I = 2 \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{[1 + e^x]^2} , \quad (2.56)$$

integremos por partes

$$\begin{aligned} dv &= \frac{e^x dx}{[1 + e^x]^2} & v &= \frac{-1}{1 + e^x} \\ u &= 2x^2 & du &= 4x dx \end{aligned}$$

tenemos

$$I = - \left. \frac{2x^2}{1 + e^x} \right|_0^{\infty} + 4 \int_0^{\infty} dx \frac{x}{1 + e^x}$$

El primer término se anula en ambos casos. Si multiplicamos arriba y abajo por e^{-x} nos queda

$$\begin{aligned}
 I &= 4 \int_0^{\infty} dx \frac{xe^{-x}}{1+e^{-x}} \\
 &= 4 \int_0^{\infty} dx xe^{-x} \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} e^{-\nu x} \\
 &= 4 \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} \int_0^{\infty} dx xe^{-(\nu+1)x} \\
 &= 4 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu}}{(\nu+1)^2} \int_0^{\infty} dt te^{-t} .
 \end{aligned}$$

Usamos que la integral vale uno y que la serie es sumable para obtener

$$I = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = 4 \frac{\pi^2}{12} ,$$

es decir,

$$I = \frac{\pi^2}{3} . \quad (2.57)$$

Reemplazando en la ecuación (2.54) tenemos

$$C_V \approx \frac{\pi^2 D(\varepsilon_F) k_B^2 T}{3} \quad (2.58)$$

A partir (2.54) y (2.26)

$$D(\varepsilon_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{3\pi^2 N}{\varepsilon_F V} = \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F} . \quad (2.59)$$

Con este resultado el calor específico adopta la forma

$$C_V^{\text{electro}} \approx \frac{1}{2} \pi^2 \frac{N k_B}{T_F} T = \gamma(\text{libre}) T \quad (2.60)$$

El calor específico del sólido será

$$\begin{aligned}
 C_V^{\text{sólido}} &= C_V^{\text{electro}} + C_V^{\text{red}} \\
 &= \gamma T + AT^3 \\
 \frac{C_V^{\text{sólido}}}{T} &= \gamma + AT^2 .
 \end{aligned} \quad (2.61)$$

La constante del término lineal corresponde a

$$\gamma(\text{libre}) = \frac{\pi N_0 k_b^2 Z}{2\varepsilon_F} , \quad (2.62)$$

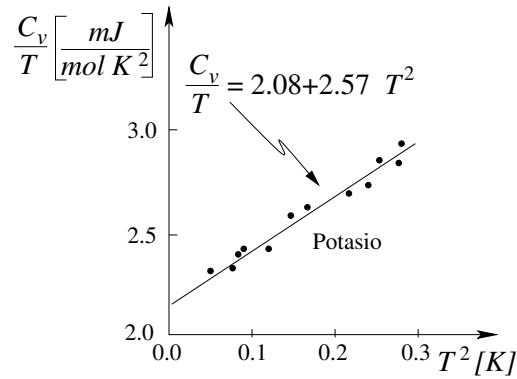


Figura 2.6: Calor específico a volumen constante para el Potasio en función de la temperatura.

Elemento	γ [$mJ mol^{-1}K^{-2}$ teo.]	γ [$mJ mol^{-1}K^{-2}$ exp.]	m^*/m
Li	1.8	4.2	2.3
Na	2.6	3.5	1.3
K	4.0	4.7	1.2
Rb	4.6	5.8	1.3
Cs	5.3	7.7	1.5
Cu	1.2	1.6	1.3
Ag	1.5	1.6	1.1
Au	1.5	1.6	1.1
Be	1.2	0.5	0.42
Mg	2.4	3.2	1.3
Ca	3.6	6.5	1.8
Sr	4.3	8.7	2.0
Ba	4.7	6.5	1.4
Nb	1.6	20	12
Fe	1.5	12	8.0
Mn	1.5	40	27
Zn	1.8	1.4	0.78
Cd	2.3	1.7	0.74
Hg	2.4	5.0	2.1
Al	2.2	3.0	1.4
Ga	2.4	1.5	0.62
In	2.9	4.3	1.5
Tl	3.1	3.5	1.1
Sn	3.3	4.4	1.3
Pb	3.6	7.0	1.9
Bi	4.3	0.2	0.047
Sb	3.9	1.5	0.38

Cuadro 2.2: Algunos valores experimentales para el coeficiente del término lineal en T del calor específico molar de metales y los valores dados por el modelo de electrón libre.

donde N_0 es el número de Avogadro y Z la valencia, y N_0Z el número de electrones por mol.

Además, definimos

$$\frac{m_t^*}{m} \equiv \frac{\gamma(\text{observado})}{\gamma(\text{libre})}, \quad (2.63)$$

donde m es la masa real y m_t^* es la masa térmica efectiva.

2.3.2. Expansión de Sommerfeld.

Sea la integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.64)$$

donde

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad \forall \varepsilon, \quad (2.65)$$

y

$$\begin{aligned} H(\varepsilon) &\xrightarrow{\varepsilon \rightarrow -\infty} 0 \quad \text{al menos como } 1/\varepsilon^2 \\ H(\varepsilon) &\xrightarrow{\varepsilon \rightarrow \infty} \infty \quad \text{más lento que } \varepsilon^j \text{ para algún } j, \end{aligned} \quad (2.66)$$

definimos

$$K(\varepsilon) \equiv \int_{-\infty}^{\varepsilon} H(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (2.67)$$

teniendo

$$H(\varepsilon) = K'(\varepsilon) = \frac{dK(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (2.68)$$

Ahora, integrando por partes (2.64) y usando (2.66) y (2.67), obtenemos

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = K(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} K(\varepsilon') f'(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (2.69)$$

Teniendo que

$$\int_{-\infty}^{\infty} f'(\varepsilon) d\varepsilon = f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} = -1 \quad (2.70)$$

Expandiendo en serie en torno a $\varepsilon = \mu$

$$K(\varepsilon') = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} K^{(n)}(\mu) (\varepsilon' - \mu)^n, \quad (2.71)$$

reemplazando en (2.69)

$$I = - \int_{-\infty}^{\infty} K(\mu) f'(\varepsilon') d\varepsilon' - \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} K^{(n)}(\mu) (\varepsilon' - \mu)^n f'(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Usando (2.70), e intercambiando la integral con la serie

$$I = K(\mu) - \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{n!} K^{(n)}(\mu) (\varepsilon' - \mu)^n f'(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (2.72)$$

ya que $f(\varepsilon')$ es par respecto a μ , sólo sobreviven los términos pares en (2.72), además, usando (2.67) obtenemos

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon) d\varepsilon - \sum_{m=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2m)!} H^{(2m-1)}(\mu) (\varepsilon' - \mu)^{2m} f'(\varepsilon) d\varepsilon . \quad (2.73)$$

Usando el cambio de variable $x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$ lo que implica $dx = d\varepsilon/k_B T$. Obtenemos para f'

$$f'(x) = -\frac{1}{k_B T} \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} ,$$

y para la integral que nos preocupa

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} H^{(2n-1)}(\mu) , \quad (2.74)$$

con

$$a_m = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2m}}{(2m)!} \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx . \quad (2.75)$$

Dada la paridad del integrando

$$a_m = 2 \int_0^{\infty} \frac{x^{2m}}{(2m)!} \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} dx .$$

Usando el desarrollo en serie

$$\frac{1}{1 + e^{-x}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} e^{-\nu x} \implies \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} = \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \nu e^{-\nu x} .$$

luego

$$\begin{aligned} a_m &= 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1} \nu}{(2m)!} \int_0^{\infty} x^{2m} e^{-\nu x} dx \\ &= 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{\nu}{(2m)!} \int_0^{\infty} \frac{t^{2m}}{\nu^{2m}} e^{-t} \frac{dt}{\nu} \\ &= 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{\nu^{2m}} \frac{1}{(2m)!} \int_0^{\infty} t^{2m} e^{-t} dt \\ &= 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{\nu^{2m}} \frac{1}{(2m)!} \Gamma(2m + 1) \\ &= 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{\nu^{2m}} , \end{aligned}$$

finalmente

$$a_m = 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{\nu^{2m}} = 2 \left[1 - \frac{1}{2^{2m}} + \frac{1}{3^{2m}} - \frac{1}{4^{2m}} + \dots \right] . \quad (2.76)$$

A modo de ejemplo $a_1 = \frac{\pi^2}{6}$ y $a_2 = \frac{7\pi^4}{360}$, luego

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 H^2(\mu) + \mathcal{O}\left(\frac{T}{T_f}\right) \quad (2.77)$$

2.3.3. Potencial químico.

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon \quad D(\varepsilon) = H(\varepsilon) , \quad (2.78)$$

luego

$$N = \int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\mu) , \quad (2.79)$$

pero

$$\int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon .$$

usamos que $\varepsilon_F \approx \mu$ luego

$$\int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon \approx N + D(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) . \quad (2.80)$$

Combinando (2.79) y (2.80) obtenemos

$$N = N + D(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\mu) ,$$

$$\varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{D'(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F D(\varepsilon_F)} \right] = \mu , \quad (2.81)$$

pero de (2.41)

$$D(\varepsilon) = \alpha\sqrt{\varepsilon} \implies D(\varepsilon_F) = \alpha\sqrt{\varepsilon_F}$$

$$D'(\varepsilon) = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{\alpha}{2} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon} = \frac{D(\varepsilon)}{2\varepsilon}$$

luego

$$\frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} = \frac{D(\varepsilon_F)}{2\varepsilon_F} \frac{1}{D(\varepsilon_F)} = \frac{1}{2\varepsilon_F} , \quad (2.82)$$

combinando (2.81) y (2.82)

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{1}{\varepsilon_F^2} \frac{1}{2} \right] ,$$

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 (k_B T_F)^2} \right] ,$$

Finalmente

$$\boxed{\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{1}{3} \left[\frac{\pi}{2} \frac{T}{T_F} \right]^2 \right]} \quad (2.83)$$

para electrones libres.

2.4. Modificaciones que sufre el modelo de Drude al considerar los electrones como un gas de Fermi.

Como en el cálculo de la conductividad de corriente continua y alterna, del coeficiente de Hall y de la magnetoresistencia, la distribución de velocidad de los electrones no intervino, estas magnitudes no sufren modificaciones en el modelo de Sommerfeld.

Ahora veamos las magnitudes que si cambian:

2.4.1. El camino libre medio.

$$\ell = v\tau, \quad (2.84)$$

¿Qué usar para la velocidad v ? La respuesta es que $v \propto v_F$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \begin{cases} \frac{3}{2}k_B T & \text{Drude} \\ \frac{3}{5}k_B T_F & \text{Sommerfeld} \end{cases}$$

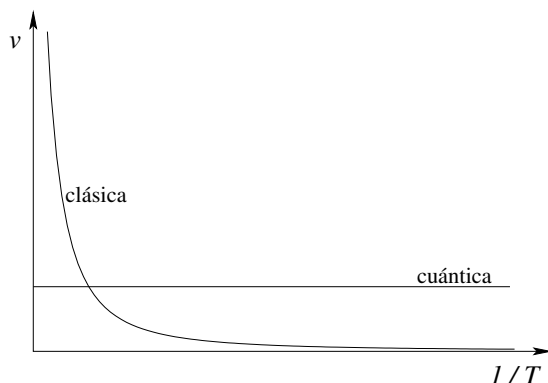


Figura 2.7: Velocidad en función del inverso de la temperatura.

Por lo tanto, en un metal a temperatura ambiente ℓ es del orden de cientos de [Å].

2.4.2. Conductividad térmica.

La conductividad térmica

$$\kappa = \frac{1}{3}\tau\langle v^2 \rangle C_V \quad (2.85)$$

y

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.86)$$

En el caso de Drude

$$C_V = \frac{3}{2}nk_B \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m},$$

luego

$$\begin{aligned}\frac{\kappa}{\sigma} &= \frac{1}{3}\tau \left(\frac{3k_B T}{m}\right) \left(\frac{3}{2}nk_B\right) \left(\frac{m}{ne^2\tau}\right) \\ \frac{\kappa}{\sigma} &= \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = 1.11 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{Watt } \Omega}{\text{K}^2}\right] T\end{aligned}\quad (2.87)$$

Para el caso de Sommerfeld

$$C_V = \frac{1}{2}\pi^2 k_B \frac{T}{T_F} n, \quad (2.88)$$

y

$$\langle v^2 \rangle \approx v_F^2 = \frac{2}{m}\varepsilon_F = \frac{2}{m}k_B T_F, \quad (2.89)$$

luego

$$\begin{aligned}\frac{\kappa}{\sigma} &= \frac{1}{3}\tau \left(\frac{2k_B T_F}{m}\right) \left(\frac{1}{2}\pi^2 nk_B \frac{T}{T_F}\right) \left(\frac{m}{ne^2\tau}\right) \\ \frac{\kappa}{\sigma} &= \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e}\right)^2 T = 2.44 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{Watt } \Omega}{\text{K}^2}\right] T,\end{aligned}\quad (2.90)$$

Este es muy cercano al resultado fortuitamente bueno de Drude.

El número de electrones por unidad de volumen con velocidad d^3v alrededor de \vec{v} , viene dado por

$$f(\vec{v})d^3v = \left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^3 \frac{1}{4} \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{mv^2/2 - \mu}{k_B T}\right]} d^3v \quad (2.91)$$

2.5. La ecuación de Richarson-Dushman para la corriente termoiónica.

El problema es evaluar la corriente termoiónica de un alambre de largo L , radio R a temperatura T , cuyo trabajo de extracción es ϕ .

Si la superficie es perpendicular al eje x , para que el electrón escape se debe tener:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 > \varepsilon_F + \phi, \quad (2.92)$$

Sea $v_x^{(0)}$ tal que

$$E_x^{(0)} = \frac{1}{2}m [v_x^{(0)}]^2 = \varepsilon_F + \phi. \quad (2.93)$$

El número dN de electrones con componente x de la velocidad mayor que $v_x^{(0)}$ que llegan, por unidad de área, a la superficie, por unidad de tiempo, son

$$dN = 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{v_x^{(0)}}^{\infty} dv_x \frac{v_x dt}{1 + \exp\left[\frac{mv^2/2 - \mu}{k_B T}\right]}. \quad (2.94)$$

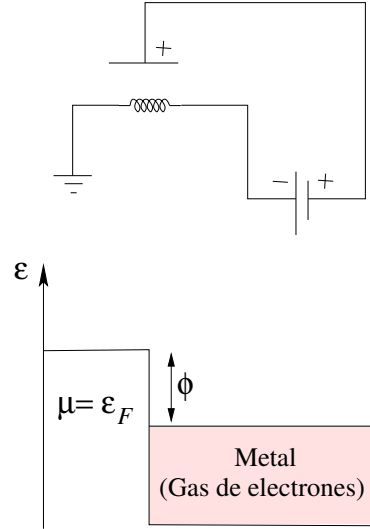


Figura 2.8: Montaje experimental y esquema energético para el caso de la corriente termoiónica.

Con $\mu = \epsilon_F$ e introduciendo $\beta = 1/k_B T$ y la nueva variable

$$E_x = \frac{1}{2} m v_x^2 \implies dE_x = m v_x dv_x ,$$

luego

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{2}{m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{E_x^{(0)}}^{\infty} dE_x \frac{1}{1 + \exp[\beta E_x] \exp[\beta \frac{m}{2} (v_y^2 + v_z^2 - \epsilon_F)]} \\ &= 2 \frac{m^2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{1 + e^{\beta x} e^{\alpha}} . \end{aligned} \quad (2.95)$$

Evaluemos la integral

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{1 + e^{\beta x} e^{\alpha}} &= \int_{x_0}^{\infty} \frac{e^{-\beta x} dx}{e^{-\beta x} + e^{\alpha}} = -\frac{1}{\beta} \log[e^{\alpha} + e^{-\beta x}] \Big|_{x_0}^{\infty} \\ &= -\frac{1}{\beta} \log e^{-\beta x} [e^{-\beta x + \alpha} + 1] \\ &= x - \frac{1}{\beta} \log[1 + e^{\beta x + \alpha}] \Big|_{x_0}^{\infty} \\ &= -\frac{1}{\beta} \log[e^{\alpha} + e^{-\beta x}] \Big|_{\infty} - x + \frac{1}{\beta} \log[1 + e^{\beta x + \alpha}] \Big|_{x_0} \end{aligned}$$

finalmente

$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{1 + e^{\beta x} e^{\alpha}} = -\frac{\alpha}{\beta} - x_0 + \frac{1}{\beta} \log[1 + e^{\beta x_0 + \alpha}] . \quad (2.96)$$

Usando (2.96) en (2.95) tenemos

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2m^2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \left[-\frac{m}{2} (v_y^2 + v_z^2) + \epsilon_F - E_x^{(0)} + \frac{1}{\beta} \log \left(1 + e^{\beta E_x^{(0)}} e^{\beta [m(v_y^2 + v_z^2)/2 - \epsilon_F]} \right) \right] ,$$

reemplazando (2.93)

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{2m^2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \left[-\frac{m}{2}(v_y^2 + v_z^2) - \phi + \frac{1}{\beta} \log \left(1 + e^{\beta[m(v_y^2 + v_z^2)/2 + \phi]} \right) \right], \\ &= \frac{2m^2}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \left[-\frac{m}{2}(v_y^2 + v_z^2) - \phi + \frac{1}{\beta} \log \left(e^{\beta[m(v_y^2 + v_z^2)/2 + \phi]} \left(e^{-\beta[m(v_y^2 + v_z^2)/2 + \phi]} + 1 \right) \right) \right], \end{aligned}$$

luego

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2m^2}{\beta h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \log \left(e^{-\beta[m(v_y^2 + v_z^2)/2 + \phi]} + 1 \right).$$

Para la corriente por unidad de área, se tiene

$$J = e \frac{dN}{dt} = \frac{2m^2 e k_B T}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \log \left(e^{-[m(v_y^2 + v_z^2)/2 + \phi]/k_B T} + 1 \right), \quad (2.97)$$

usando la aproximación

$$\log(1 + x) \approx x \quad \text{Si } x \ll 1.$$

Entonces la corriente queda

$$\begin{aligned} J &\approx \frac{2m^2 e k_B T}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-[m(v_y^2 + v_z^2)/2 + \phi]/k_B T} \\ &\approx \frac{2m^2 e k_B T}{h^3} e^{-\phi/k_B T} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-\beta m v^2/2} \right]^2 \\ &\approx \frac{2m^2 e k_B T}{h^3} e^{-\phi/k_B T} \left[\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\beta m}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t^2} \right]^2 \\ &\approx \frac{2m^2 e k_B T}{h^3} e^{-\phi/k_B T} \left[\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\beta m}} \sqrt{\pi} \right]^2 \\ &\approx \frac{2m^2 e k_B T}{h^3} e^{-\phi/k_B T} \left[\frac{2k_B T \pi}{m} \right], \end{aligned}$$

finalmente

$$\boxed{J \approx \frac{4\pi m e (k_B T)^2}{h^3} e^{-\phi/k_B T}} \quad (2.98)$$

Conocida como la ecuación de Richarson Dushman

$$J = (1 - r) A T^2 e^{-\phi/k_B T}, \quad (2.99)$$

donde el factor r corresponde a correcciones por reflexiones en la superficie, y la constante A

$$A = \frac{4\pi m e k_B^2}{h^3}. \quad (2.100)$$

Si graficamos $\log(J/T^2)$ versus $1/k_B T$ la curva resultante es una recta de pendiente $-\phi$. De esta manera la función trabajo puede ser determinada, los resultados del modelo andan bien.

2.6. Justificación del modelo de Sommerfeld.

El movimiento de un electrón puede ser descrito clásicamente si se puede especificar su posición y momentum con la precisión necesaria sin violar el principio de incertidumbre. Si un electrón tiene un momento $\hbar k_F$ entonces su incertidumbre en el momentum debe ser pequeña para una buena descripción clásica, es decir, $\Delta p \ll \hbar k_F$. Si utilizamos el principio de incertidumbre y la relación (2.16) podemos determinar su Δx tenemos

$$\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \approx r_s \approx 1 \text{ [\AA]} . \quad (2.101)$$

Claramente este valor hace imposible una descripción clásica, con electrones localizados dentro de distancias atómicas. Sin embargo, los electrones de conducción en un metal no están ligados a ningún ion en particular, ellos pueden ser pensados como libres en el volumen del metal. El modelo de Drude supone que conocemos la posición del electrón sólo en dos contextos:

Cuando hay variaciones espaciales tanto térmicas como de campos electromagnéticos con longitud de onda λ debemos tener que

$$\Delta x \leq \lambda \quad (2.102)$$

Las variaciones en los campos de la luz visible son sólo apreciables en las distancias del orden de 10^3 [\AA] , lo cual anda bien. Sin embargo, para longitudes de onda de rayos X estas resultan ser menores que el Δx y debemos usar mecánica cuántica para resolver el movimiento inducido por el campo.

Hay también una suposición implícita en el modelo de Drude es que uno puede localizar un electrón dentro de una distancia substancialmente menor que ℓ . Afortunadamente esta suposición se cumple para metales.

$$\Delta x \leq \ell \approx 100 - 1000 \text{ [\AA]} \quad (2.103)$$

Además, el principio de Pauli reduce en forma dramática la tasa de colisiones entre electrones.

Fallas del modelo de electrón libre.

3.1. Introducción.

La teoría de electrón libre da afortunadamente cuenta de algunas de las propiedades metálicas. En la forma originalmente propuesta por Drude la más sorprendente deficiencia del modelo es donde hace uso de la mecánica estadística clásica para describir la conducción por electrones. Como resultados predice campos termoeléctricos y calores específicos cientos de veces más grandes de los observados a temperatura ambiente. La aplicación de Sommerfeld de la estadística de Fermi-Dirac a la conducción por electrones elimina esta clase de dificultades mientras retiene todas las otras suposiciones del modelo de electrón libre.

Sin embargo, el modelo de electrón libre de Sommerfeld hace predicciones cuantitativas que son completamente contradichas por la observación y preguntas muy fundamentales quedan sin respuestas.

3.2. Dificultades con el modelo de electrón libre.

3.2.1. predicciones inadecuadas en los coeficientes de transporte de electrón libre.

- i) **El coeficiente de Hall.** El modelo predice un R_H que no depende de la temperatura, ni del tiempo de relajación, ni de la magnitud del campo magnético. Experimentalmente depende de estas magnitudes y para campos muy grandes no tiene el signo predicho por la teoría del electrón libre. Sólo los elementos alcalinos se comportan de acuerdo a las predicciones.
- ii) **La magnetoresistencia.** La teoría de electrón libre predice que la resistencia de un alambre perpendicular a un campo magnético no debe depender de la intensidad del campo. En casi todos los casos está ocurre.
- iii) **El campo termoeléctrico.** El signo no es siempre bien predicho aunque en orden de magnitud está correcto.

- iv) **La ley de Wiedemann-Franz.** La predicciones son correctas a temperatura ambiente y probablemente a bajas temperaturas. A temperaturas intermedias falla y $\kappa/\sigma T$ depende de la temperatura.
- v) **Dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica para DC.** EL modelo no cuenta de una dependencia con al temperatura de esta magnitud.
- vi) **Dependencia con la dirección de la conductividad eléctrica para DC.** En algunos casos (pero no en todos) la conductividad en metales para DC depende de la orintación de la muestra (si es adecuadamente preparada) con respecto al campo. En tales muestras la corriente \vec{J} no es siempre paralela al campo.
- vii) **Conductividad AC.** Hay una sutil dependencia con la frecuencia, de manera que la propiedades ópticas del metal no pueden ser reproducidas por la constante dieléctrica calculada en el modelo.

3.2.2. Predicciones inadecuadas en termodinámicas estadísticas.

- i) **Término lineal en el calor específico.** La teoría de Sommerfeld da cuenta razonablemente bien del tamaño del término lineal en T en el calor específico a baja temperatura de Iso metales alcalinos, no funcionando para metales nobles ni de trransióón.
- ii) **Término cúbico en el calor específico.** No explica porque a bajas temperaturas el calor el calor específico debe ser dominado por la contribución electrónica. Además, en la teoría de Sommerfeld el término cúbico está errado en signo y es un millon de veces más pequeño.
- iii) **La compresibilidad de los metales.** Aunque la teoría de electrón libre hace una milagrosa estimacióndel módulo de *bulk* de muchos metales, es claro que la atención debe ser puesta en los iones y en la interacción electrón-electrón si uno desea una más precisa estimación de al ecuación de estado de un metal.

3.2.3. Misterios fundamentales.

- i) ¿Qué determina el número de electrones de conducción? Nosotros hemos supuesto que todos los electrones de valencia llegan a ser electrones de conducción mientras los otros se mantienen ligados al ión. No se responde por qué puede ser esto o cómo debe ser interpretado el caso de un elemento con más de una valencia química.
- ii) ¿Por qué son algunos elemento no-metales? No se ha respondido por qué hay aisladores y por qué cambian las propiedades de conducción al cambiar de fase un mismo elemento.

Capítulo 4

La red cristalina.

4.1. Red de Bravais.

Todos los punto con vectores posición \vec{R} de la forma

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 , \quad (4.1)$$

donde

$$n_i \in \mathbb{Z} \text{ con } i = 1, 2, 3 \quad \{\vec{a}_i\} \text{ son l.i..} \quad (4.2)$$

El caso bidimensional

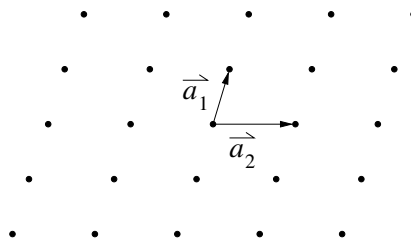


Figura 4.1: Red de Bravais bidimensional, con vectores base \vec{a}_1 y \vec{a}_2

notemos que no toda red es de Bravais

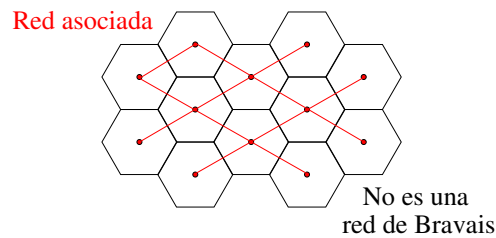


Figura 4.2: Red hexagonal que no corresponde a una red de Bravais. También se muestra la red asociada.

Sin embargo, se le puede asociar una “red asociada” con base de puntos.

4.2. Redes cúbicas.

A continuación mostraremos las tres redes cúbicas

4.2.1. Red cúbica simple (sc).

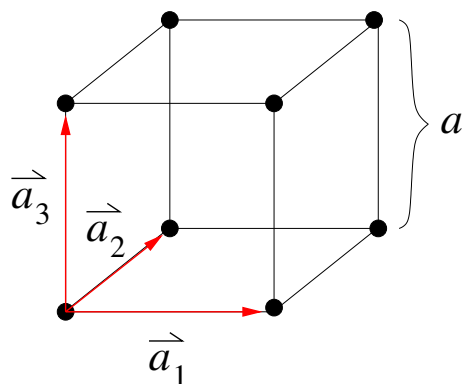


Figura 4.3: Red cúbica simple (sc) con parámetro de red a .

Los vectores primitivos

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\hat{x} \\ \vec{a}_2 &= a\hat{y} \\ \vec{a}_3 &= a\hat{z}\end{aligned}\tag{4.3}$$

donde a es el parámetro de red. El Polonio presenta esta estructura.

4.2.2. Red cúbica de cuerpo centrado (bcc).

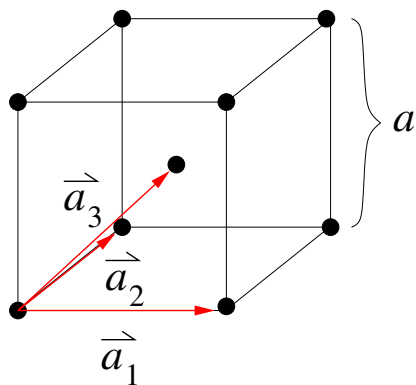


Figura 4.4: Red cúbica de cuerpo centrado (bcc) con parámetro de red a .

Los vectores primitivos

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\hat{x} \\ \vec{a}_2 &= a\hat{y} \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\end{aligned}\quad (4.4)$$

donde a es el parámetro de red. El Hierro y el Boro presentan esta estructura con parámetros de red $a_{Fe} = 2.87$ [Å] y $a_B = 5.02$ [Å] respectivamente. Una base de vectores primitivos alternativos es

$$\begin{aligned}\vec{a}'_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \\ \vec{a}'_2 &= \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{a}'_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})\end{aligned}\quad (4.5)$$

4.2.3. Red cúbica de cara centrada (fcc).

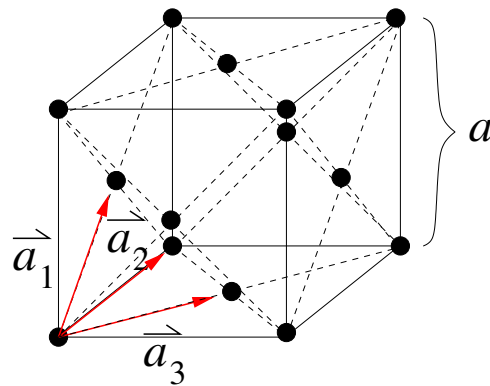


Figura 4.5: Red cúbica de cara centrada (fcc) con parámetro de red a .

Los vectores primitivos

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})\end{aligned}\quad (4.6)$$

donde a es el parámetro de red. El Cobre y el Argón presentan esta estructura con parámetros de red $a_{Cu} = 3.61$ [Å] y $a_{Ar} = 5.26$ [Å] a (4.2 [K]) respectivamente.

Definimos el número de coordinación como el número de vecinos más cercanos, para los ejemplo tenemos:

- Cúbica simple seis vecinos.
- Cúbica de cuerpo centrado (bcc) ocho vecinos.
- Cúbica de cara centrada (fcc) doce vecinos.

4.3. Celdas.

4.3.1. La celda primitiva.

Es el volumen tal que trasladado con todos los vectores de la red de Bravais llena todo el espacio, sin traslaparse ni dejar vacíos. La celda primitiva contiene un sólo punto de la red.

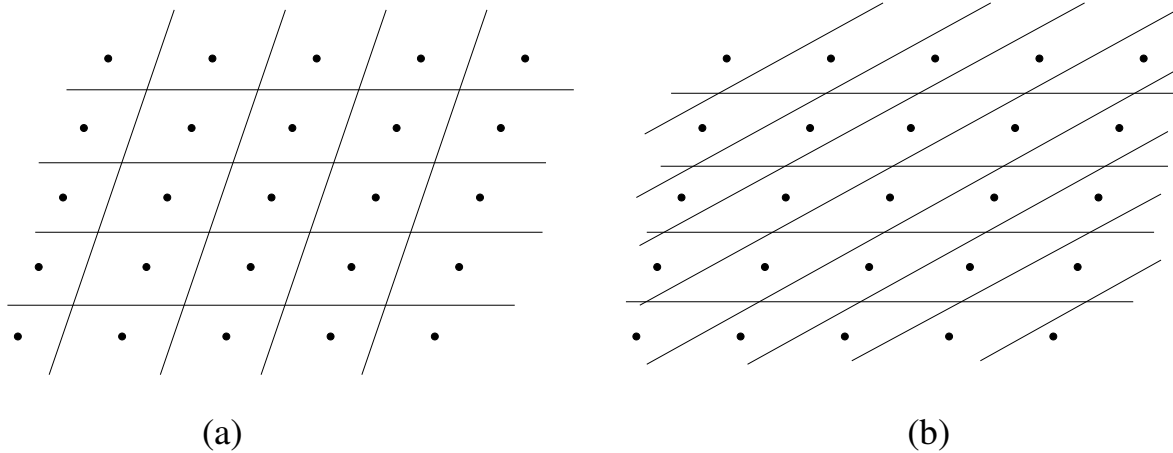
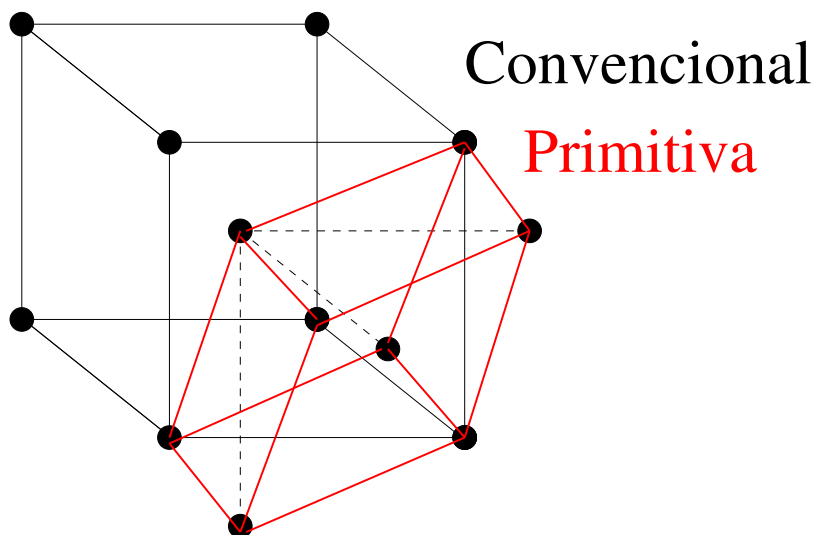


Figura 4.6: Las figuras muestran dos posibles elecciones para la celda primitiva para una misma red.

4.3.2. La celda convencional.



Es un volumen tal que que llena todo el espacio sin traslaparse al ser trasladado a través de algún subconjunto de vectores de la red de Bravais. En general, la celda convencional es elegida de mayor tamaño que la celda primitiva y poseyendo las simetrías de la estructura. Otro nombre de la celda convencional es celda unitaria.

4.3.3. La celda de Wigner Seitz.

Es una celda primitiva construida bisectando por planos perpendiculares las distancias a primeros vecinos.

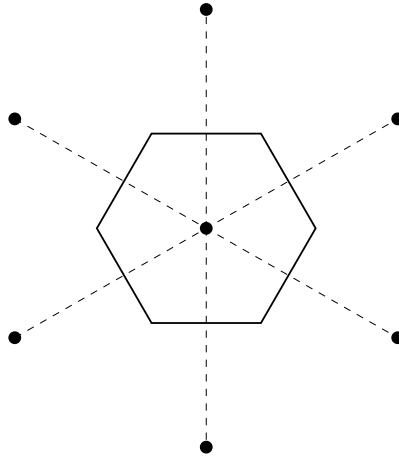


Figura 4.7: Celda de Wigner Seitz.

Capítulo 5

La red recíproca.

5.1. Definición.

Sea

$$\vec{R} = \sum_i n_i \vec{a}_i \equiv n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 , \quad (5.1)$$

con $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$, una red de Bravais, entonces todos los vectores \vec{K} que satisfagan

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 , \quad (5.2)$$

también forman una red de Bravais llamada red recíproca.

Sea

$$\vec{b}_i = \vec{a}_i^* \equiv 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot [\vec{a}_j \times \vec{a}_k]} , \quad \text{con } (i, j, k) = (1, 2, 3) \quad (5.3)$$

estos vectores, $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, generan la red recíproca. Además, es fácil probar que satisfacen:

$$\vec{b}_n \cdot \vec{a}_m = 2\pi \delta_{nm} . \quad (5.4)$$

Los vectores $\{\vec{b}_i\}$ son linealmente independientes y generan, por lo tanto, todo vector \vec{K} que pertenece a la red recíproca se puede expandir de la forma

$$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 . \quad (5.5)$$

Para satisfacer la ecuación (5.2) usando (5.1) y (5.5) imponemos

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi m = (K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3) \cdot (n_i \vec{a}_i \equiv n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) , \quad (5.6)$$

con m entero. Desarrollando (5.6) explícitamente

$$2\pi m = (K_1 n_1 + K_2 n_2 + K_3 n_3) 2\pi \implies (K_1 n_1 + K_2 n_2 + K_3 n_3) \in \mathbb{Z} \forall \vec{R} ,$$

en particular para:

$$\begin{aligned} (n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 0) &\implies K_1 \in \mathbb{Z} \\ (n_1 = 0, n_2 = 1, n_3 = 0) &\implies K_2 \in \mathbb{Z} \\ (n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1) &\implies K_3 \in \mathbb{Z} , \end{aligned}$$

luego, se debe tener que

$$K_1, K_2, K_3 \in \mathbb{Z} . \quad (5.7)$$

5.1.1. Ejercicio.

Demuestre que la red recíproca de la red recíproca de una red de Bravais es ella misma.

Solución: Calculemos, primero, un resultado previo

$$\{(\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \times (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)\} , \quad \text{para } (i, j, k) = (1, 2, 3) . \quad (5.8)$$

Evaluemos la componente α de (5.8) ayudados por las siguientes definiciones

$$\begin{aligned} A_{ij}^\nu &\equiv \{\vec{a}_i \times \vec{a}_j\}_\nu \\ B_{jk}^\mu &\equiv \{\vec{a}_j \times \vec{a}_k\}_\mu , \end{aligned}$$

aplicandolas a (5.8) tenemos

$$\{(\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \times (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)\}_\alpha = \varepsilon_{\alpha\mu\nu} A_{ij}^\mu B_{jk}^\nu \equiv K_{ijjk}^\alpha ,$$

pero

$$\begin{aligned} A_{ij}^\mu &= \varepsilon_{\mu\eta\rho} a_i^\eta a_j^\rho \\ B_{jk}^\nu &= \varepsilon_{\nu\sigma\beta} a_j^\sigma a_k^\beta , \end{aligned}$$

entonces

$$K_{ijjk}^\alpha = \varepsilon_{\alpha\mu\nu} \varepsilon_{\mu\eta\rho} \varepsilon_{\nu\sigma\beta} a_i^\eta a_j^\rho a_j^\sigma a_k^\beta .$$

Usando

$$\boxed{\varepsilon_{rst} \varepsilon_{tuv} = \delta_{uv}^{rs} = \delta_{ru} \delta_{sv} - \delta_{rv} \delta_{su}}$$

tenemos

$$\begin{aligned} K_{ijjk}^\alpha &= (\delta_{\alpha\sigma} \delta_{\mu\beta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\sigma}) \varepsilon_{\mu\eta\rho} a_i^\eta a_j^\rho a_j^\sigma a_k^\beta \\ &= \varepsilon_{\beta\eta\rho} a_i^\eta a_j^\rho a_j^\sigma a_k^\beta - \varepsilon_{\sigma\eta\rho} a_i^\eta a_j^\rho a_j^\sigma a_k^\alpha \\ &= a_j^\alpha a_k^\beta \varepsilon_{\beta\eta\rho} a_i^\eta a_j^\rho - a_k^\alpha a_j^\sigma \varepsilon_{\sigma\eta\rho} a_i^\eta a_j^\rho \\ \vec{K}_{ijjk} &= \vec{a}_j [\vec{a}_k \cdot (\vec{a}_i \times \vec{a}_j)] - \vec{a}_k [\vec{a}_j \cdot (\vec{a}_i \times \vec{a}_j)] , \end{aligned}$$

el último término es nulo, por lo tanto

$$\{(\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \times (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)\} = \vec{a}_j [\vec{a}_k \cdot (\vec{a}_i \times \vec{a}_j)] , \quad (5.9)$$

definimos el volumen, V , de la celda primitiva en la red directa como

$$V \equiv [\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)] , \quad \text{para } (i, j, k) = (1, 2, 3) , \quad (5.10)$$

luego

$$\{(\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \times (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)\} = \vec{a}_i V . \quad (5.11)$$

Los vectores de la red recíproca $\{\vec{b}_i\}$ vienen dados por

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_j \times \vec{a}_k . \quad (5.12)$$

Definamos los vectores recíprocos de la red recíproca $\{\vec{c}_i\}$ como:

$$\vec{c}_i = \frac{2\pi}{V^*} \vec{b}_j \times \vec{b}_k , \quad (5.13)$$

donde

$$V^* = [\vec{b}_i \cdot (\vec{b}_j \times \vec{b}_k)] . \quad (5.14)$$

Calculemos el volumen

$$V^* = [\vec{b}_i \cdot (\vec{b}_j \times \vec{b}_k)] = \frac{(2\pi)^3}{V^3} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \cdot \{(\vec{a}_k \times \vec{a}_i) \times (\vec{a}_i \times \vec{a}_j)\} ,$$

usando (5.11) tenemos

$$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V^3} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \cdot \vec{a}_i V = \frac{(2\pi)^3}{V^3} V^2 = \frac{(2\pi)^3}{V} . \quad (5.15)$$

Evaluemos (5.13) con (5.15)

$$\begin{aligned} \vec{c}_i &= \frac{2\pi}{V^*} (\vec{b}_j \times \vec{b}_k) = 2\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_k \times \vec{a}_i) \cdot \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{(2\pi)^3} \frac{V}{V^2} \{(\vec{a}_k \times \vec{a}_i) \times (\vec{a}_i \times \vec{a}_j)\} , \end{aligned}$$

usando (5.11)

$$\vec{c}_i = \frac{1}{V} \vec{a}_i V = \vec{a}_i . \quad (5.16)$$

Demostrando así que la red recíproca de la red recíproca, de una red de Bravais, es ella misma.

5.2. Ejemplos.

- i) La red recíproca de una red cúbica simple es ella misma.
- ii) La red recíproca de una red fcc es una red bcc y viceversa (por la demostración anterior).

$$\text{Genera fcc} \begin{cases} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases} \quad \text{Genera bcc} \begin{cases} \vec{a}_1^* &= \frac{4\pi a}{a} \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \\ \vec{a}_2^* &= \frac{4\pi a}{a} \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \\ \vec{a}_3^* &= \frac{4\pi a}{a} \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{cases} \quad (5.17)$$

5.2.1. Ejercicios.

1. Demuestre que la red recíproca de una red hexagonal simple con constantes de red a y c , es otra red hexagonal simple con constantes de red $4\pi/\sqrt{3}a$ y $2\pi/a$ rotada en 30° alrededor del eje c con respecto a la red directa.
2. Si V es el volumen de una celda primitiva de la red directa, entonces la red recíproca tiene un volumen $V^* = (2\pi)^3/V$.

5.3. Primera zona de Brillouin.

La celda de Wigner-Seitz de la red recíproca es la primera zona de Brillouin. Por lo tanto, la primera zona de Brillouin de una red fcc es la celda de wigner-Seitz de una bcc (y viceversa).

5.4. Planos cristalinos.

5.4.1. Teoremas.

- i) Para cualquier familia de planos separados por una distancia d existen vectores de la red recíproca normales. El más corto de ellos tiene una longitud $2\pi/d$.
- ii) Para cualquier vector $\vec{K} = n^i \vec{a}_i^*$ de la red recíproca hay una familia de planos perpendiculares a \vec{K} con separación d donde $2\pi/d$ es el largo del vector de la red recíproca más corto paralelo a \vec{K} .

5.4.2. Demostraciones.

- i) Sea \hat{n} un vector normal a cierta familia de planos $\vec{h} = \alpha\hat{n}$. Se tiene que $e^{i\vec{h}\cdot\vec{R}} = \text{cte.}$ si \vec{R} pertenece a un plano de la familia. Si $\vec{R} = 0$ entonces la constante es igual a 1, es decir,

$$e^{i\vec{h}\cdot\vec{R}} = 1 \implies \vec{h} \in \text{Red recíproca.}$$

Si desplazamos \vec{R} en $d\hat{n}$ tal que pase al plano siguiente de la familia, luego

$$e^{i\vec{h}\cdot(\vec{R}+d\hat{n})} = 1 = e^{i\vec{h}\cdot\vec{R}} e^{i\alpha\hat{n}\cdot d\hat{n}} = 1 \implies \alpha d = 2\pi m ,$$

luego

$$\alpha = \frac{2\pi}{d} m , \quad \text{obtenemos el mínimo cuando } m = 1.$$

Es decir, la longitud del vector más corto perpendicular a una familia de planos con separación d tiene como módulo $2\pi/d$.

ii) Sea \vec{h} el vector de la red recíproca más corto paralelo a \vec{K} , $\vec{h}'' = 2\pi\hat{h}/d''$ la familia de planos queda definida por

$$e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}} = \text{cte.}$$

Si $\vec{r} = 0 \in$ familia de planos $\implies \text{cte.} = 1$, por lo tanto,

$$e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}} = 1 \implies \vec{r} \in \text{Red directa.}$$

Sea δ la separación de los planos, luego

$$e^{i\vec{h}\cdot(\vec{r}+\delta\hat{h})} = 1 \implies e^{i\vec{h}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{h}\cdot\delta\hat{h}},$$

luego

$$e^{i2\pi\cdot\delta/d} = 1,$$

lo que implica $2\pi\delta/d = 2\pi m \implies \delta = md$. Por lo tanto la separación entre planos consecutivos es d

5.4.3. Planos.

Lo anterior permite hacer la relación

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{vectores más corto} \\ \text{de la red recíproca.} \end{array} \right\} \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{familias de planos} \\ \text{cristalinos.} \end{array} \right\} \quad (5.18)$$

Esto permite afirmar que si \vec{K} pertenece a la red recíproca tal que

$$\vec{K} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*, \quad (5.19)$$

y si h, k, l no tienen divisor en común, entonces

$$(h, k, l) \text{ denota un plano.} \quad (5.20)$$

Consideremos un plano que intersecta los ejes \vec{a}_i en los lugares $\alpha_i\vec{a}_i$ con $\alpha_i \in \mathbb{Z}$

$$h : k : l = \frac{1}{\alpha_1} : \frac{1}{\alpha_2} : \frac{1}{\alpha_3}. \quad (5.21)$$

Ejemplo: Consideremos una red cúbica $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a$.

La distancia entre los planos de la familia es de $d = a/\sqrt{2}$

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{d}\hat{n} = \frac{\text{sqrt}2}{a}2\pi \left(\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{a\sqrt{2}} \right) = \vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*,$$

con

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{a^2}\vec{a}_1 \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{a^2}\vec{a}_2. \quad (5.22)$$

Estos planos intersectan los ejes \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 en los puntos \vec{a}_1, \vec{a}_2 e $\infty\vec{a}_3$.

Los planos (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1) son equivalentes en un cristal cúbico, todos ellos se denotan por $\{1, 0, 0\}$. En general, se denota por $\{h, k, l\}$ a todos los planos (h, k, l) que son equivalentes en virtud de la simetría cristalina.

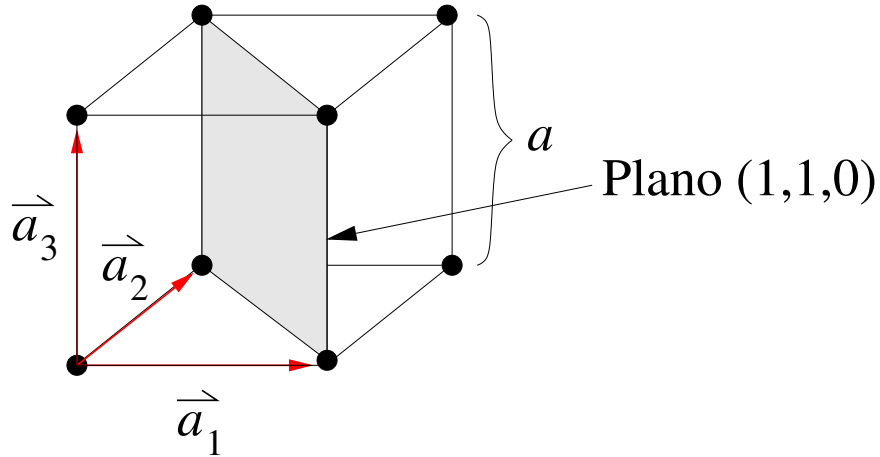


Figura 5.1: Plano (1,1,0) en una red cúbica.

5.4.4. Direcciones.

$$[n_1, n_2, n_3] = \text{dirección } n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 . \quad (5.23)$$

En un cristal cúbico las direcciones $[1, 0, 0]$, $[0, 1, 0]$, $[0, 0, 1]$, $[\bar{1}, 0, 0] = [-1, 0, 0]$, $[0, \bar{1}, 0]$, $[0, 0, \bar{1}]$ son todas equivalentes y se denotan por

$$\langle 1, 0, 0 \rangle \quad (5.24)$$

Difracción de Rayos X, Neutrones y átomos.

6.1. Longitud de onda.

Para producir difracción se requiere que la longitud de onda λ de la partícula u onda incidente sea del orden de la constante de la red (si λ es muy grande, no habrá difracción y si es muy chica implica que habrían muchos máximos lo que implicaría ser irresoluble).

6.1.1. Fotones

La relación entre energía, frecuencia o longitud de onda en el caso de los fotones es

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} . \quad (6.1)$$

Invirtiendo al relación

$$\lambda([\text{\AA}]) = \frac{12.4}{\epsilon([\text{KeV}])} . \quad (6.2)$$

Los fotones de 10 [KeV] son llamados rayos X. Los rayos X se producen al chocar electrones previamente acelerados contra un metal. La radiación de frenado de estos electrones es conocida como *Bremstrahlung* y se emite en un continuo de longitudes de ondas lo cual corresponde al *background* en los espectros. En cambio, la excitación de electrones del *core* de los átomos produce emisiones de longitudes de onda característica.

6.1.2. Partículas

La energía asociada a una partícula con masa m y momentum k

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} . \quad (6.3)$$

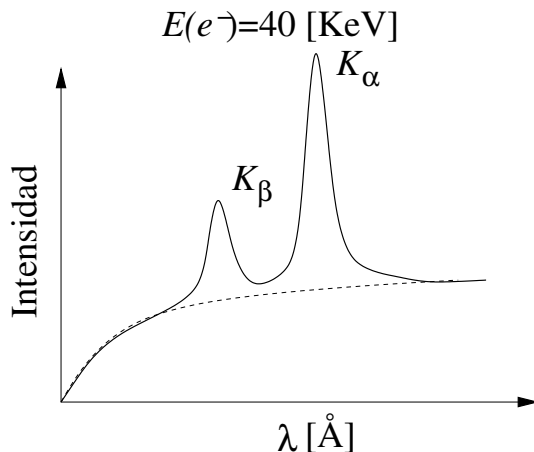


Figura 6.1: Espectro de rayos X, con un *background* de *bremstrahlung* y excitaciones electrónicas.

Las longitudes de ondas en función de la energía para diferentes partículas

$$\begin{aligned} \lambda[\text{Å}] &\simeq \frac{0.28}{\sqrt{\epsilon [\text{eV}]} } && \text{neutrones} \\ \lambda[\text{Å}] &\simeq \frac{12.0}{\sqrt{\epsilon [\text{eV}]} } && \text{electrones} \\ \lambda[\text{Å}] &\simeq \frac{0.14}{\sqrt{\epsilon [\text{eV}]} } && \text{átomos de Helio} \end{aligned} \tag{6.4}$$

Los neutrones son producidos en reactores nucleares, las longitudes de onda típicas son del orden de 1 [Å], es decir, energías del orden de 0.08 [eV] estos neutrones son llamados térmicos. Los neutrones quedan con esa energía después de ser atenuados por el agua de la piscina del reactor.

Los neutrones por ser partículas neutras penetran fácilmente los materiales (tienen lo que se llama atenuación leve). Los neutrones interactúan con los núcleos de los átomos que constituyen el cristal. Además, los neutrones tienen momento magnético y por lo tanto también interactúan con los electrones magnéticos de los sólidos. La propiedad anterior hace que la difracción de neutrones sea una herramienta muy útil para estudiar propiedades magnéticas en los sólidos.

Los electrones, por su parte, tienen carga negativa e interactúan fuertemente con la materia; penetran sólo algunas capas cristalinas, por lo tanto, sirven para estudiar superficies, películas y cristales muy delgados.

Los átomos de He con energía $\epsilon=10$ [MeV] y longitudes de onda $\lambda=3.5$ [Å] son conocidos térmico. En general, la temperatura la podemos variar entre $20 \text{ [K]} < T \leq 1000 \text{ [K]}$.

Estos átomos alcanzan la velocidad del sonido (*i.e.* velocidad típicas son ~ 100 [m/s]).

A pesar de ser neutros los átomos con esta energía no penetran en el cristal porque tienen electrones, por lo tanto, son útiles para estudiar sólo la superficie cristalina.

6.2. Ley de Bragg.

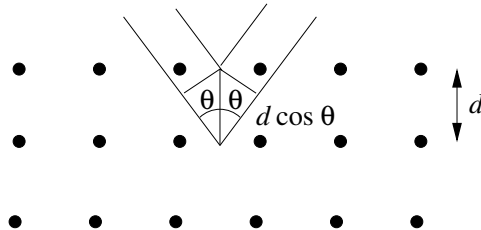


Figura 6.2: Condición de difracción de Bragg.

Ley de Bragg

$$2d \cos \theta = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z} . \quad (6.5)$$

La condición (6.5) se cumple sólo para neutrones y rayos X en *scattering* elástico.

6.2.1. Hipótesis de Bragg.

- El cristal está hecho por planos separados por una distancia d . Esta hecha para rayos X pero funciona para neutrones, no así para los átomos de He.
- Los rayos X y los neutrones son reflejadas especularmente por los iones de cada plano.
- Para que exista un máximo de difracción los rayos X o neutrones reflejados de los distintos planos deben interferir constructivamente.

Sólo puede ocurrir difracción de Bragg si $\lambda < 2d$ pues $\frac{n\lambda}{2d} \leq 1$.

Ejemplo: Consideremos un cristal cúbico con $d = 4$ [Å] y sea $\lambda = 2.5$ [Å].

Picos de difracción originados por la familia de planos paralelos a la superficie y separados por una distancia d

$$\begin{aligned} n = 1 \quad \cos(\theta) &= \frac{\lambda}{2d} = \frac{2.5}{8} \Rightarrow \theta = 71.8^\circ \\ n = 2 \quad \cos(\theta) &= \frac{2\lambda}{2d} = \frac{5.0}{8} \Rightarrow \theta = 51.3^\circ \\ n = 3 \quad \cos(\theta) &= \frac{3\lambda}{2d} = \frac{7.5}{8} \Rightarrow \theta = 20.4^\circ \\ n = 4 \quad \cos(\theta) & \qquad \qquad \text{no existe} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Aquí no se han considerado los planos por ejemplo en 45° con respecto a los planos d , cuya separación es $d' = \frac{d}{\sqrt{2}} = 2.83$ [Å]. De los planos separados por una distancia $d' = \frac{d}{\sqrt{2}}$ se obtienen máximos de difracción.

$$\begin{aligned}
 n = 1 \quad \cos(\theta') &= \frac{\lambda}{2d'} \Rightarrow \theta' = 63.78^\circ \Rightarrow \theta = 18.78^\circ \\
 n = 2 \quad \cos(\theta') &= \frac{2\lambda}{2d'} \Rightarrow \theta' = 27.94^\circ \Rightarrow \theta = 72.9^\circ, \theta = 19.06^\circ \\
 n = 3 & \qquad \qquad \qquad \text{no existe}
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

Otros planos tienen $d''=1.79 \text{ [\AA]}$, luego

$$n = 1 \quad \cos(\theta'') = \frac{\lambda}{2d''} \Rightarrow \theta'' = 45.7^\circ \Rightarrow \theta = \theta'' \pm \alpha \quad \alpha = 26.56^\circ \Rightarrow \theta = 72.26^\circ, \theta = 19.14^\circ.$$

Con $d'''=1.26 \text{ [\AA]}$ justo alcanza existir pico en $n = 1$ y para d'''' ya no hay difracción de Bragg.

Consideremos

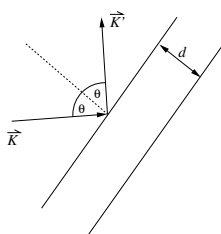


Figura 6.3: Reflexión especular.

$$\vec{K} - \vec{K}' = \Delta\vec{K} \tag{6.8}$$

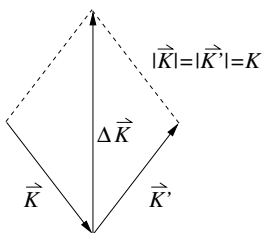


Figura 6.4: $\Delta\vec{K}$

$$\Delta\vec{K} = \hat{n}2K \cos \theta ,$$

pero, $2d \cos \theta = m\lambda$, y como $K = 2\pi/\lambda$ tenemos

$$\Delta\vec{K} = \hat{n} \frac{Km\lambda}{d} = \frac{2\pi m}{d} \hat{n} ,$$

Con $m = 1 \Rightarrow$ vector más corto de la red.

La siguiente afirmación es equivalente a la ley de Bragg:

$\Delta\vec{K}$ debe ser un vector de la red recíproca.

6.3. Formulación de Von Laue para la difracción de rayos X.

El *scattering* es elástico: $\hbar\omega = \hbar\omega' \implies |\vec{K}| = |\vec{K}'| = K$.

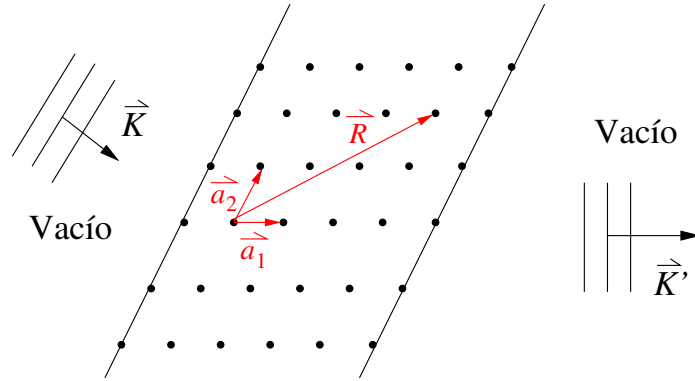


Figura 6.5: *Scattering* de rayos X.

Consideremos una de las componentes del campo eléctrico de la onda incidente

$$E(\vec{r}) = E_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} . \quad (6.9)$$

Con la relación de dispersión

$$\omega = ck \quad (6.10)$$

Suponemos que el cristal es pequeño de manera que en una primera aproximación se puede despreciar la atenuación de la onda incidente.

La forma de la onda dispersada por el centro de *scattering* situado en $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ es de la forma:

$$E_{sc,\vec{R}}(r) \simeq CE(\vec{R}) \frac{e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}}{r} = CE_0 \frac{e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}}{r} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} . \quad (6.11)$$

Es decir, E_{sc} es proporcional a la onda incidente a \vec{R} , donde C es la constante de proporcionalidad, en realidad depende del ángulo, pero esto no tiene mayor importancia y la omitimos.

$E_{sc}(r)$ es la solución de la componente radial de la ecuación de onda:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E_{sc}(r) = 0 \quad (6.12)$$

$$r = \rho - R \cos(\angle(\vec{R}, \vec{\rho})) , \quad (6.13)$$

cuando $r \gg$ que el tamaño del cristal. La exponencial queda

$$e^{iKr} = e^{iK\rho} e^{-iK \cos(\angle(\vec{R}, \vec{\rho}))} = e^{iK\rho} e^{-i\vec{R}\cdot\vec{K}'} \quad (6.14)$$

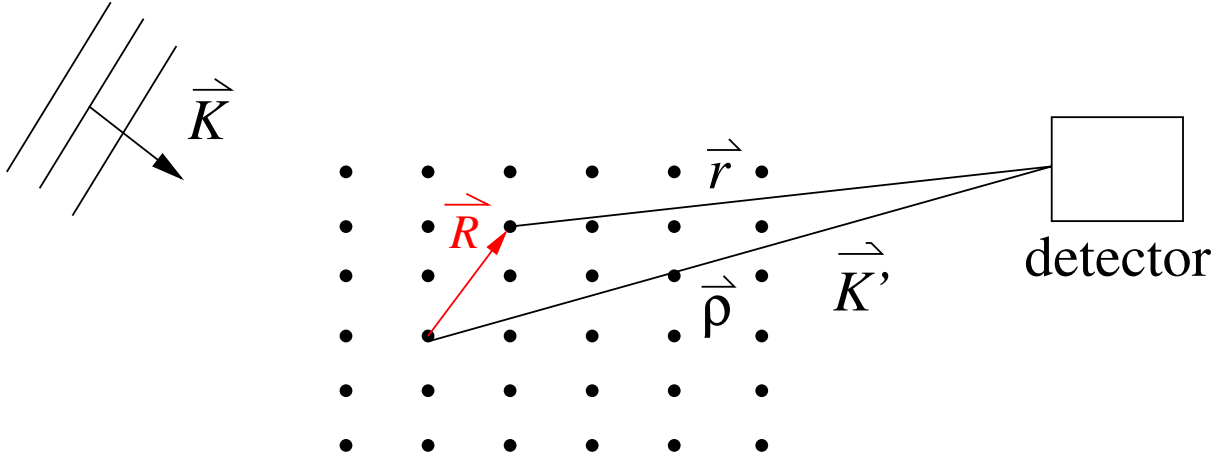


Figura 6.6: *Scattering* de rayos X, tal que la distancia al detector es mucho mayor que el tamaño del cristal.

Combinando las ecuaciones (6.11) y (6.14) se obtiene

$$E_{sc, \vec{R}}(r) \simeq \left[C E_0 \frac{1}{\rho} e^{i(K\rho - \omega t)} \right] e^{i(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{R}}, \quad (6.15)$$

luego sumando sobre \vec{R}

$$E_{sc}(r) = \sum_{\vec{R}} E_{sc, \vec{R}}(r) = C E_0 \frac{1}{\rho} e^{i(K\rho - \omega t)} \sum_{\vec{R}} e^{i(\Delta\vec{K}) \cdot \vec{R}}, \quad (6.16)$$

con

$$\Delta\vec{K} = \vec{K} - \vec{K}'. \quad (6.17)$$

Para que la sumatoria en la ecuación (6.17) sea constructiva, se debe tener:

$$\vec{R} \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z} \quad \forall \vec{R} \in \{\text{red de Bravais}\}. \quad (6.18)$$

La relación (6.18) implica que $\Delta\vec{K}$ es un vector de la red recíproca. Pero $\Delta\vec{K} = \vec{K} - \vec{K}'$ pertenece a la red recíproca. Esto es equivalente a la ley de Bragg.

La relación (6.18) implica, además,

$$\text{Ecuaciones de Von Laue} \quad \begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi m_1 \\ \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi m_2 \\ \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi m_3 \end{cases} \quad \text{con } m_i \in \mathbb{Z} \quad (6.19)$$

$\Delta\vec{K} \in \text{Red Reciproca} \implies \text{Ley de Bragg.}$

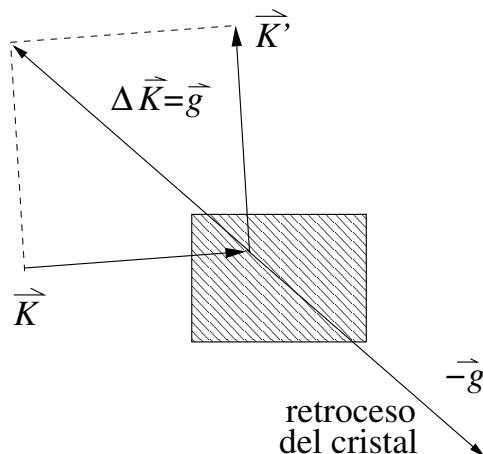


Figura 6.7: *Scattering* de rayos X incluyendo el retroceso del cristal.

6.4. Construcción de Ewald.

Tenemos que $|\vec{K}'| = |\vec{K}| = K$ ya que el *scattering* es elástico

- i. Dibuje la red recíproca
- ii. Coloque el origen en algún punto de la red recíproca
- iii. Grafique \vec{K}
- iv. Luego grafique el círculo de radio K con centro en \vec{K}

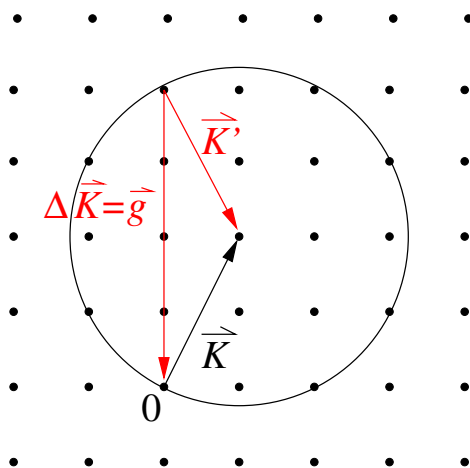


Figura 6.8: Construcción de Ewald.

Donde $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{g}$ y $K'^2 = K^2$ entonces

$$K'^2 = K^2 = (\vec{K} + \vec{g}) \cdot (\vec{K} + \vec{g}) = K^2 + g^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{g},$$

lo que implica

$$2\vec{K} \cdot \vec{g} + g^2 = 0 \tag{6.20}$$

6.5. Método experimentales de difracción.

6.5.1. Método de Von Laue

Monocristal fijo en un haz con longitudes de onda continua entre λ_0 y λ_1 .

$$K_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad K_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$$

Montaje

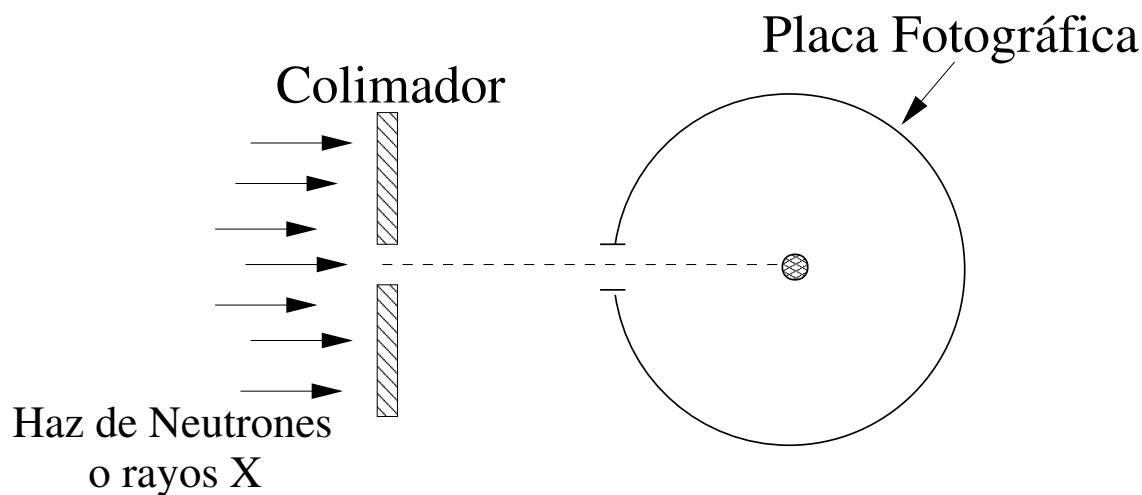


Figura 6.9: Montaje del método de von Laue.

Ewald

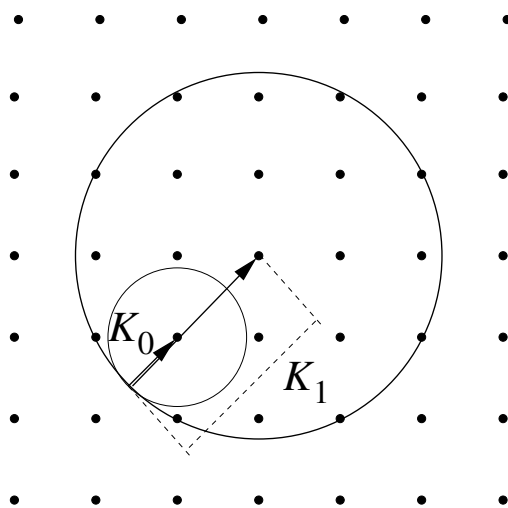


Figura 6.10: Construcción de Ewald para el montaje de von Laue.

Los puntos entre las dos esferas producen máximos de difracción.

6.5.2. Método del cristal rotando

Un monocristal rota en un haz monocromático.

Montaje

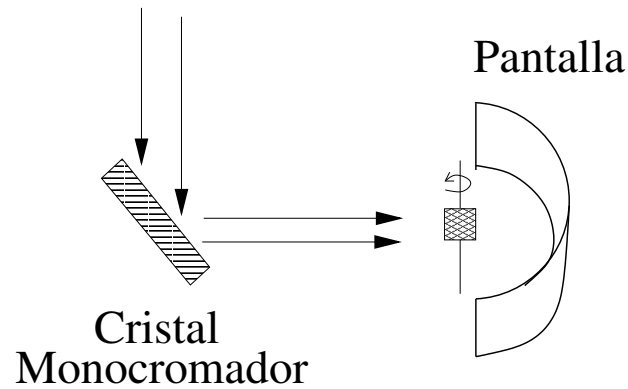


Figura 6.11: Montaje del método del cristal rotando.

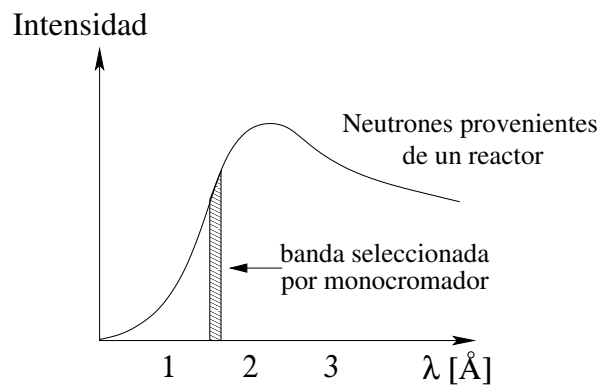


Figura 6.12: Banda seleccionada por monocromador de los neutrones provenientes de un reactor.

Ewald

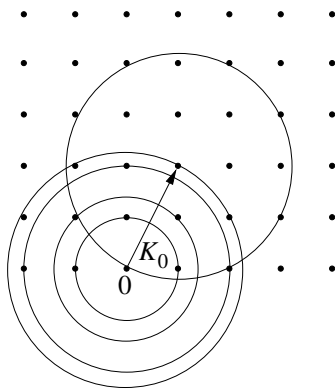


Figura 6.13: Construcción de Ewald para el montaje de cristal rotatorio.

Luego de construir la esfera de radio K_0 se rota en todos los ángulos posibles sobre O (eje z) o equivalente a trazar los arcos con centro O de todos los puntos, donde se intersecten habrá difracción.

6.5.3. Método de polvo cristalino.

Incide un haz monocromático sobre polvo formado por cristales microscópicos. Da origen a círculos en la pantalla.

En el diagrama de Ewald, cada vector de la red recíproca $|\vec{K}|$ menor que $2k = 2|\vec{k}|$ genera un cono de ángulo ϕ .

$$K = 2k \operatorname{sen} \frac{\phi}{2}$$

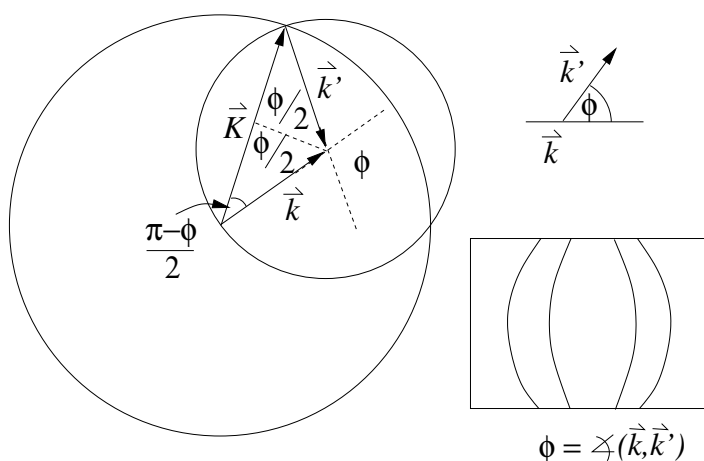


Figura 6.14: Construcción de Ewald para el montaje de polvo cristalino.

6.6. Efecto de la densidad local de electrones en la difracción de rayos X.

Anteriormente se encontró la relación (6.16)

$$E_{sc} = \left[\frac{CE_0 e^{i(k\rho - \omega t)}}{\rho} \right] \sum_{\vec{R}} e^{-i(\Delta\vec{K} \cdot \vec{R})} \quad (6.21)$$

Este resultado se obtuvo suponiendo que sólo los puntos de la red de Bravais contribuyen a la difracción. Al pasar al continuo tenemos:

$$\sum_{\vec{R}} e^{-i(\Delta\vec{K} \cdot \vec{R})} \rightsquigarrow \int d^3r n(\vec{r}) e^{-i(\Delta\vec{K} \cdot \vec{r})} \equiv a, \quad (6.22)$$

donde $n(\vec{r})$ es la densidad de electrones. La expresión para a es conocida como el factor de estructura.

Sabemos que $n(\vec{r})$ es periódica, luego $n(\vec{r})$ se puede escribir de la forma

$$n(\vec{r}) = \sum_g n_{\vec{g}} e^{i(\vec{g} \cdot \vec{r})}, \quad (6.23)$$

con \vec{g} tal que $\vec{g} \cdot \vec{r} = 2\pi m$ con $m \in \mathbb{Z}$. Para todo $\vec{R} \in [\text{Red de Bravais}]$ es decir, $\vec{g} \in [\text{Red de Bravais}]$.

$$a = \int d^3r \sum_{\vec{g}} n_{\vec{g}} e^{i(\vec{g} \cdot \Delta \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{g}} n_{\vec{g}} \int d^3r e^{i(\vec{g} \cdot \Delta \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (6.24)$$

luego

$$a = \begin{cases} V n_{\Delta \vec{K}} & \text{si } \vec{g} = \Delta \vec{K} \\ 0 & \text{si } \vec{g} \neq \Delta \vec{K} \end{cases} \quad (6.25)$$

Que reestablece la vieja condición de que $\Delta \vec{K}$ debe ser un vector de la red recíproca.

6.7. Difracción por cristales pequeños.

En la mayor parte de los materiales cristalinos, el volumen se divide en dominios cuyos ejes cristalinos están orientados de todas las formas posible, siguiendo una distribución aleatoria o con alguna dirección preferencial (textura). Estos dominios son llamados granos y el material se denomina policristalino. Estos dominios se revelan mediante microscopio óptico o electrónico y su tamaño normal está en el rango de 0.1-10 $[\mu\text{m}]$. Cuando el tamaño de grano está en el rango 1-100 $[\text{nm}]$, se dice que el material es nanocristalino. En primera aproximación, no estableceremos diferencias entre la difracción por microcristales y nanocristales. El hecho esencial es que cada grano difracta de forma independiente, pues la aleatoriedad de las orientaciones destruye la interferencia. Un material policristalino se comporta casi igual que un material pulverizado ante los rayos X y los neutrones. Analicemos un grano de forma paralelepípeda que tiene aristas $N_1 \vec{a}_1$, $N_2 \vec{a}_2$, $N_3 \vec{a}_3$, o sea, N_i celdas en cada dirección, totalizando $N = N_1 N_2 N_3$ celdas. La densidad de carga electrónica es igual a

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, b} n_b(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_b),$$

siendo b sumado sobre todos los átomos de la base y \vec{R} sobre todos los sitios de la red presentes en el grano.

El factor de estructura del grano es

$$\begin{aligned}
 F(\Delta\vec{k}) &= \int_V e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} n(\vec{r}) d^3\vec{r} \\
 &= \sum_{\vec{R}} \sum_b \int_V e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} n_b(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_b) d^3\vec{r} \\
 &= \sum_{\vec{R}} e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_b e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{d}_b} f_b(\Delta\vec{k}) \\
 &= \tilde{F}(\Delta\vec{k}) \sum_{\vec{R}} e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{R}},
 \end{aligned}$$

siendo $f_b(\Delta\vec{k})$ el factor de forma atómico y $\tilde{F}(\Delta\vec{k})$ el factor de forma de la celda elemental.

Evaluemos la suma sobre los sitios de la red finita, para lo cual consideramos $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, con $n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$ ($I = 1, 2, 3$) y $\Delta\vec{k} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$, siendo g_i números reales. Entonces

$$\sum_{\vec{R}} e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{R}} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-i2\pi n_1 g_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-i2\pi n_2 g_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{-i2\pi n_3 g_3}.$$

La intensidad es proporcional a

$$I \propto |F(\Delta\vec{k})|^2 \propto I_{N_1}(g_1) I_{N_2}(g_2) I_{N_3}(g_3),$$

donde

$$I_N(g) = \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-i2\pi n g} \right|^2 = \left| \frac{1 - e^{-i2\pi g N}}{1 - e^{-i2\pi g}} \right|^2 = \frac{\sin^2(\pi g N)}{\sin^2(\pi g)}.$$

La figura 6.15 muestra que función de la función $I_N(g)/N$ se aproxima a la delta de Dirac centrada en cada valor entero de g . Algunas propiedades se resumen a continuación.

1. $I_N(g)$ es periódica con período 1.
2. $I_N(0) = N^2$.
3. $I_N(1/N) = 0$.
4. $I_N(1/2N) = 4N^2/\pi^2 \simeq I_N(0)/2$.
5. $\lim_{N \rightarrow \infty} I_N(g) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} N \delta(g - n)$

De lo anterior se deduce que para una red infinita ($N_i \rightarrow \infty$), el factor de estructura es no nulo solamente si $\Delta\vec{k}$ es exactamente igual a un vector de la red recíproca. Para un cristal de tamaño finito la intensidad integrada alrededor de un vector $\Delta\vec{k}$ es proporcional al número de celdas primitivas. Esto permite relacionar el ancho de los máximos de un espectro de rayos X

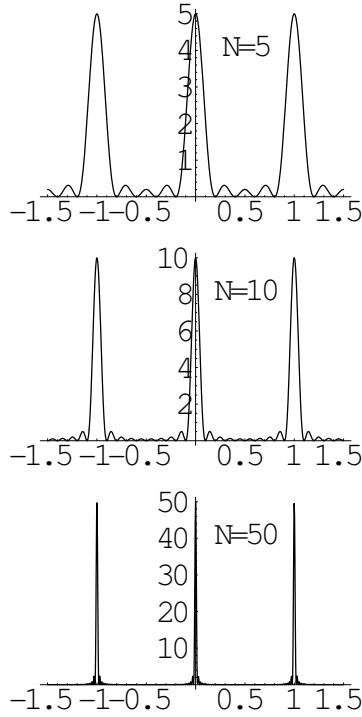


Figura 6.15: Gráfico de la función $(1/N)I_N(g)$, para varios valores de N .

con el tamaño promedio de los granos. Usando la propiedad 4 encontramos que los máximos de difracción presentan una indeterminación determinada por $\Delta g_i = 1/N_i$, es decir,

$$\Delta^3 \vec{k} = \Delta g_1 \Delta g_2 \Delta g_3 \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \frac{8\pi^3}{\Omega} = \frac{8\pi^3}{V},$$

siendo Ω el volumen de la celda elemental y V el volumen del grano. Usualmente lo que se mide es el ángulo de desviación 2θ . La Ley de Bragg se expresa en función del vector de θ y del módulo del vector de onda $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ y el cambio del vector de onda $\Delta k = |\Delta \vec{k}|$.

$$\Delta k = 2k \sin \theta.$$

En la fórmula anterior, $k = 2\pi/\lambda$ es constante. Despejando $\sin \theta$ y diferenciando obtenemos

$$\cos \theta \delta(2\theta) = \frac{\delta \Delta k}{k}. \quad (6.26)$$

Del análisis anterior podemos estimar $\delta \Delta k = 2\pi/D$, siendo D la dimensión del grano en la dirección de $\Delta \vec{k}$, o sea, en dirección perpendicular al plano de reflexión. Reemplazando en (6.26), e introduciendo un factor de ajuste K se obtiene la **fórmula de Debye-Scherrer** para el ancho de la curva a la mitad del máximo $\delta(2\theta)$

$$\delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}, \quad K \sim 0.9. \quad (6.27)$$

El factor K es producto de un análisis de la forma de la curva de intensidad vs. 2θ , en el que se incorporan efectos de instrumentación (geometría, penetración de los rayos X en la muestra, enfoque, etc), cuyo estudio específico sobrepasa el alcance de este curso.

El ancho de los máximos de difracción es aumentado por la presencia de defectos o deformaciones de la red cristalina. La situación extrema es la del material amorfo, en el que desaparecen totalmente los máximos de difracción. En el caso de un material nanoestructurado, la fórmula de Debye-Scherrer proporciona un estimado del tamaño de los nanocristales. Sin embargo, en un nanocristal, una fracción apreciable de los átomos se encuentran en la superficie. El ordenamiento de los átomos en la superficie de un cristal suele ser ligeramente diferente al ordenamiento en el interior,¹ lo cual produce ensanchamiento y variación de los ángulos de reflexión. Por este motivo, el estudio preciso de materiales nanoestructurados requiere un análisis más sofisticado y es específico para cada material.²

Suponiendo que las tres dimensiones espaciales del grano son similares $\sim D$, tenemos $\Delta k \sim 2\pi/D$.

6.8. Efecto del movimiento térmico

Hasta ahora, hemos considerado que los átomos se encuentran ubicados exactamente en las posiciones de equilibrio. Sin embargo, estos efectúan oscilaciones en torno a sus posiciones de equilibrio, cuya amplitud aumenta al aumentar la temperatura. Incluso a temperatura 0 K los átomos están delocalizados acorde al principio de incertidumbre de Heisenberg (a eso se le llama movimiento del punto zero). El estudio riguroso de este efecto en los espectros de rayos X requiere el estudio mecano-cuántico de los modos normales de vibración o fonones, lo cual se abordará más adelante. Para estimar este efecto, consideremos que las posiciones atómicas en un momento dado son $\vec{R} + \vec{d}_b + \vec{\delta}(t)$. La intensidad de los rayos reflejados es proporcional a

$$I(\Delta\vec{k}) \propto \left| \left\langle \sum_b e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{d}_b + \vec{\delta}(t))} f_b(\Delta\vec{k}) \right\rangle \right|^2, \quad (6.28)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa la promediación sobre el tiempo y sobre todas las celdas del cristal. Como $\vec{\delta}(t)$ es mucho menor que la constante de la red³, se puede hacer el desarrollo

$$e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\delta}(t)} \simeq 1 - i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\delta}(t) - \frac{1}{2}(\Delta\vec{k} \cdot \vec{\delta}(t))^2 + \dots$$

con lo cual se obtiene

$$I(\Delta\vec{k}) \propto \left| \sum_b e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{d}_b} f_b(\Delta\vec{k}) \left(1 - \frac{1}{2} \langle (\Delta\vec{k} \cdot \vec{\delta}(t))^2 \rangle + \dots \right) \right|^2, \quad (6.29)$$

La expresión anterior muestra que el efecto del movimiento de los átomos reduce la intensidad de las reflexiones. Debido a que al aumentar la temperatura aumenta $\langle \delta(t)^2 \rangle$, la intensidad de

¹Esto se conoce como reconstrucción de la superficie.

²Un artículo reciente sobre el tema: B. D. Hall et al, J. Appl. Cryst. (2000) 33, 1335-1341.

³Cuando $\vec{\delta}(t)$ se hace comparable a la constante de la red el material se transforma en líquido.

las reflexiones se reduce. Este efecto es más pronunciado para las reflexiones con mayor cambio del vector de onda $\Delta\vec{k}$. Esta es una de las razones que impiden observar reflexiones por planos cristalinos con altos índices de Miller. La expresión (6.29) se suele escribir convencionalmente en la forma

$$I(\Delta\vec{k})_{\text{dinámico}} = e^{-2W} I(\Delta\vec{k})_{\text{estático}}.$$

El término e^{-2W} es llamado factor de Debye-Waller. Es calculable mediante un tratamiento riguroso y complicado de los fonones, mas en estudios experimentales se usa como factor de ajuste. El tratamiento teórico para algunos casos simples puede consultarse en [Grosso y Pastori-Parravicini, Solid State Physics].

6.9. Difracción de un cristal monoatómico con una base.

Supongamos que cada celda tiene S átomos situados en los puntos:

$$\vec{\rho}_i = \alpha_i \vec{a}_1 + \beta_i \vec{a}_2 + \gamma_i \vec{a}_3 \quad i = 1, 2, \dots, S. \quad (6.30)$$

En este caso la sumatoria de la ecuación (6.21) queda:

$$\sum_{\vec{R}} \sum_{i=1}^S e^{i\Delta\vec{K} \cdot (\vec{R} + \vec{\rho}_i)} = \sum_{i=1}^S e^{-i(\vec{\rho}_i \cdot \Delta\vec{K})} \sum_{\vec{R}} e^{-i(\Delta\vec{K} \cdot \vec{R})} = N \times \sum_{i=1}^S e^{-i(\vec{\rho}_i \cdot \Delta\vec{K})}, \quad (6.31)$$

si $\Delta\vec{K} \in$ red recíproca. La expresión $\sum_{i=1}^S e^{-i\vec{\rho}_i \cdot \Delta\vec{K}}$ es conocida como el Factor de estructura de la base.

6.9.1. Notación.

Si $\Delta\vec{K} \in$ [Red recíproca] hay un máximo de difracción.

$$\Delta\vec{K} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*, \quad h, k, l \in \mathbb{Z}. \quad (6.32)$$

El máximo de difracción generado por $\Delta\vec{K}$ lo denotamos por (h, k, l) .

$$\Delta\vec{K} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*, \quad (h, k, l) \quad (6.33)$$

$$\mathcal{S}_{hkl} = \sum_i e^{-i\vec{\rho}_i \cdot \Delta\vec{K}}, \quad (6.34)$$

pero de la ecuación (6.30) tenemos que

$$\vec{\rho}_i = \alpha_i \vec{a}_1 + \beta_i \vec{a}_2 + \gamma_i \vec{a}_3, \quad i = 1, 2, \dots, S. \quad (6.35)$$

Implica

$$\vec{\rho}_i \cdot \Delta\vec{K} = (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*) \cdot (\alpha_i \vec{a}_1 + \beta_i \vec{a}_2 + \gamma_i \vec{a}_3) = 2\pi(h\alpha_i + k\beta_i + l\gamma_i),$$

luego

$$\vec{\rho}_i \cdot \Delta \vec{K} = 2\pi(h\alpha_i + k\beta_i + l\gamma_i) . \quad (6.36)$$

Por lo tanto, en (6.34)

$$\mathcal{S}_{hkl} = \sum_{i=1}^S e^{-i(\vec{\rho}_i \cdot \Delta \vec{K})} = \sum_{i=1}^S e^{-i2\pi(h\alpha_i + k\beta_i + l\gamma_i)} \quad (6.37)$$

6.9.2. Ejemplos.

1. Una red bcc, considerada como una red cúbica simple con una base

$$\text{bcc} = [\text{red cúbica} + \text{base}(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)] , \quad (6.38)$$

con

$$i = 1, 2 \quad \alpha_1 = \beta_1 = \gamma_1 = 0 \quad \text{y} \quad \alpha_2 = \beta_2 = \gamma_2 = 1/2 . \quad (6.39)$$

En la ecuación (6.37) produce

$$\mathcal{S}_{hkl} = 1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \quad (6.40)$$

$$\mathcal{S}_{hkl} = \begin{cases} 2 & \text{si } h + k + l \text{ es par,} \\ 0 & \text{si } h + k + l \text{ es impar.} \end{cases} \quad (6.41)$$

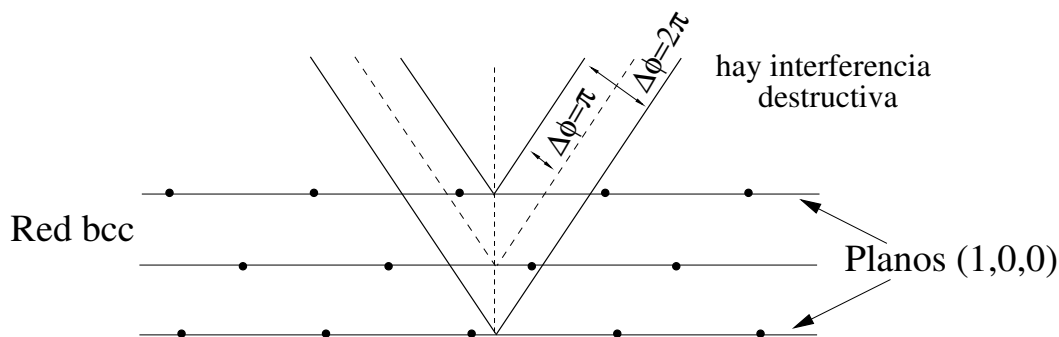


Figura 6.16: Diagrama de difracción en una red bcc.

2. Una red fcc como una red cúbica con base

$$\text{fcc} = [\text{red cúbica} + \text{base}(0,0,0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)] , \quad (6.42)$$

$$\mathcal{S}_{hkl} = 1 + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(h+k)} \quad (6.43)$$

Por lo tanto,

$$\mathcal{S}_{hkl} = \begin{cases} 4 & \text{si todos los índices son pares o impares} \\ 0 & \text{si 2 de los índices son pares y 1 impar o si 2 son impares y 1 par} \end{cases} \quad (6.44)$$

3. Estudie el factor de estructura del diamante como ejercicio.

6.10. Difracción por un cristal policristalino.

$$\Theta_{\Delta\vec{K}} = \int d^3r n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{K}\cdot\vec{r}}, \quad (6.45)$$

$$\Delta\vec{K} = \vec{K} - \vec{K}' = \vec{g} \in \text{Red recíproca},$$

$$\Theta_{\vec{g}} = \int d^3r n(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (6.46)$$

Cada sitio en la red tiene base de S átomos en los sitios $\vec{\rho}_i$

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_i n_{\vec{R}_i}(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{\rho}_i))$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_i n_{\vec{R}_i}(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{\rho}_i)), \quad (6.47)$$

$$a_{\vec{g}} = \sum_{\vec{R}} \sum_i \int d^3r n_{\vec{R}_i}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\rho}_i) e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}}. \quad (6.48)$$

Sea

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R} + \vec{\rho}_i, \quad (6.49)$$

luego

$$a_{\vec{g}} = \sum_{\vec{R}_i} \int d^3r' n(\vec{R}_i) \vec{r}' e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}'} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{R}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}_i}$$

$$a_{\vec{g}} = \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{R}} \sum e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}_i} \int d^3r' n(\vec{R}_i) \vec{r}' e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}'}. \quad (6.50)$$

La segunda suma, suma sobre los vectores de la base.

$$a_{\vec{g}} = \sum_i f_{\vec{g}_i} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}_i} \underbrace{\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{R}}}_{\neq 0 \Rightarrow \vec{g} \in \text{RR} (=0 \text{ si } \vec{g} \notin \text{RR})} \quad (6.51)$$

Lo que implica

$$a_{\vec{g}} = N \sum_{i=1}^s f_{\vec{g}_i} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}_i}, \quad (6.52)$$

$$a_{\vec{g}} \equiv N \mathcal{S}_{\vec{g}}, \quad (6.53)$$

donde

$$\mathcal{S}_{\vec{g}} = \sum_{i=1}^s f_{\vec{g}_i} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}_i} \quad (6.54)$$

con $f_{\vec{g}_i}$ el factor de forma atómica.

$$f_{\vec{g}_i} = \int n_i(\vec{r} - \vec{\rho}_i) e^{-i\vec{g}\cdot(\vec{r} - \vec{\rho}_i)} d^3r \quad (6.55)$$

6.11. El factor de forma atómica.

Al elegir el origen en ρ_i se tiene

$$f_{\vec{g}_i} = \int d^3r n_i(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}} ,$$

elegir $\hat{z} \parallel \vec{g}$. Si además $n_i(\vec{r}) = n_i(|\vec{r}|) = n_i(r)$ entonces

$$\begin{aligned} f_{\vec{g}_i} &= 2\pi \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^\infty dr r^2 n_i(\vec{r}) e^{-igr \cos \theta} \\ &= 4\pi \int_0^\infty n_i(\vec{r}) r^2 \frac{\text{sen } gr}{gr} dr \end{aligned} \quad (6.56)$$

imponemos la carga en torno al origen, lo que implica

$$\frac{\text{sen } gr}{gr} dr \approx 1 \quad (r \rightarrow 0) , \quad (6.57)$$

$$f_{\vec{g}_i} \approx 4\pi \int_0^\infty n_i(r) r^2 dr = \int dr^3 n_i(r) = Z = \text{carga} \quad (6.58)$$

6.12. Factor de Debey Woller.

Se consideran los movimientos de los átomos.

$$\vec{\rho}_i(t) = \rho_i + \vec{v}(t) , \quad (6.59)$$

algo así como una vibración por calor entregado. $\vec{v}(t)$ es la fluctuación tiempo dependiente.

El factor de estructura

$$\mathcal{S}_{\vec{g}} = \sum_i f_{\vec{g}_i} e^{-g \cdot (\vec{\rho}_i + \vec{v}(t))} . \quad (6.60)$$

Desarrollamos en serie

$$e^{-g \cdot (\vec{\rho}_i + \vec{v}(t))} = e^{-\vec{g} \cdot \vec{\rho}_i} \left(1 - i\vec{g} \cdot \vec{v}(t) - \frac{1}{2} [\vec{g} \cdot \vec{v}(t)] \pm \dots \right) \quad (6.61)$$

$\langle \mathcal{S}_{\vec{g}} \rangle$ = promedio temporal = promedio térmico (promedio estadístico).

$$\langle \vec{g} \cdot \vec{v}(t) \rangle = \vec{g} \cdot \langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{g} \cdot 0 = 0 \quad (6.62)$$

$$\langle \vec{g} \cdot (\vec{v}(t))^2 \rangle = \langle g \cdot (\vec{v}_z(t))^2 \rangle = g^2 \langle v_z^2(t) \rangle = \frac{g^2 \langle v^2 \rangle}{3} \quad (6.63)$$

pues $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ y $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle =$, por lo tanto, $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle$. De lo anterior

$$\langle e^{-ig \cdot \vec{v}} \rangle = 1 - \frac{1}{6} g^2 \langle v^2 \rangle + \dots \approx e^{-\frac{1}{6} g^2 \langle v^2 \rangle} . \quad (6.64)$$

Esto es una igualdad para el caso de oscilaciones armónicas.

La intensidad del máximo es $|\mathcal{S}_{\vec{g}}|^2$

$$I_{\vec{g}} = I_{\vec{g}}^{(0)} e^{-\frac{1}{3}g^2\langle v^2 \rangle} , \quad (6.65)$$

donde $I_{\vec{g}}^{(0)}$ es la intensidad para la red rígida y $e^{-\frac{1}{3}g^2\langle v^2 \rangle}$ es el factor de Debey-Woller.

Para altas temperaturas (mayores que temperatura de Debey) se puede usar teoría clásica.

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}C\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T , \quad (6.66)$$

$\langle U \rangle$ es el promedio de la energía potencial, C es la constante de fuerza del oscilador armónico, m su masa, ω su frecuencia, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Despejando al velocidad media

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m\omega^2} , \quad I_{\vec{g}} = I_{\vec{g}}^{(0)} e^{-g^2 \frac{k_B T}{m\omega^2}} \quad (6.67)$$

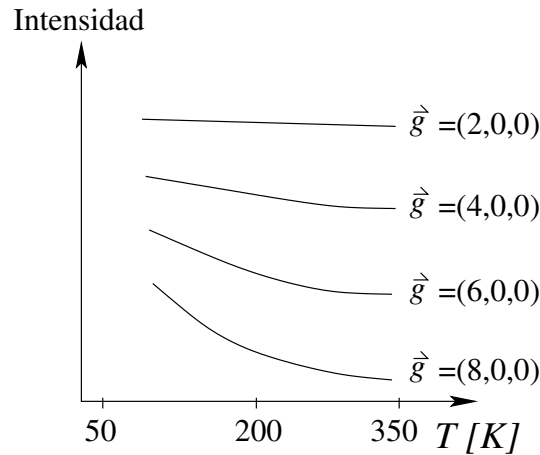


Figura 6.17: La Intensidad en función de la temperatura para diferentes vectores \vec{g} .

Un tratamiento prácticamente igual se usa para efecto Mössbauer y difracción de neutrones. Para $T = 0$ [K]

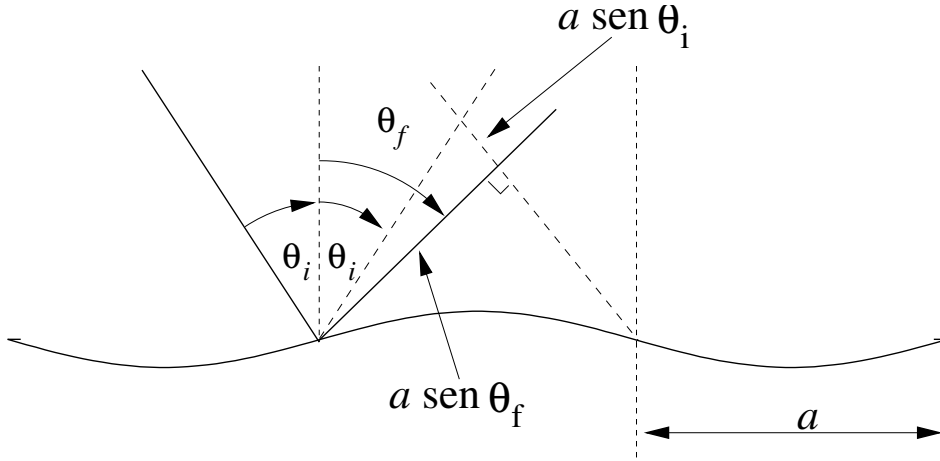
$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}\langle E \rangle = \frac{1}{2} \frac{3}{2} \hbar \omega = \frac{3}{4} \hbar \omega = \frac{1}{2} \omega^2 m \langle v^2 \rangle . \quad (6.68)$$

Por lo tanto,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{2m\omega} \quad (6.69)$$

Finalmente en la intensidad

$$I_{\vec{g}} = I_{\vec{g}}^{(0)} e^{-\frac{3\hbar g^2}{2m\omega^2}} . \quad (6.70)$$

Figura 6.18: *Scattering* de átomos térmicos contra la superficie.

6.13. *Scattering* de los átomos térmicos.

Los átomos no penetran el material.

$$a \sin \theta_f - a \sin \theta_i = m \lambda , \quad (6.71)$$

$$\boxed{\cos \theta_f = \cos \theta_i - \frac{m \lambda}{a}} \quad (6.72)$$

La relación (6.72) se satisface para *scattering* en el plano de incidencia, con $n = 0$ y $\theta_f = \theta_i$. Es decir, el máximo especular debe existir siempre (no así en la difracción de Bragg).

Sean \vec{a}_1 y \vec{a}_2 vectores primitivos que generan la superficie

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 , \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z} . \quad (6.73)$$

La amplitud de *Scattering*

$$f_{sc, \vec{G}} \propto \sum_{n_1, n_2} e^{-i \vec{g} \cdot \vec{R}} = \sum_{n_1, n_2} e^{-i \vec{G} \cdot \vec{R}} , \quad \vec{g} = \vec{G} + g \hat{z} . \quad (6.74)$$

Para que exista un máximo de difracción se debe tener:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m , \quad m \in \mathbb{Z} \quad \forall \vec{R} \in \text{Red de Bravais} \implies \begin{cases} \vec{G} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi m_1 \\ \vec{G} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi m_2 \end{cases} . \quad (6.75)$$

Sólo se trabaja en el primer plano

Los vectores primitivos de la red recíproca superficial

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\hat{z} \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\hat{z} \times \vec{a}_2)} , \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\hat{z} \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\hat{z} \times \vec{a}_1)} \quad (6.76)$$

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 , \quad l_i \in \mathbb{Z} . \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{G} = l_1 \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 + l_2 \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi l_1 \quad (6.77)$$

En este caso

$$\vec{K} = (\vec{K}, k) = \vec{K} + k \hat{z} , \quad \vec{K}' = (\vec{K}', k') \quad (6.78)$$

Se debe cumplir $|\vec{K}' - \vec{K}| = \vec{G}$ con $|\vec{K}| = |\vec{K}'|$.

Teorema de Bloch.

7.1. Introducción.

Consideremos un electrón moviéndose en un potencial periódico

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) , \quad \forall \vec{R} \in \text{Red de Bravais.} \quad (7.1)$$

La ecuación de Schrödinger, tiempo independiente

$$\check{H}\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \epsilon\Psi(\vec{r}) . \quad (7.2)$$

Sea $T_{\vec{R}}$ un operador de translación que traslada el argumento de una función en \vec{R} , es decir

$$T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) , \quad (7.3)$$

luego

$$T_{\vec{R}}H(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R})\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})T_{\vec{R}}\Psi(\vec{r}) ,$$

por lo tanto

$$[\check{H}, \check{T}_{\vec{R}}] = 0 . \quad (7.4)$$

Veamos dos propiedades

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'}f(\vec{r}) = T_{\vec{R}}f(\vec{r} + \vec{R}') = f(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') = T_{\vec{R}+\vec{R}'}f(\vec{r}) , \quad (7.5)$$

por lo tanto,

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}+\vec{R}'} = T_{\vec{R}'+\vec{R}} = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}} . \quad (7.6)$$

Como $T_{\vec{R}}$ y \check{H} conmutan, se puede encontrar funciones que sean autofunciones de ambos operadores simultáneamente.

$$\check{H}\Psi = \epsilon\Psi , \quad T_{\vec{R}}\Psi = C(\vec{R})\Psi . \quad (7.7)$$

Sean \vec{R} y \vec{R}' dos vectores de la red de Bravais

$$\begin{aligned} \check{T}_{\vec{R}}\check{T}_{\vec{R}'}\Psi(\vec{r}) &= T_{\vec{R}}C(\vec{R}')\Psi(\vec{r}) = C(\vec{R}')C(\vec{R})\Psi(\vec{r}) \\ &= \check{T}_{\vec{R}+\vec{R}'}\Psi(\vec{r}) = C(\vec{R} + \vec{R}')\Psi(\vec{r}) , \end{aligned}$$

por lo tanto

$$C(\vec{R})C(\vec{R}') = C(\vec{R} + \vec{R}') . \quad (7.8)$$

Sean $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vectores primitivos de la red de Bravais

$$C(\vec{R}) \in \mathbb{C} , \quad (7.9)$$

pero si Ψ es un estado normalizado y $T_{\vec{R}}$ es un operador unitario

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= 1 = \langle \Psi | \check{T}'_{\vec{R}} \check{T}_{\vec{R}} | \Psi \rangle = |C(\vec{R})|^2 \langle \Psi | \Psi \rangle , \\ &\Rightarrow |C(\vec{R})|^2 = 1 . \end{aligned} \quad (7.10)$$

Por lo tanto,

$$C(\vec{a}_i) \equiv e^{2\pi i \lambda_j} , \quad \text{donde } \lambda_j \in \mathbb{R} \text{ y } j = 1, 2, 3. \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} C(\vec{R}) &= C(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \\ &= C(n_1 \vec{a}_1) C(n_2 \vec{a}_2) C(n_3 \vec{a}_3) \\ &= C(\underbrace{\vec{a}_1 + \dots + \vec{a}_1}_{n_1 \text{ veces}}) C(\underbrace{\vec{a}_2 + \dots + \vec{a}_2}_{n_2 \text{ veces}}) C(\underbrace{\vec{a}_3 + \dots + \vec{a}_3}_{n_3 \text{ veces}}) . \end{aligned}$$

Implica

$$C(\vec{R}) = [C\vec{a}_1]^{n_1} [C\vec{a}_2]^{n_2} [C\vec{a}_3]^{n_3} , \quad (7.12)$$

y combinando las ecuaciones (7.11) y (7.12)

$$C(\vec{R}) = e^{2\pi i (n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2 + n_3 \lambda_3)} , \quad (7.13)$$

Sea

$$\vec{K} = \lambda_1 \vec{a}_1^* + \lambda_2 \vec{a}_2^* + \lambda_3 \vec{a}_3^* , \quad (7.14)$$

usando

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_i = 2\pi \delta_{ij} .$$

Tenemos

$$\begin{aligned} \vec{K} \vec{R} &= (\lambda_1 \vec{a}_1^* + \lambda_2 \vec{a}_2^* + \lambda_3 \vec{a}_3^*) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \\ \vec{K} \vec{R} &= (\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 + \lambda_3 n_3) \cdot 2\pi \end{aligned} \quad (7.15)$$

luego

$$C(\vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} . \quad (7.16)$$

Tenemos entonces

$$T_{\vec{R}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) = C(\vec{R}) \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) , \quad (7.17)$$

lo cual lo podemos escribir de una manera más formal.

7.2. Teorema de Bloch.

Las autofunciones de un Hamiltoniano con potencial periódico $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ se pueden elegir de manera tal que

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) , \quad (7.18)$$

para todo $\vec{R} \in$ red de Bravais. Además, *i.e* existe el \vec{K} , \vec{K} no es, en general, vector de la red recíproca.

Definimos \vec{K} como el vector de onda de Bloch. Es una combinación lineal de los vectores primitivos de la red recíproca pero con coeficientes reales.

Escribamos $\Psi(\vec{r})$ de la forma

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}) , \quad (7.19)$$

entonces

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}) ,$$

por otra parte

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K}(\vec{R} + \vec{r})} u_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) .$$

Por lo tanto

$$u_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{K}}(\vec{r}) , \quad (7.20)$$

para todo $\vec{R} \in$ red de Bravais.

De esta forma encontramos una formulación equivalente del teorema de Bloch.

Las autofunciones $\Psi(\vec{r})$ de un Hamiltoniano

$$\check{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) , \quad (7.21)$$

con $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$, para todo $\vec{R} \in$ red de Bravais.

Se puede elegir de manera que (para algún \vec{K})

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (7.22)$$

donde $u_{\vec{K}}(\vec{r})$ es periódica $u_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{K}}(\vec{r})$.

Resumiendo Si

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) , \quad \vec{R} \in \text{red de Bravais}, \quad (7.23)$$

existe un \vec{K} tal que

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \\ u_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) &= u_{\vec{K}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (7.24)$$

tal que

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} U_{\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}) , \quad (7.25)$$

donde el \vec{K} no necesariamente pertenece a la red recíproca.

7.3. Condiciones de borde periódicas.

Las condiciones de borde periódicas, o de Born von Karman, son ciertas si el cristal es infinito, pero

$$\{\text{Cristal finito} + \text{Condiciones de borde cíclicas}\} = \text{Cristal infinito}$$

Sean $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vectores primitivos, definamos

$$N \equiv N_1 N_2 N_3, \quad (7.26)$$

sean

$$N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3, \quad \text{los lados.} \quad (7.27)$$

Aplicamos las condiciones de borde de Born von Karman

$$\Psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \Psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.28)$$

Por otra parte

$$\Psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \underbrace{e^{i\vec{K} \cdot N_i \vec{a}_i}}_1 \Psi(\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.29)$$

Por lo tanto, se debe tener

$$\begin{aligned} N_i \vec{K} \cdot \vec{a}_i &= 2\pi m_i, \quad m_i \in \mathbb{Z} \\ \vec{K} &= \sum_{j=1}^3 \lambda_j \vec{a}_j^*, \quad \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Por lo tanto, $2\pi N_i \lambda_i = 2\pi m_i$ lo que implica

$$\lambda_i = \frac{m_i}{N_i}, \quad m_i \in \mathbb{Z}. \quad (7.31)$$

La forma general de \vec{K} (vectores de onda de Bloch)

$$\vec{K} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \vec{a}_j^* \quad (7.32)$$

En el capítulo 2 se tenía que

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{L} (n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z}) \Rightarrow \vec{a}_j^* \frac{2\pi}{a} \hat{x}_i \quad (7.33)$$

Que es lo mismo que se encuentra en el caso presente para un cristal cúbico simple.

7.4. Comentarios

a) El volumen en el espacio \vec{K} que ocupa cada vector permitido de \vec{K} es:

$$\frac{\vec{a}_1^*}{N_1} \cdot \left(\frac{\vec{a}_2^*}{N_2} \times \frac{\vec{a}_3^*}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \times \vec{a}_3^*) = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (7.34)$$

donde el último término es el volumen de la celda primitiva en la red recíproca.

El número de vectores de una onda de Bloch en cada celda primitiva de la red recíproca (en particular en la primera zona de Brillouin) es igual al número de sitios de la red.

b) Si el potencial tiende a cero

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} , \quad (7.35)$$

donde $\hbar\vec{K}$ es el momentum del electrón, es decir

$$u_{\vec{K}} = 1 . \quad (7.36)$$

Si $U \neq 0$ entonces $\hbar\vec{K}$ se denomina el pseudo momentum.

c) El operador $-i\hbar\vec{\nabla}$ no conmuta con \check{H} . Luego, $\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ no son autofunciones de $-i\hbar\vec{\nabla}$.

$$\begin{aligned} -i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}) &= -i\hbar\vec{\nabla}(e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}) \\ &= \hbar\vec{K} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}} - i\hbar e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \vec{\nabla} u_{\vec{k}} \\ &= \hbar\vec{K} \Psi(\vec{r}) - i\hbar \Psi(\vec{r}) \vec{\nabla} \text{Log} [u_{\vec{k}}] \end{aligned}$$

d) El vector \vec{K} siempre se puede restringir a la primera zona de Brillouin. En efecto todo \vec{K}' se puede escribir de la forma

$$\vec{K}' = \vec{k} + \vec{K} , \quad (7.37)$$

donde $\vec{K} \in$ red recíproca y $\vec{k} \in$ primera zona de Brillouin.

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{K}' \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{K}'}(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \underbrace{e^{i\vec{K}' \cdot \vec{R}}}_{1\vec{K}' \in \text{RR}} \Psi_{\vec{K}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{K}'}(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) , \end{aligned}$$

luego

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (7.38)$$

donde $\Psi_{\vec{K}'}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

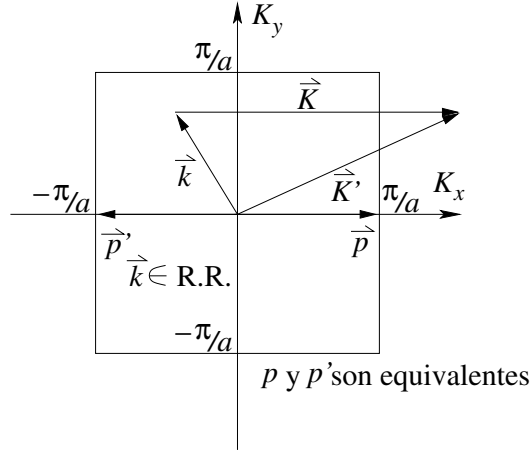


Figura 7.1: El vector siempre puede restringirse a la primera zona de Brillouin.

e) Del punto anterior se deduce que

$$\begin{cases} \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}U_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}U_{\vec{K}'}(\vec{r}) \end{cases} \quad (7.39)$$

con $\vec{k} = \vec{K}' - \vec{K}$

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{K}'}(\vec{r}) \\ u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}u_{\vec{K}'}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (7.40)$$

f) Como se verá más adelante, en procesos de colisión el pseudomomento se conserva.

Ejemplo: Un electrón de pseudomomento $\hbar\vec{K}$ colisiona con un fonón de vector de onda \vec{P} y en este proceso el fonón es absorbido. Entonces el pseudomomento final del electrón es:

$$\hbar\vec{K} + \vec{P} = \hbar\vec{K}' + \vec{g} \quad \vec{g} \in \text{red recíproca} \quad (7.41)$$

Todos los \vec{K} que difieren sólo en vectores de la red recíproca son equivalentes.

g) Busquemos todas las soluciones de la ecuación de Schrödinger que para un vector \vec{K} de Bloch tiene la forma:

$$\Psi_n(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}u_{\vec{K}_n}(\vec{r}), \quad (7.42)$$

y satisface

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}u_{\vec{K}'_n}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{K})e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}u_{\vec{K}'_n}(\vec{r}), \quad (7.43)$$

la ecuación para u

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i}\vec{\nabla} + \vec{K}_0 \right)^2 + U(\vec{r}) - \epsilon_n\vec{K}_0 \right] u_{\vec{K}'_n}(\vec{r}) = 0, \quad (7.44)$$

tal que $u_{\vec{K}_n}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{K}_n}(\vec{r})$ para todo $\vec{R} \in$ red de Bravais.

h) Para una partícula libre:

$$\epsilon(\vec{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \tag{7.45}$$

Si $U \neq 0$ $\epsilon_n \vec{K}$ varía en forma continua si \vec{K} varía.

$$\epsilon_{n\vec{K}} \equiv \epsilon_n(\vec{K}) \neq \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad \text{y} \quad \epsilon_n(\vec{K} + \vec{g}) = \epsilon_n(\vec{K}) . \tag{7.46}$$

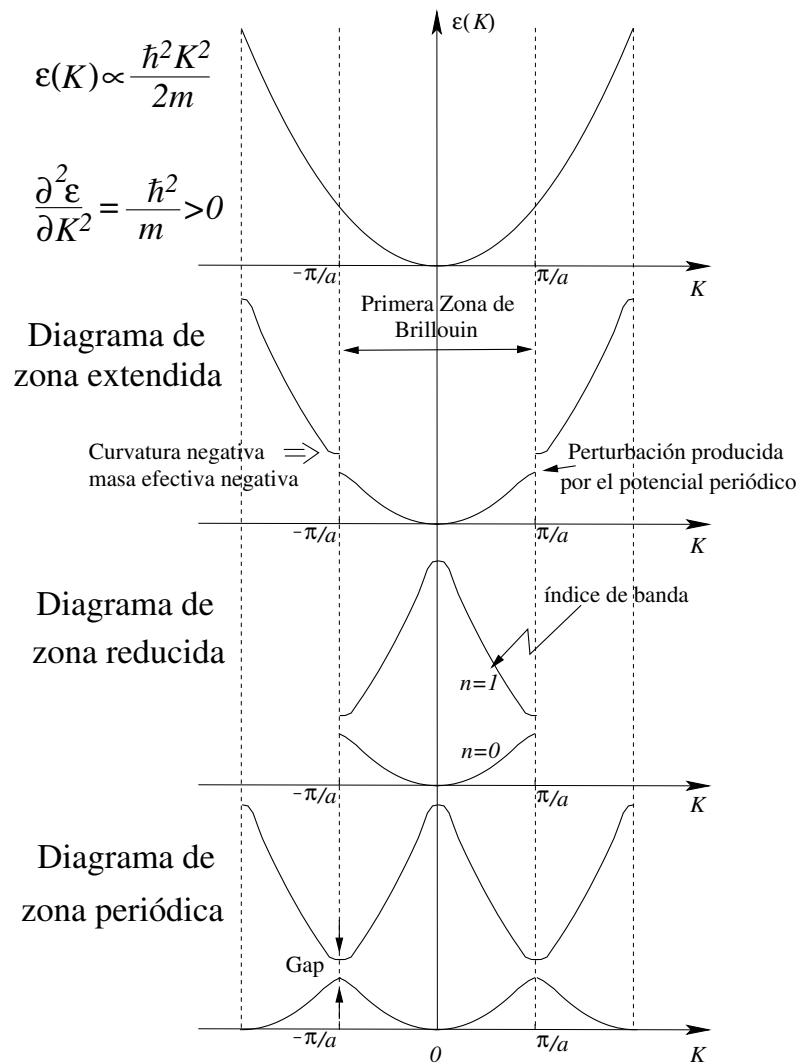


Figura 7.2: (a) La energía ϵ_k para una partícula libre. (b) Diagrama de zona extendido para el caso con una pequeña perturbación periódica. (c) Diagrama de zona reducida. (d) Diagrama de zona periódica.

i) Evaluemos la velocidad promedio de un electrón descrito por una función de onda de Bloch $\Psi_{|veck(\vec{r})}$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\vec{r}, \check{H}] = -\frac{i\hbar}{m} \vec{\nabla} . \quad (7.47)$$

El valor medio en el estado $\Psi_{n\vec{k}}$

$$\begin{aligned} \langle \vec{v} \rangle &= \int d^3r \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \left[-\frac{i\hbar}{m} \vec{\nabla} \right] \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{\hbar}{m} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) (-i\vec{\nabla}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) , \end{aligned} \quad (7.48)$$

finalmente

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\hbar}{m} \int d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) (\vec{k} - i\vec{\nabla}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (7.49)$$

En el comentario (g) vimos en la relación (7.44) que:

$$\left[\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} - i\vec{\nabla}]^2 + U(\vec{r})}_{\check{H}_{\vec{k}}} - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = 0 .$$

Con

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}) &= \int d^3r \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \check{H}_{\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) , \\ &= \int d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \check{H}_{\vec{k}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) , \end{aligned} \quad (7.50)$$

donde

$$\check{H}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} - i\vec{\nabla}]^2 + U(\vec{r}) . \quad (7.51)$$

Deseamos calcular $\frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$; sea $\vec{\Delta}$ pequeño

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{\Delta}) \simeq \varepsilon_n(\vec{k}) + \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\Delta} , \quad (7.52)$$

luego

$$\check{H}_{\vec{k}+\vec{\Delta}} = \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} + \vec{\Delta} - i\vec{\nabla}]^2 + U(\vec{r}) ,$$

luego

$$\check{H}_{\vec{k}+\vec{\Delta}} = \check{H}_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\Delta} \cdot [\vec{k} - i\vec{\nabla}] + \mathcal{O}(\Delta)^2 \quad (7.53)$$

Combinando la ecuaciones (7.52), (7.53) y (7.50)

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{\Delta}) - \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\Delta} \int d^3r u_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) [\vec{k} - i\vec{\nabla}] u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

de las ecuaciones (7.52) y (7.49)

$$\frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{\Delta} = \hbar \vec{\Delta} \langle \check{v} \rangle$$

por lo tanto

$$\langle \check{v} \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (7.54)$$

Es independiente del tiempo.

7.5. Otra demostración del teorema de Bloch.

Consideremos un sistema con condiciones de borde de Born-von Karman.

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} C_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad (7.55)$$

donde

$$\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{m_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{m_3}{N_3} \vec{a}_3^*, \quad (7.56)$$

y un potencial $U(\vec{r})$ tal que

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (7.57)$$

$\vec{g} \in$ a la red recíproca. La ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) - E \right] \Psi(\vec{r}) = 0,$$

lo que conduce, al usar la ecuación (7.55) como $\Psi(\vec{r})$, a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_{\vec{q}} C_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + \sum_{\vec{g}} U(\vec{g}) \sum_{\vec{q}} C'_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}+\vec{g}) \cdot \vec{r}} - E \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 0.$$

Reagrupando

$$\sum_{\vec{q}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} C_{\vec{q}} q^2 + \sum_{\vec{g}} U(\vec{g}) C_{\vec{q}-\vec{g}} - E C_{\vec{q}} \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 0 \quad (7.58)$$

Esta ecuación implica, ya que $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ son linealmente independiente, los coeficientes deben ser nulos, es decir

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} C_{\vec{q}} q^2 + \sum_{\vec{g}} U(\vec{g}) C_{\vec{q}-\vec{g}} - E C_{\vec{q}} &= 0 \\ \left[\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right] C_{\vec{q}} + \sum_{\vec{g}} U(\vec{g}) C_{\vec{q}-\vec{g}} &= 0 \end{aligned} \quad (7.59)$$

Escribimos \vec{q} de la forma

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{g}, \quad \text{donde } \vec{k} \in \text{P.Z.B. y } \vec{g} \in \text{a [RR]}. \quad (7.60)$$

La elección anterior es siempre posible, basado en el comentario (d). Entonces, reescribiendo las ecuaciones (7.59) y (7.60)

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{g})^2 - E \right] C_{\vec{k}-\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} U(\vec{g}') C_{\vec{k}-\vec{g}-\vec{g}'} = 0,$$

donde $\vec{g}'' = \vec{g} - \vec{g}'$. Reescribimos la suma en función de $\vec{g}'' \equiv \vec{g}'$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{g})^2 - E \right] C_{\vec{k}-\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} U(\vec{g}' - \vec{g}) C_{\vec{k}-\vec{g}'} = 0, \quad (7.61)$$

La ecuación (7.61) es la que debe satisfacer los coeficientes de la función postulada en la ecuación (7.55).

Ahora hagamos la elección (7.60) en (7.55)

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \sum_{\vec{q}} C_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \\ \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{g} \neq 0} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}}. \end{aligned}$$

Lo que se reescribe como

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}}, \\ \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{g})\cdot\vec{r}}, \end{aligned} \quad (7.62)$$

y haciendo la definición

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{g})\cdot\vec{r}}, \quad (7.63)$$

luego

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (7.64)$$

donde $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ tiene la propiedad

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}+\vec{R}} &= \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{g}\cdot\vec{R}}}_1 \\ &= \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Es decir,

$$\boxed{u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (7.65)$$

Vibraciones de la red cristalina.

La teoría de bandas se basa en considerar los núcleos estáticos, ocupando posiciones estrictamente periódicas. ¿Qué propiedades dependen del movimiento de los núcleos?

8.1. Propiedades de equilibrio

1. Calor específico

En metales, el modelo de Sommerfeld da

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B, \quad \text{Electrones libres.} \quad (8.1)$$

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} k_B g(E_F) k_B T, \quad \text{Electrones en bandas, con densidad de estado } g(E_F). \quad (8.2)$$

En un aislante se tiene que $g(E_F) = 0 \Rightarrow c_v = 0$

Considerando la siguiente relación

$$g(E)dE = \frac{1}{V} \times \text{número de niveles electrónicos en el rango } (\epsilon, \epsilon + d\epsilon) \quad (8.3)$$

En un gas de electrones libres

$$g(E) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \left(\frac{E}{E_F} \right)^{1/2}, \quad \text{si } E > 0 \quad (8.4)$$

Ocurre que $c_v \propto T^3$ si $T \rightarrow 0$ para aislante y $c_v \propto aT + bT^3$ para los metales. El término T^3 predomina para $T > 10$ K.

2. Dilatación térmica

Depende críticamente de las vibraciones. En aislantes es el único factor. En metales, participa junto al gas de electrones.

3. Fusión

Cerca de la temperatura de fusión, las vibraciones se hacen comparables a la distancias de enlace.

8.2. Propiedades de transporte

1. Dependencia del tiempo de relajación con la temperatura.
2. Falla de la ley de Wiedemann-Franz ($\frac{\sigma}{k} = \text{constante.}$)
3. Superconductividad, no existiría si la red fuese estática
4. Conductividad térmica de los aisladores.
5. Propagación del sonido.

8.3. Interacción de la radiación

1. Absorción y reflexión de la luz infrarroja en aislantes.
2. Efecto Raman (dispersión inelástica de la luz).
3. Reducción de la intensidad de difracción de rayos X con la temperatura (factor de Debye-Waller).

8.4. Teoría clásica del cristal armónico

Sea $u_\mu(\vec{R})$ el desplazamiento del átomo \vec{R} en dirección μ

1. Para simplificar asumo redes monoatómicas
2. $u_\mu(\vec{R})$ son pequeños comparados con las distancias interatómicas

En primera aproximación, la energía del cristal es

$$U^{\text{arm}} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{R, R', \mu\nu} u_\mu(R) D_{\mu\nu}(R - R') u_\nu(R'), \quad (8.5)$$

donde

$$D_{\mu\nu}(R - R') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(R) \partial u_\nu(R')} \quad (8.6)$$

La dependencia en $(R - R')$ se debe a la simetría de traslación. $D_{\mu\nu}(R - R')$ puede calcularse *ab-initio* o pueden ser parámetros experimentales.

Ejemplo: Si las interacciones interatómicas que se describen para un potencial de pares (ver Ashcroft-Mermin, ec. (22.2-22.11)):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \phi(R - R') = \frac{N}{2} \sum_{R \neq 0} \phi(R) , \quad (8.7)$$

entonces

$$D_{\mu\nu}(R - R') = \delta_{R,R'} \left[\sum_{R''} \phi_{\mu\nu}(R - R'') \right] - \phi_{\mu\nu}(R - R') , \quad (8.8)$$

donde

$$\phi_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r_\mu \partial r_\nu} , \quad (8.9)$$

ver demostración en Ashcroft-Mermin capítulo 22.

8.5. El calor específico según la mecánica estadística clásica

El espacio de configuración está dado por todos los $\vec{u}(\vec{R})$ y $\vec{p}(\vec{R})$. En un sistema a temperatura T fija, la probabilidad de encontrar el sistema en un punto del espacio de configuración es:

$$P(u^N, p^N) = \frac{e^{-\beta H(\vec{u}^N, \vec{p}^N)}}{Z} , \quad Z = \int d\vec{u}^N d\vec{p}^N e^{-\beta H} , \quad (8.10)$$

este último es un factor de normalización. Además, $\beta = 1/k_B T$. El Hamiltoniano del sistema es

$$H(\vec{u}^N, \vec{p}^N) = U_0 + \sum_{\vec{R}, \mu} \frac{p_\mu(\vec{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', \mu\nu} u_\mu(\vec{R}) D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') u_\nu(\vec{R}') . \quad (8.11)$$

Energía media por unidad de volumen

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int du^N dp^N H e^{-\beta H}}{Z} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z . \quad (8.12)$$

Para hallar Z hacemos el cambio de variables $u(R) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \bar{u}(R)$ y $p(R) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \bar{p}(R)$

$$Z = \int \left[\prod_{\vec{R}, \mu} du_\mu(\vec{R}) dp_\mu(\vec{R}) \right] e^{-\beta H(\vec{u}^N, \vec{p}^N)} , \quad (8.13)$$

Haciendo el cambio de variables, tenemos que

$$\beta H = \beta U_0 + \beta \left\{ \sum_{R, \mu} \frac{1}{\beta} \frac{\bar{p}_\mu(\vec{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{R, R', \mu\nu} \frac{1}{\beta} \bar{u}_\mu(R) D_{\mu\nu}(R - R') \bar{u}_\nu(R') \right\} = \beta U_0 + f(\bar{u}, \bar{p}) , \quad (8.14)$$

donde $f(\bar{u}, \bar{p})$ es una función del espacio de fase que no depende de β . Esto es particular para la aproximación armónica. La diferencial

$$\prod_{\vec{R}, \mu} du_{\mu}(R) dp_{\mu}(R) = \frac{1}{\beta^{3N}} \prod_{\vec{R}, \mu} \bar{u}_{\mu}(R) \bar{p}_{\mu}(\vec{R}) . \quad (8.15)$$

Luego

$$Z = \beta^{-3N} \int \prod_{\vec{R}, \mu} \bar{u}_{\mu}(R) \bar{p}_{\mu}(\vec{R}) e^{-\beta(U_0 + f(\bar{u}, \bar{p}))} = \beta^{-3N} e^{-\beta U_0} A , \quad (8.16)$$

entonces

$$Z = \beta^{-3N} e^{-\beta U_0} A , \quad (8.17)$$

donde A no depende de β .

Disgresión, si se llegan a los términos de tercer orden, entonces

$$\begin{aligned} A &= \int \prod_{\vec{R}, \mu} \bar{u}_{\mu} \bar{p}_{\mu} e^{-\beta H_{\text{arm}} - \frac{\beta}{\beta^{3/2}} \sum_{R, R', R'', \mu, \nu, \sigma} \alpha^{\mu, \nu, \sigma} \bar{u}_{\mu}(R) \bar{u}_{\nu}(R') \bar{u}_{\sigma}(R'')} \\ A &= \int \prod_{\vec{R}, \mu} \bar{u}_{\mu} \bar{p}_{\mu} e^{-\beta H_{\text{arm}}} e^{-\frac{1}{\sqrt{\beta} F(\bar{u}, \bar{p})}} \\ A &= A_0 - \frac{1}{\sqrt{\beta}} A_1 \end{aligned}$$

Sigamos, la densidad de energía es:

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Log} (\beta^{-3N} e^{-\beta U_0} A) \quad \beta^{-3N} = e^{-3N \text{Log} \beta} . \quad (8.18)$$

$$u = -\frac{1}{V} \left\{ -U_0 - \frac{3N}{\beta} \right\} = \frac{U_0}{V} + \frac{3NkT}{V} . \quad (8.19)$$

El calor específico por unidad de volumen está dado por:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{3Nk_B}{V} . \quad (8.20)$$

La capacidad calorífica molar está dada por según la expresión de Dulong-Petit:

$$\boxed{C_v^{\text{molar}} = c_v V_{\text{molar}} = 3N_A k_B = 3R} \quad (8.21)$$

donde $N = N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.31 \text{ J/mol K}$. El experimento da una curva muy distinta

El hecho de que c_v depende de T y tiende a 0 cuando la temperatura tiende a 0 no puede ser explicado por la teoría clásica. El hecho de que $\lim_{T \rightarrow \infty} C_v^{\text{molar}}(T) \neq 3R$ es debido a la aproximación armónica. Para explicar el comportamiento experimental hay que pasar a la teoría cuántica, pero antes debemos entender los modos normales de vibración dados por la mecánica clásica. Después haremos el paso a la mecánica cuántica.

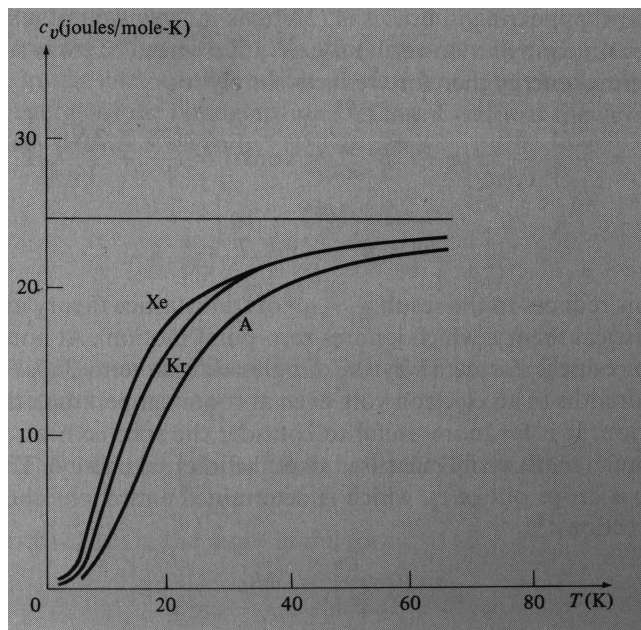


Figura 8.1: Calor específico experimental, a volumen constante, en función de la temperatura.

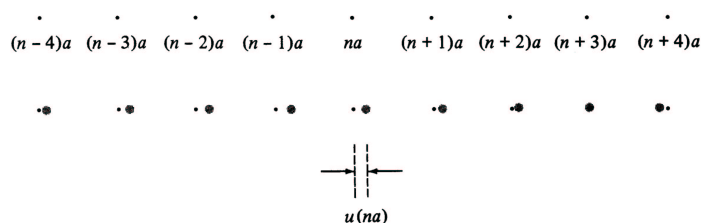


Figura 8.2: Deformaciones de una red cristalina unidimensional de parámetro a .

8.6. Modos normales de una cadena lineal monoatómica

Consideremos que los iones vecinos interactúan elásticamente

$$U^{\text{arm}} = \frac{1}{2}K \sum_n [u(na) - u[(n+1)a]]^2. \quad (8.22)$$

Ecuación de movimiento

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{\text{arm}}}{\partial u(na)} = -\frac{1}{2}K [2(u(na) - u((n+1)a)) - 2(u((n-1)a) - u(na))] \quad (8.23)$$

$$= -K[2u(na) - u((n+1)a) - u((n-1)a)]. \quad (8.24)$$

Si la cadena tiene longitud N (*i.e.* iones en $a, 2a, \dots, Na$) las ecuaciones dinámicas se completan con las condiciones de borde.

Postulado: Si $N \rightarrow \infty$, lo que ocurre al interior no depende de las condiciones de borde.

La forma más conveniente es $u(0) = u(Na)$, conocida como condición de Born-von Karman o condición de borde periódica.

Consideremos soluciones de la forma

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}, \quad (8.25)$$

con la condición de borde que $e^{ikNa} = 1$. La condición anterior implica

$$kNa = 2\pi\ell, \quad \ell \in \mathbb{Z}, \quad k = \frac{2\pi}{a} \frac{\ell}{N}. \quad (8.26)$$

Nótese que $k' = k + \frac{2\pi}{a}$, $e^{ik'na} = e^{i\frac{2\pi}{a} \cdot na} e^{ikna} = e^{ikna}$. Entonces k' y k dan exactamente la misma solución. Luego, las soluciones independientes pueden concentrarse en cualquier intervalo de longitud $2\pi/a$. Es usual considerar el intervalo $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. Tomando en cuenta la ec. 8.26, expresaremos k en la forma

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{\ell}{N}, \quad \ell = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}. \quad (8.27)$$

Reemplazando (8.25) en la ecuación de movimiento se obtiene

$$-M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -K[2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna - \omega t)} = -2K(1 - \cos ka)e^{i(kna - \omega t)} \quad (8.28)$$

De donde se obtiene la relación

$$\omega = \omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad \frac{ka}{2} \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]. \quad (8.29)$$

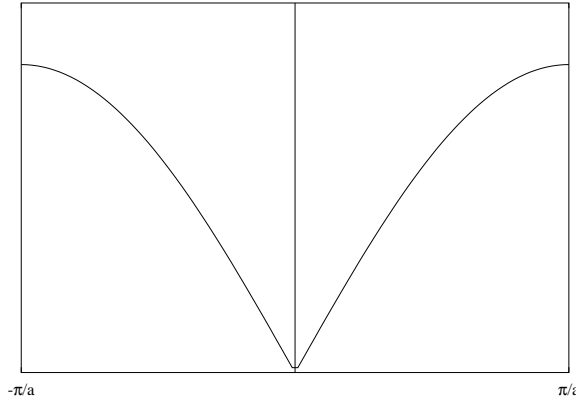


Figura 8.3: Ley de dispersión de los modos normales de vibración en una cadena lineal monoatómica.

Las soluciones reales independientes son las partes reales e imaginarias de $e^{i(kna - \omega t)}$

$$u_k(na, t) = \begin{cases} A_k \cos(kna - \omega t) \\ B_k \sin(kna - \omega t) \end{cases}, \quad (8.30)$$

donde $\omega = \sqrt{2K/M} |\sin(ka/2)|$.

Tenemos N valores de k , luego, hay $2N$ constantes A_k y B_k . Un movimiento arbitrario se determina totalmente por N posiciones iniciales y N velocidades iniciales.

$$U^{general}(na, t) = \sum_k A_k \cos(kna - \omega t) + B_k \sin(kna - \omega t) . \quad (8.31)$$

Evalutando en $t = 0$

$$\begin{aligned} u(na, 0) &= \sum_k A_k \cos kna + B_k \sin kna \\ \dot{u}(na, 0) &= \sum_k \{+\omega A_k \sin kna - \omega B_k \cos kna\} . \end{aligned}$$

Las condiciones iniciales determinan las constantes A_k, B_k .

8.6.1. Vibraciones de onda larga

¿Qué significa exactamente que k sea pequeño o que la longitud de onda sea grande? El criterio es comparar la longitud de onda con la longitud característica a . Esto es equivalente a la condición

$$\begin{aligned} \frac{ka}{2} &\ll 1 \\ \omega(k) &= \left(a \sqrt{\frac{K}{M}} \right) |k| , \end{aligned} \quad (8.32)$$

siendo $a\sqrt{\frac{K}{M}}$ la velocidad del sonido. Esto es característico de un medio homogéneo, pues es lo que se obtiene de las ecuaciones macroscópicas de la teoría de la elasticidad. Cuando ka es del orden de 1, se deja de cumplir la linealidad en la ley de dispersión.

Principio físico: La no linealidad aparece cuando $\lambda \sim a$, siendo a la longitud característica de la inhomogeneidad.

Nota: hay soluciones con $\omega < 0$. Si se cambia ω por $-\omega$ y k por $-k$ se obtiene la misma solución para $e^{i(kn-\omega t)}$.

8.7. Redes con bases

Consideremos una red unidimensional con 2 iones por celda primitiva

$$U^{arm} = U_0 + \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{G}{2} [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2 \quad (8.33)$$

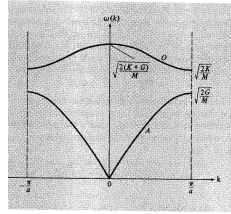


Figura 8.5: Relación de dispersión de fonones para una red unidimensional con dos iones en la celda primitiva. Notemos que presenta dos ramas: la inferior o acústica y la superior u óptica.

Tenemos el caso donde $ka \ll 1$ de manera que $\cos ka \sim 1 - \frac{(ka)^2}{2}$ luego

$$\omega = \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}} ka, \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \quad \text{acústica movimiento en fase,} \quad (8.41)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2(K+G)}{2}} - \mathcal{O}(ka)^2, \quad \epsilon_2 = -\epsilon_1 \quad \text{óptica movimiento en antifase.} \quad (8.42)$$

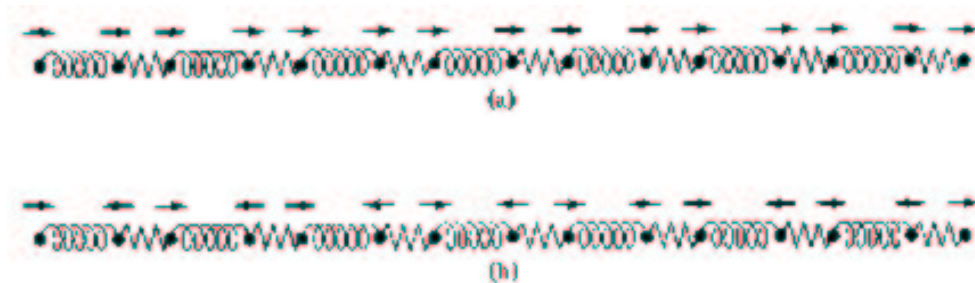


Figura 8.6: Esquema del movimiento de los iones en la cadena diatómica lineal para ondas largas ($k \sim 0$). a) Rama acústica. b) Rama óptica.

Como muestra la Fig. 8.6, en los modos acústicos de onda larga los átomos de la misma celda oscilan en fase, mientras que en el modo óptico lo hacen en contrafase. Como veremos más adelante, esto es un caso particular de una propiedad general que establece que en los modos ópticos de onda larga, el centro de masas de la celda elemental permanece inmóvil.

Consideremos ahora el límite opuesto, cuando $k = \frac{\pi}{a}$, $K > G$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad \epsilon_1 = +\epsilon_2 \quad \text{acústicas} \quad (8.43)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad \text{ópticas} \quad (8.44)$$

Nótese que en el caso $k = \pi/a$, se cumple que $e^{ikna} = e^{in\pi}$ y la fase cambia de sitio en sitio. Si $\epsilon_2 = -\epsilon_1$, coinciden las fases de los iones consecutivos si pertenecen a distintas celdas.

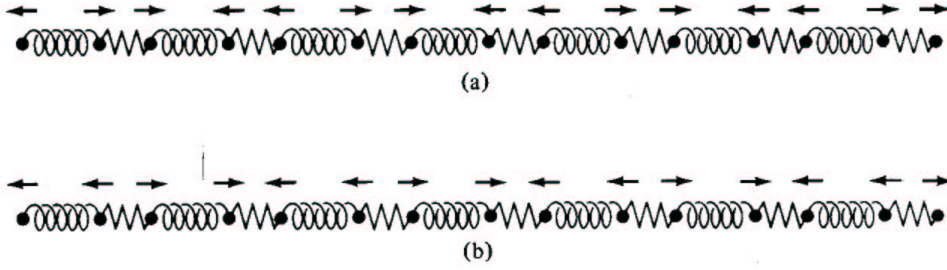


Figura 8.7: Esquema del movimiento de los iones en la cadena diatomica lineal para ondas cortas ($k \sim \pi/a$). a) Rama acustica. b) Rama óptica.

Si el caso es que $K = G$ se cierra el *gap*. En este caso debe ocurrir que la constante de la red es $\frac{a}{2}$ y en esta red tendremos una rama acústica solamente. El pnto de vista con constante a corresponde a doblar la zona de Brillouin.

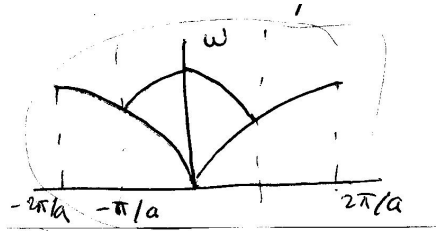


Figura 8.8: Relación de dispersión para una red unidimensional con dos iones en la celda primitiva, y iguales constantes elásticas.

8.8. Modos normales de vibración de una red 3-D con base

$$U^{arm} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{R, R', \mu, \nu, r, s} u_{\mu}^r(\vec{R}) D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') u_{\nu}^s(\vec{R}') , \quad (8.45)$$

donde $R, R' \in a$ a la red cristalina, $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$ especifican la dirección. Los índices $r, s \in a$ la base, especificando los átomos. Además,

$$D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 U^{arm}}{\partial u_{\mu}^r(\vec{R}) \partial u_{\nu}^s(\vec{R}')}, \quad (8.46)$$

Puede ordenarse como una matriz, usando los índices compuestos $i = (\vec{R}, r, \mu)$, $j = (\vec{R}', s, \nu)$, de esta manera D_{ij} se llama matriz de constante de fuerzas.

8.8.1. Propiedades de simetría.

- Por simetría de traslación $D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R}, \vec{R}') = D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}')$.

- Por la conmutabilidad del orden de derivación $D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') = D_{\nu\mu}^{sr}(\vec{R}' - \vec{R})$.
- Si \hat{T} es una transformación de simetría del cristal $D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R}) = D_{\mu\nu}^{rs}(\hat{T}\vec{R})$.

8.9. Ecuación de movimiento:

$$\begin{aligned}
\dot{p}_r &= M_r \ddot{u}_\mu^r(\vec{R}) = - \frac{\partial U^{\text{arm}}}{\partial u_\mu^r(\vec{R})} \\
&= - \frac{\partial}{\partial u_\mu^r(\vec{R})} \left(\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, p, q, R_1, R_2} u_\alpha^p(R_1) D_{\alpha\beta}^{pq}(R_1, R_2) u_\beta^q(R_2) \right) \\
&= - \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\beta, q, R_2} D_{\mu\beta}^{rq}(R - R_2) u_\beta^q(R_2) + \sum_{\alpha, p, R_1} u_\alpha^p(R_1) D_{\alpha\mu}^{pr}(R_1 - R) \right\}. \quad (8.47)
\end{aligned}$$

- Usando la propiedad de simetría $D_{\alpha\mu}^{pr}(R_1 - R) = D_{\mu\alpha}^{rp}(R - R_1)$
- los índices de suma son mudos, por tanto podemos sustituir en la primera suma $\beta, q, R_2 \rightarrow \nu, s, R'$ y en la segunda suma $\alpha, p, R_1 \rightarrow \nu, s, R'$

Utilizando estas propiedades, se obtiene

$$M_r \ddot{u}_\mu^r(\vec{R}) = - \sum_{\nu, s, R'} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') u_\nu^s(\vec{R}_1). \quad (8.48)$$

Veamos una cuarta propiedad de simetría. Considerese que $u_\nu^s(\vec{R}_1) = d_\nu$, o sea, que todos los átomos se trasladan en un vector constante. Esto es un desplazamiento de todo el cristal, para el cual no hay movimiento oscilatorio ni cambio de energía. Por lo tanto,

$$0 = \sum_{\nu, s, R'} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') d_\nu. \quad (8.49)$$

Como d_ν es arbitrario y \vec{R}' se mueve por todos los sitios de la red, se obtiene

$$0 = \sum_{s, R} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R}). \quad (8.50)$$

8.10. Solución de las ecuaciones de movimiento

La idea física ya se discutió con las cadenas lineales. Estas ideas siguen vigentes en dos y tres dimensiones.

$$u_\mu^r(\vec{R}, t) = \epsilon_\mu^r e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)}, \quad (8.51)$$

en realidad, la parte real y/o la parte imaginaria.

Condiciones de Born-von Karman. Sean $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ los vectores primitivos, requerimos que

$$u_\mu^r(\vec{R} + N_i \vec{a}_i) = u_\mu^r(\vec{R}) . \quad (8.52)$$

Lo cual implica que $k = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3$.

O sea $e^{i(\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i)} = 1 \Leftrightarrow \vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i = 2n_i \pi$, con $i = 1, 2, 3$. Sea $\vec{k} = \alpha_1 \vec{b}_1 + \alpha_2 \vec{b}_2 + \alpha_3 \vec{b}_3$, luego $\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i = N_i \alpha_i \vec{b}_i \cdot \vec{a}_i = N_i \alpha_i 2\pi = 2n_i \pi$ luego $\alpha_i = n_i / N_i$.

8.10.1. Zona de Brillouin.

Consideremos el cambio $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}$, luego

$$\tilde{u}_\mu^r(\vec{R}, t) = \epsilon_\mu^r e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R} - \omega t} = \epsilon_\mu^r e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = u_\mu^r(\vec{R}, t) . \quad (8.53)$$

Por lo tanto, si a \vec{k} se le suma un vector de la red recíproca, la solución no cambia. Entonces basta considerar sólo los $\vec{k} \in$ la primera zona de Brillouin.

Reemplazando en el sistema de ecuaciones de movimiento

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_r \epsilon_\mu^r e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} &= - \sum_{\nu, s, \vec{R}'} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') \epsilon_\nu^s e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}' - \omega t)} \\ &= - \left[\sum_{\nu, s, \vec{R}'} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') \epsilon_\nu^s e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \right] e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} \epsilon_\mu^r . \end{aligned} \quad (8.54)$$

Sea

$$\sum_{\vec{R}'} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R} - \vec{R}') e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} = \sum_{\vec{R}} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} = D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) . \quad (8.55)$$

$D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k})$ forma la llamada **matriz dinámica** si se consideran los índices compuestos $i = \{r, \mu\}$ y $j = \{s, \nu\}$. Tiene dimensión $3p$ siendo p el número de átomos de la base.

Tenemos la ecuación

$$M_r \omega^2 \epsilon_\mu^r = \sum_{s, \nu} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) \epsilon_\nu^s . \quad (8.56)$$

Considerando ϵ_μ^r como un vector ϵ_i con $i = \{r, \mu\}$ nos queda

$$\sum_{j=\{s, \nu\}}^{3p} \left[D_{i,j}(\vec{k}) - \omega^2 M_i \delta_{i,j} \right] \epsilon_j = 0 . \quad (8.57)$$

El sistema de ecuaciones de $3p \times 3p$ tiene solución no trivial sólo si

$$\det \left[D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) - \omega^2 M_r \delta_{rs} \delta_{\mu\nu} \right] = 0 . \quad (8.58)$$

Lo cual da los autovalores de ω^2 y los autovalores dan los ϵ_μ^r como autovectores. Se puede poner el sistema de ecuaciones en la forma más usual si se renormalizan los vectores ϵ_i

$$\epsilon_\nu^s = \frac{v_\nu^s}{\sqrt{M_s}} . \quad (8.59)$$

$$\sum_{s,\nu} \left[D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) - \omega^2 M_r \delta_{rs} \delta_{\mu\nu} \right] \left(\frac{v_\nu^s}{\sqrt{M_s}} \right) \frac{1}{\sqrt{M_r}} = 0$$

$$\sum_{s,\nu} \left[\tilde{D}_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{rs} \delta_{\mu\nu} \right] v_\nu^s = 0 ,$$

donde $\tilde{D}_{\mu\nu}^{rs} = D_{\mu\nu}^{rs} / \sqrt{M_r M_s}$. Usando los índices compuestos $i = (r, \mu)$ y $j = (s, \nu)$, la ecuación queda

$$\boxed{\tilde{\mathbb{D}} \vec{v} = \omega^2 \vec{v}} . \quad (8.60)$$

\vec{v} es el vector de $3p$ componentes $\tilde{\mathbb{D}}$ es la matriz de $3p \times 3p$ y se llaman matriz dinámica, igual que la otra.

Vease en el Ashcroft-Mermin (AM) el tratamiento para redes sin base. Basta poner en este caso $r = s = 1$.

De la definición de $\tilde{\mathbb{D}}$, se ve que es hermítica.

$$D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k})^* = \sum_{\vec{R}} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{-\vec{R}} D_{\nu\mu}^{sr}(-\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot (-\vec{R})} = D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) .$$

Notese que si $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$ es una operación de simetría, entonces $D(\vec{k})$ es una matriz real y simétrica. Ver AM. Una matriz hermítica tiene $3p$ autovalores $\omega_\lambda^2(\vec{k})$ y autovalores $\vec{v}_\lambda(\vec{k})$ para cada valor de \vec{k} . Como hay $N = N_1 N_2 N_3$ valores posibles para \vec{k} , hay un total de $3Np$ posibles soluciones. Np es el número de átomos y $3Np$ es el número de grados de libertad del sistema. Para la matriz hermítica, los vectores \vec{v}_λ satisfacen (o pueden satisfacer, si son degenerados) las relaciones de ortogonalidad

$$\vec{v}_{\lambda_1}^* \cdot \vec{v}_{\lambda_2}^* = \delta_{\lambda_1, \lambda_2} . \quad (8.61)$$

Es decir

$$\sum_{r,\mu} M_r \epsilon_{\mu;\lambda_1}^r(\vec{k})^* \cdot \epsilon_{\mu;\lambda_2}^r(\vec{k}) = \delta_{\lambda_1, \lambda_2} .$$

En el caso $\lambda_1 = \lambda_2$ tenemos la relación de normalización $\sum_r M_r |\epsilon^r|^2 = 1$.

En una red monoatómica, $M_r = M$ y puede sacarse del análisis y utilizarse una relación de ortonormalidad más simple

$$\sum_{r,\mu} \epsilon_{\mu;\lambda_1}^r(\vec{k})^* \cdot \epsilon_{\mu;\lambda_2}^r(\vec{k}) = \delta_{\lambda_1, \lambda_2} .$$

Usemos la última propiedad de simetría que demostramos para la matriz de constantes de fuerza, y consideremos el el caso de onda larga $\vec{k} = 0$

$$\sum_{s,\vec{R}} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{R}) = 0$$

o bien

$$\sum_s D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k} = 0) = 0 \iff \sum_s \sqrt{M_s} \tilde{D}_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k} = 0) \sqrt{M_r} = 0 . \quad (8.62)$$

Notese la ecuación de autovalores

$$\sum_{s,\nu} \left[D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) - \omega^2 M_r \delta_{rs} \delta_{\mu\nu} \right] \epsilon_\nu^s = 0 ,$$

$$\sum_{s,\nu} D_{\mu\nu}^{rs}(\vec{k}) = \omega^2 M_r \epsilon_\mu^r .$$

La propiedad (8.62) dice que existen soluciones con $\omega = 0$ y $\epsilon_\nu^s = \epsilon_\nu$ (o sea, independiente de s), lo que implica que los p átomos de la base se mueven igual.

En efecto

$$\sum_{s\nu} D_{\mu\nu}^{rs}(0) \epsilon_\nu = \sum_\nu \left[\sum_s D_{\mu\nu}^{rs}(0) \right] \epsilon_\nu . \quad (8.63)$$

Como hay 3 vectores ϵ_ν linealmente independientes, tenemos 3 soluciones con $\omega(\vec{k}) = 0$. Las ramas $\omega(\vec{k})$ que tienen $\lim_{k \rightarrow 0} \omega(\vec{k}) = 0$ se llaman acústicas.

Aplicamos la relación de ortogonalidad entre los modos acústicos y los modos ópticos. Sea λ_1 cualquiera de los tres modos acústicos

$$\sum_\mu \left(\sum_r M_r \epsilon_{\mu;\lambda_2}^r \right) \epsilon_{\mu;\lambda_1} = \delta_{\lambda_1, \lambda_2} = 0 , \quad (8.64)$$

Hay tres posibles $\vec{\epsilon}_{\lambda_1}$ que son linealmente independientes. Para que esto (8.64) se cumpla, debe cumplirse

$$\sum_r M_r \epsilon_{\mu;\lambda_2}^r = 0 . \quad (8.65)$$

En forma vectorial $\vec{\epsilon}^r = (\epsilon_x^r, \epsilon_y^r, \epsilon_z^r)$, para $\vec{k} = 0$

$$M_1 \vec{\epsilon}^1 + M_2 \vec{\epsilon}^2 + \dots + M_p \vec{\epsilon}^p = 0 . \quad (8.66)$$

Esto indica que en los modos ópticos de onda larga ($\vec{k} = 0$) el centro de masas permanece inmóvil.