

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	Año 1974

02.74.14

PMM/A-138

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

DECIMO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

"ELEMENTOS DE FISICA DEL SOLIDO"

Dr. Eduardo Savino

Gerencia de Tecnología
Buenos Aires-Argentina

-1974-

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

DECIMO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

"ELEMENTOS DE FISICA DEL SOLIDO"

Dr.Eduardo Savino

Gerencia de Tecnología
Buenos Aires-Argentina

INTRODUCCION

La evolución de la humanidad se halla evidentemente interconectada con el desarrollo del dominio de los materiales. Una pregunta que cabe formularse es en qué forma el desarrollo de la así llamada física moderna que data de principios de siglo ha modificado la estructura de la metalurgia. Además, ¿a qué nivel de su desarrollo de posibilidades ha alcanzado?, ¿cuánto debe ahondar un metalurgista en ésta?, ¿qué cambios en su manera de pensar implica su conocimiento?, ¿qué beneficios?.

En realidad la física del estado sólido lo que provee es un marco de referencia, sintetiza y cuantifica cualidades comunes dentro de un esquema coherente y, aún cuando en apariencia matematicamente complejo, simplifica la descripción destacando las variables fundamentales. La idea de esta parte del curso es llegar a mostrar sucintamente esta forma de encarar el problema tratando de evitar las complejidades matemáticas. Concretamente se pretende por un lado dar respuesta a los interrogantes iniciales : ¿cómo describo las unidades cuyo conjunto constituyen al sólido?. ¿cuál es el origen de la unión que permite al sólido cristalino su existencia?, ¿a qué se deben las diferencias entre distintas clases de sólidos cristalinos?, ¿cómo caracterizo estas clases?. Por el otro lado deseamos describir algunas propiedades de los sólidos corrientemente usadas, tales como la conductividad eléctrica, dentro de las teorías desarrolladas. Esperamos despertar la curiosidad de futuras lecturas y contribuir a contestar las inquietudes planteadas al comienzo de esta introducción.

1. CONCEPTOS DE FISICA MODERNA

1.1. Conceptos elementales

Contrariamente a lo que significa para el desarrollo de la mecánica clásica la experiencia cotidiana, por la cual las leyes que la rigen pueden considerarse una sistematización de esta; para aproximarse a la mecánica cuántica, base de la física moderna, la misma puede llegar a constituir un lastre. Debemos ver claro la abismal diferencia en magnitud de los objetos que tratan de describir una y otra. Esta diferencia puede variar totalmente el comportamiento observado. O sea aproximaciones que son válidas en un orden dado resultan catastróficas en otro.

Para calcular el orden de magnitud de las variables con que debemos manejarnos al describir el átomo recordemos que número de moléculas en un mol⁺ de una sustancia es una constante de valor $N_0 = 6.0225 \times 10^{23}$ (número de Avogadro). O sea que en un gramo de aluminio, de peso atómico 29.96, se encuentran $N_0/29.96 = 2.23 \times 10^{22}$ átomos.

El descubrimiento del electrón se produce a fines del siglo XIX y se comprueba, estudiando su deflexión en campos magnéticos y eléctricos, que posee una carga eléctrica negativa:

$$e = 4.8029 \times 10^{-10} \text{ u.e.c.}$$

y una masa de:

$$m_{e^-} = 9.1085 \times 10^{-28} \text{ gr.}$$

Recordemos que la carga de un mol de ion univalente es un Faraday = 96520 Coulombs. O sea que un ión simple tiene una carga igual a $96520 \text{ Coul.}/N_0 = 4.8029 \times 10^{-10} \text{ u.e.c.}$, o sea igual a la del electrón pero de signo opuesto. Esto sugiere que ambas partículas deben hallarse presentes en el átomo y compensen sus respectivas cargas para lograr una unidad neutra.

Experiencias de "scattering", deflexión de partículas de un haz al incidir sobre una placa delgada, prueban que el átomo consiste de un núcleo cargado positivamente de dimensiones 10^{-12} cm rodeado por electrones en una región de dimensiones 10^{-7} a 10^{-8} cm . Aún cuando el núcleo es mucho más pequeño que el átomo casi toda la masa del mismo se halla concentrada en este y su carga positiva es igual a Ze , donde Z el llamado número atómico da la posición en la tabla de Mendeleev.

1.2. El átomo de hidrógeno, teoría elemental

El concepto original de átomo es un núcleo positivamente cargado hasta un valor Ze alrededor del cual giran Z electrones. Supongamos primeramente que estos lo hacen en una órbita circular y resolvamos el problema de mecánica clásica de hallar esta órbita para una dada energía en el caso de un átomo compuesto de un núcleo con una carga unitaria positiva y un electrón (átomo de hidrógeno). Dada una partícula moviéndose a una velocidad " v " es necesario aplicar una fuerza para que la misma efectúe una trayectoria diferente a la rectilínea. Esta fuerza si es de origen radial puede obligar a esta partícula a efectuar una órbita circular. En este caso se equilibra la fuerza centrífuga que experimenta,

⁺mol : número de gramos de una sustancia igual a su peso atómico o molecular.

que es la de reacción ante el apartamiento de la trayectoria rectilínea, y la fuerza radial. Esta idea, que explica por ejemplo el movimiento planetario en el cual la fuerza atractiva radial es la fuerza gravitatoria, puede utilizarse en el caso de dos partículas de carga "e" de signo opuesto una en reposo (núcleo del átomo) y la otra moviéndose a una velocidad "v", separadas por una distancia "r". En este caso la atracción electrostática entre ambas partículas determina la existencia de una fuerza (figura 1).

$$f_1 = e^2/r^2 \quad (1)$$

A su vez la partícula en movimiento (electrón) experimenta una fuerza centrífuga de valor igual a la electrostática y de sentido contrario, cuya expresión es :

$$f_2 = mv^2/r \quad (2)$$

La energía de este sistema, considerando como estado de energía nula aquel dado por ambas partículas en reposo a distancia infinita, esta dada por la suma de la energía cinética:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \quad (3)$$

y la potencial :

$$E_p = -e^2/r \quad (4)$$

Ahora de la igualdad de las fuerzas (1) y (2) resulta:

$$mv^2 = e^2/r \quad (5)$$

O sea la energía total :

$$E_T = E_c + E_p = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r} \quad (6)$$

Aún cuando la relación entre tamaño de órbita y energía tiene validez en teorías más sofisticadas, la expuesta no explica dos aspectos fundamentales como son por un lado la estabilidad del átomo y por el otro la observación de líneas espectrales, (figura 2). El hecho que todas las órbitas sean posibles implica que el electrón iría perdiendo energía por radiación electromagnética de una carga en movimiento, disminuyendo su velocidad y precipitándose hacia el núcleo. Además el desarrollo de la espectroscopía a fines del siglo XIX como método

de análisis químico muestra que la emisión de energía en forma de radiación consiste de un número de líneas definidas características de cada átomo (figura 2). Esta evidencia se opone al concepto de pérdida gradual de energía al ir variando el radio orbital. En realidad de alguna forma esta pérdida debe realizarse en saltos de órbita definidos.

1.3. El átomo de hidrógeno, teoría de Bohr

En 1885 Balmer descubre que con muy buena aproximación las longitudes de onda de las 9 líneas del espectro de hidrógeno entonces conocidas podían expresarse por la fórmula :

$$\lambda = b \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (7)$$

Donde b es una constante y n es un entero que toma valores del 3 al 12.

Por otro lado, en 1901, Planck, basándose en conceptos termodinámicos y de espectroscopía, introduce la idea que la energía puede ser absorbida o emitida sólo en cantidades discretas o cuantos y que la radiación de frecuencia ν está asociada a un cuanto de energía, $h\nu$, donde h es una constante (deducida por Planck en base a la distribución de energía de un cuerpo negro a 1600°K), o sea $E = h\nu$, donde $h = 6.6252 \pm .0005$ erg seg. Este mismo concepto puede utilizarse para interpretar las líneas del espectro de hidrógeno. Una línea de frecuencia ν en un espectro de absorción no es otra cosa que el resultado de una gran cantidad de procesos atómicos cada uno con una energía $h\nu$.

En 1913 Bohr postula que, de las infinitas órbitas permitidas en la teoría clásica del átomo de hidrógeno, sólo existe un número discreto tal que en ellas el electrón se halla en un estado estacionario y no gana ni pierde energía. Si un electrón pasa de una de estas órbitas a otra gana o pierde un número entero de cuantos de energía, o sea :

$$E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (8)$$

Donde "n" es un entero que identifica la n órbita permitida.

En base a este postulado Bohr halla que puede explicar las líneas del espectro del hidrógeno admitiendo solamente que el momento angular de la órbita "n" es un múltiplo de la constante $\hbar = h/2\pi$.

0 sea :

$$mvr = n\hbar \quad (9)$$

Utilizando las relaciones (5), (6) y (9) resulta energía del electrón en la órbita n :

$$E = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{n^2\hbar^2} \quad (10)$$

Sorprendentemente de esta aproximación semiclásica se deduce un espectro de longitudes de onda λ del átomo de hidrógeno dado por la expresión (recordar que :

$$1/\lambda = \nu/c \quad (11)$$

c : velocidad de la luz) :

$$1/\lambda = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (12)$$

Deducida utilizando (8) y (10), en la cual la constante $R = me^4/(4\pi\hbar^3)$, llamada constante de Rydberg, coincide casi exactamente con la experimental.

1.4. Teoría ondulatoria, introducción

En las secciones anteriores presentamos la evolución histórica de las ideas respecto a la estructura del átomo elemental (hidrógeno). Vimos como diferentes evidencias obligaron a una descripción más compleja y a sumar nuevas hipótesis a la descripción clásica. Pese a que estas teorías podían describir algunas peculiaridades de este átomo, el desarrollo de nuevas experiencias con las partículas componentes del mismo demostraron que se necesitaba una aproximación fundamentalmente diferente al problema. Estas experiencias son las de difracción de electrones realizadas por Davisson y Germer (1927) y G.P.Thompson (1927). El fenómeno de difracción es característico de las ondas luminosas transmitidas a través de una red, existiendo un refuerzo de la intensidad emergente en ciertas direcciones y ésta se anula en otras (figura 3).

Debido al desarrollo histórico del conocimiento es habitual considerar la luz como un fenómeno ondulatorio. Esto se debe al conocimiento de las propiedades de interferencia de la misma. Sin embargo es importante destacar que no existe una observación experimental de "algo" vibrando. Lo que queremos decir es que

por ejemplo la idea original de considerar la luz como una perturbación en forma de onda que se propaga en una sustancia, el éter, debió abandonarse totalmente ante la imposibilidad de detectar la existencia de esta sustancia. O sea nadie ha observado una onda de luz, lo que se observa experimentalmente son propiedades que pueden explicarse utilizando las ecuaciones matemáticas de propagación de las ondas. Por el contrario las primeras observaciones del electrón identifican a éste como una partícula. O sea se halla que tiene una carga eléctrica y una masa. De allí los modelos originales del átomo.

El esquema de separar por un lado ondas y por el otro partículas comienza a hallarse falto de fundamento en la escala atómica cuando a principios de siglo se encuentra que aquellas propiedades que permiten identificar a la luz como un fenómeno ondulatorio (es decir el hecho que bajo determinadas condiciones de lugar a fenómenos de difracción, interferencia y polarización) pueden también reproducirse en el caso de un haz de electrones. Terminando de confundir el panorama el hecho que experiencias realizadas en la misma época encuentran propiedades de la luz sólo explicables admitiendo el carácter corpuscular de la misma, por ejemplo el hecho que puede transmitir impulsos a un electrón.

Evidentemente el admitir que en determinados experimentos debemos describir un objeto como una onda y en otros como un corpúsculo resulta confuso. En realidad es la misma confusión que existe en el modelo de Bohr del átomo, en el cual debemos agregar a la mecánica clásica postulados "ad hoc". De allí la necesidad de ensayar una aproximación fundamentalmente diferente.

1.5. Ondas de de Broglie

Las experiencias de Davisson y Germer (1927) y Thompson (1927) prueban que un haz de electrones de velocidad y experimenta difracción como si consistiera de ondas de longitud λ , donde:

$$\lambda = h/mv \quad (13)$$

La cantidad $p = mv$ es llamado el momento de una partícula en mecánica clásica, por lo tanto :

$$p = h/\lambda \quad (14)$$

Resultando λ la longitud de onda de de Broglie asociada a la partícula

Evidentemente podemos describir el movimiento de una partícula utilizando variables clásicas como "p" o equivalentemente λ . Vimos que la descripción clásica no llegaba a explicar el hecho que en ciertos experimentos existiera un comportamiento ondulatorio. Por lo tanto ensayemos la aproximación contraria, desarrollemos una teoría utilizando las propiedades ondulatorias y tratemos que la misma coincida, cuando aplicada a cuerpos de dimensiones macroscópicas, con la mecánica clásica (principio de correspondencia).

La variable que caracteriza las ondas de de Broglie se conoce como función de onda y se caracteriza con la letra griega ψ . Esta función de onda se halla relacionada con la probabilidad de encontrar el cuerpo en un dado instante en un punto del espacio. Dado que el concepto de probabilidad se halla asociado a una función positiva definida, ψ no tiene un significado físico directo. En cambio si lo tiene la función ψ^2 conocida como densidad de probabilidad. En 1926 Born propone que la probabilidad de encontrar experimentalmente el cuerpo, descrito por la función de onda ψ , en un punto del espacio x, y, z en el instante t es proporcional al valor de ψ^2 en aquel punto y en ese instante.

Una onda de la forma :

$$y = A \cos 2\pi \nu (t - x/\omega) \quad (15)$$

no localiza una partícula en ningún punto del espacio dado que toma un valor diferente de cero en un número infinito de puntos. Si queremos lograr esta localización la representación de un cuerpo en movimiento debe corresponder a un paquete de ondas, tal que la amplitud de las ondas constituyentes varíen con la probabilidad de detección del cuerpo (figura 4). La suma de una serie de ondas individuales que difieren ligeramente en sus longitudes de onda (figura 4b) da por resultado variaciones en las amplitudes que definen la forma del grupo. Como ejemplo se puede demostrar fácilmente que la velocidad de grupo resultante de la suma de dos ondas:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A \cos (\omega t - k x) \\ \psi_2 &= A \cos [(\omega + d\omega)t - (k + dk)x] \end{aligned} \quad (16)$$

esta dada por :

$$v_g = d\omega/dk \quad (17)$$

Donde ω es la frecuencia angular :

$$\omega = 2\pi\nu \quad (18)$$

y k es la constante de propagación

$$k = 2\pi/\lambda \quad (19)$$

1.6. Principio de indeterminación de Heisenberg

Al describir el movimiento de un cuerpo como un grupo de ondas de de Broglie tropezamos con una dificultad fundamental ejemplificada en la figura 5. Si el grupo de ondas es muy estrecho (figura 5b) el rango en que ψ^2 es diferente de cero es pequeño y la partícula se halla localizada en el espacio, por el contrario es muy difícil medir la longitud de onda λ o, lo que es lo mismo la cantidad de movimiento de la partícula (recordando la relación 14). Si este último es fácilmente medible (figura 5c) la posición de la partícula permanece indeterminada.

Volvamos a nuestra suma de ondas que difieren ligeramente en la frecuencia angular y la constante de propagación (16) :

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \simeq 2A \cos(\omega \pm kx) \cos(\frac{1}{2}d\omega \pm \frac{1}{2}dkx) \quad (20)$$

Resultando la onda conjunta graficada en la figura 4b. La extensión de cada grupo, que se puede suponer del mismo orden que la indeterminación con que podemos determinar la posición, es igual a la mitad de la longitud de onda λ_m de la modulación. O sea :

$$\Delta x \simeq \frac{1}{2} \lambda_m \quad (21)$$

De (20) resulta :

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{k_m} = \frac{4\pi}{dk} \quad (22)$$

De (21) y (22) :

$$\Delta x dk \simeq 2\pi \quad (23)$$

Donde dk resulta la indeterminación en constante de propagación k . Utilizando (14) y (19) llegamos a la relación entre la constante de propagación k y la cantidad de movimiento de la partícula :

$$k = \frac{p}{\hbar} \quad (24)$$

O sea una indeterminación dk en k resulta en una indeterminación :

$$\Delta p = \hbar dk \quad (25)$$

en p . Reemplazando (25) en (23) resulta :

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \quad (26)$$

Usando el símbolo $\geq$ debido a que Δx y Δp de la ecuación (26) son mínimos irreducibles, o sea que la indeterminación en estas cantidades puede ser mayor que lo indicado por la relación (26) nunca menor. La ecuación (26) es una forma del principio de indeterminación de Heisenberg. Este establece que la relación entre la indeterminación de la posición del cuerpo en un instante determinado y la de su cantidad de movimiento esta dada por la desigualdad (26). Usando aproximaciones más realistas se obtiene :

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \quad (27)$$

Es importante comprender que la indeterminación no depende del proceso de medición, las "demostraciones" del principio de indeterminación sólo son útiles como reflejo de la necesidad del mismo como pilar de la mecánica ondulatoria (un principio no se demuestra). La indeterminación debe ser considerada inherente a la naturaleza del cuerpo móvil en esta aproximación.

1.7. El átomo de hidrógeno, teoría cuántica

En la aproximación cuántica la ecuación de movimiento de una partícula en mecánica clásica se reemplaza por la ecuación de la onda de probabilidad asociada. En este caso la ecuación que gobierna el movimiento resulta la ecuación de Schrödinger, que puede expresarse como :

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (28)$$

Donde : $i = \sqrt{-1}$ $H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V$, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

V : energía potencial

En el caso de átomo de hidrógeno el electrón se mueve en un campo de fuerzas cuya energía potencial varía como : $-e^2/r$. Como el potencial en este caso no varía en el tiempo nos interesa la solución estacionaria de (28), que se expresa como :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (29)$$

En cada problema particular, que involucre la solución de la ecuación de Schrödinger, deben desecharse de las soluciones posibles todas aquellas que no posean significado físico. Por ejemplo no es admisible que la misma tome un valor infinito en un conjunto finito de puntos. Esta imposición de factibilidad física determinada en general por las condiciones de contorno es la causa de la aparición de números enteros en las soluciones aceptables. En el caso del átomo de hidrógeno estos números enteros son análogos a los números cuánticos de la teoría de Bohr.

La forma más sencilla de hallar la función de onda del electrón en el átomo de hidrógeno consiste en utilizar coordenadas esféricas esquematizadas en la figura 6. En este caso la función de onda ψ y por lo tanto la función de probabilidad $\mathcal{C}$ se puede expresar como un producto de funciones sólo dependiente cada una de ellas de una de las coordenadas mencionadas :

$$\mathcal{C}(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi) \psi^*(r, \theta, \varphi) = R(r) R^*(r) \Theta(\theta) \Theta^*(\theta) \phi(\varphi) \phi^*(\varphi) \quad (30)$$

Se halla matemáticamente que la función de onda ϕ es físicamente aceptable sólo si se introduce el número cuántico m_1 (número cuántico magnético) que toma valores : $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. A su vez

(H) introduce el número cuántico orbital l que debe ser siempre positivo y numéricamente mayor al módulo de m_l . Mientras que l debe ser menor que el número cuántico principal n introducido por R. La interpretación física de estos enteros se halla vinculada a la dada a sus homólogos en la teoría de Bohr. La energía del electrón es proporcional a $1/n^2$. Su momento angular :

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (31)$$

El número cuántico m_l se halla vinculado con la proyección del momento angular L en una dada dirección (determinada generando un campo magnético externo débil), de allí la condición de poseer módulo menor que l .

Estos números cuánticos son necesarios y suficientes para determinar el estado en que se halla el electrón. Usualmente se identifica los estados con $l=0,1,2,3$ con las letras : s,p,d,f respectivamente.

Tabla 1

La designación simbólica de los estados atómicos en el hidrógeno

	(s) $l=0$	(p) $l=1$	(d) $l=2$	(f) $l=3$	(g) $l=4$	(h) $l=5$
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

En los gráficos 7 y 8 presentamos la función densidad de probabilidad para los estados 1s y 2s. Además graficamos la cantidad $U(r)$ tal que $U(r)dr$ es el número de electrones en una celda esférica de radio r y espesor dr . 0 sea :

$$U(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (32)$$

Vemos que la mayor probabilidad de encontrar el electrón en el estado $1s$ se produce a una distancia de $.5292 \text{ \AA}$, que coincide con el radio de la primera órbita del átomo de Bohr.

En la figura 9 se muestra el diagrama polar de los estados p del átomo de hidrógeno.

En el caso de átomos más complejos, con Z electrones, la ecuación de Schrödinger debe resolverse considerando la interacción de un núcleo de carga Ze con el electrón y este con los restantes $(Z-1)$ electrones. Los números cuánticos discutidos para el átomo de hidrógeno son los que caracterizan el estado del electrón.

1.8. Spin del electrón, principio de exclusión de Pauli

Además de los tres números cuánticos mencionados existe un cuarto para identificar un estado electrónico; este es el que caracteriza el spin, o sea la rotación no asociada con un movimiento translatatorio. El momento angular total asociado con el spin está dado por :

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (33)$$

donde $s = \pm 1/2$. Su componente en la dirección de un eje z , definido por un campo magnético débil externo es :

$$N_S = \hbar m_s \quad (34)$$

donde $m_s = \pm 1/2$. De esta forma un estado electrónico está definido por los cuatro números cuánticos n, l, m_l, m_s . El ordenamiento de grupos estables de electrones en átomos debe explicarse en función de estos números y el principio de exclusión de Pauli. Este dice que en un dado átomo sólo un electrón puede hallarse en un estado cuántico definido por los cuatro números cuánticos n, l, m_l, m_s ; u otra forma del mismo es decir que cada estado electrónico caracterizado por los números cuánticos n, l, m_l admite sólo dos electrones con spin opuesto. Por ello es que el estado fundamental del átomo de hidrógeno resulta el $1, s, 0, \pm 1/2$; el del helio con un electrón en $1, s, 0, 1/2$ y otro en $1, s, 0, -1/2$. Mientras que el litio posee el tercer electrón en un estado $2, s, 0, \pm 1/2$.

Tabla 2

Tabla 8.1 LA TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

El número situado encima del símbolo de cada elemento es su peso atómico, y el de abajo su número atómico. Los elementos cuyos pesos atómicos están entre paréntesis no se dan en la naturaleza, pero han sido preparados artificialmente en reacciones nucleares. El peso atómico en cada caso es el número másico del isótopo radiactivo de más larga vida del elemento.

Grupo I II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII	Grupo VIII
1,00 H 1						4,00 He 2
6,94 Li 3	9,01 Be 4					20,18 Ne 10
22,99 Na 11	24,32 Mg 12					39,94 Ar 18
39,10 K 19	40,08 Ca 20	65,38 Zn 30	63,54 Cu 29	58,71 Ni 28	58,94 Co 27	83,8 Kr 36
85,46 Rb 37	87,62 Sr 38	112,41 Cd 48	107,86 Ag 47	100,7 Pd 46	102,91 Rh 45	131,30 Xe 54
132,91 Cs 55	137,26 Ba 56	200,61 Hg 80	197,0 Au 79	185,09 Pt 78	180,9 Ir 77	222 Rn 86
(223) Fr 87	226,05 Ra 88					
Período						
5	85,46 Rb 37	87,62 Sr 38	112,41 Cd 48	107,86 Ag 47	100,7 Pd 46	102,91 Rh 45
6	132,91 Cs 55	137,26 Ba 56	200,61 Hg 80	197,0 Au 79	185,09 Pt 78	180,9 Ir 77
7	(223) Fr 87	226,05 Ra 88				
• Tierras raras						
	138,92 La 57	140,13 Ce 58	144,37 Nd 60	150,35 Sm 62	157,26 Eu 63	174,99 Lu 71
	227 Ac 89	232,05 Th 90	238,07 U 92	244 Pu 94	248 Am 95	(253) No 102
• Actínidos						

Tabla 3

Tabla 8.2

CONFIGURACIONES ELECTRONICAS DE LOS ELEMENTOS

	K	L		M			N				O				P			Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1 H	1																	
2 He	2																	
3 Li	2	1																
4 Be	2	2																
5 B	2	2	1															
6 C	2	2	2															
7 N	2	2	3															
8 O	2	2	4															
9 F	2	2	5															
10 Ne	2	2	6															
11 Na	2	2	6	1														
12 Mg	2	2	0	2														
13 Al	2	2	6	2	1													
14 Si	2	2	6	2	2													
15 P	2	2	6	2	3													
16 S	2	2	6	2	4													
17 Cl	2	2	6	2	5													
18 Ar	2	2	6	2	6													
19 K	2	2	6	2	6		1											
20 Ca	2	2	6	2	6		2											
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23 V	2	2	6	2	6	3	2											
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27 Co	2	2	6	2	6	7	2											
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33 As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6						1				
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6						2				
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1					2				
40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2					2				
41 Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4					1				
42 Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5					1				
43 Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5					2				
44 Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7					1				
45 Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8					1				
46 Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10					1				
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10					2				
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10					2	1			
50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10					2	2			
51 Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10					2	3			

Tabla 3 (continuación)

Tabla 8.2 (Continuación)

	K			L			M			N				O				P				Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s				
52 Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4										
53 I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5										
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6										
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6					1					
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6					2					
57 La	2	2	0	2	6	10	2	6	10		2	6		1			2					
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6					2					
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6					2					
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6					2					
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6					2					
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6					2					
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6					2					
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		1			2					
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6					2					
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6					2					
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6					2					
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6					2					
69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6					2					
70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6					2					
71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	16	14	2	6		1			2					
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2				2					
73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3				2					
74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4				2					
75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5				2					
76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6				2					
77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7				2					
78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9				1					
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				1					
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2					
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	1				
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	2				
83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	3				
84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	1				
85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	5				
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6				
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	16	14	2	6	10				2	6			1	
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6			2	
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	1		2	
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	2		2	
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2			2	6	1		2	
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3			2	6	1		2	
93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4			2	6	1		2	
94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5			2	6	1		2	
95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6			2	6	1		2	
96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6	1		2	
97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8			2	6	1		2	
98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10			2	6			2	
99 E	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11			2	6			2	
100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12			2	6			2	
101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13			2	6			2	
102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14			2	6			2	
103 Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		14			2	6	1		2	

1.9. Tabla periódica de los elementos

Basado en observaciones empíricas Dimitri Mendeleev propone a principios del siglo XIX ordenar los elementos por su número atómico, agrupando en columnas verticales aquellos que tienen propiedades físicas y químicas similares (tabla 2). El grupo I está formado por el H y los metales alcalinos de gran actividad química y valencia +1. El grupo VII lo constituyen los halógenos que son no metales muy activos y de valencia -1. El grupo VIII está constituido por los gases nobles, los cuales son tan inactivos que ni siquiera forman molécula estable. En los períodos horizontales hay una transición desde un metal activo hasta un gas inerte.

El concepto de capa atómica se basa en el desarrollo de la sección anterior y permite explicar algunas propiedades de este ordenamiento periódico. La subcapa está caracterizada por un número cuántico principal " n " y por otro orbital " l ". Una capa por el número " n ". Cada subcapa, debido a las restricciones que relacionan estos números entre sí, puede contener $2(2l + 1)$ electrones y cada capa $2n^2$.

En la tabla 3 se resumen los estados electrónicos característicos de los elementos. El orden en que se llenan las subcapas de electrones está dada por la sucesión :

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 6d$$

Vemos en la tabla 3 que los gases inertes tienen la estructura electrónica de capa completa, esto explica su inactividad. El momento angular total y el spin de los electrones en una subcapa completa es cero y la distribución de carga simétrica. Por ello un átomo que contiene sólo capas completas no atrae electrones de otros átomos y la energía requerida para que pierdan un electrón es muy grande. Es importante para nuestra futura descripción del sólido cristalino destacar que al acercar los átomos aún a distancias del orden del parámetro de la red, las únicas capas que generalmente se ven afectadas son las más externas incompletas.

1.10. Moléculas

La tendencia de los átomos a agruparse en moléculas existe debido a fuerzas atractivas entre ellos, o sea que la energía del conjunto es menor que la suma de las energías de los átomos intervinientes. La existencia de una distancia de equilibrio se debe a fuerzas repulsivas que comienzan a actuar a medida que se acercan

los átomos. Además el hecho que el número de átomos pertenecientes a una molécula estable sea determinado implica una saturación de las fuerzas interatómicas.

Veamos el origen de las fuerzas mencionadas. Observamos en la tabla 3 que el átomo de sodio tiene un electrón 3s fuera de la capa 2 completa, mientras que un átomo de cloro necesita un electrón para completar la subcapa 3p. Por lo tanto la estructura estable Cl Na se forma por la transferencia de un electrón del primero al segundo. Este enlace se llama polar o iónico dado que al ceder un electrón un átomo al otro el primero queda cargado positivamente y el segundo negativamente.

En el caso de la molécula de Cl_2 , cada átomo de cloro necesita un electrón para completar la subcapa 3p. Esto puede obtenerse si cada átomo comparte un electrón. O sea cada átomo de cloro posee en la subcapa 3p cuatro electrones propios y dos compartidos. Este enlace se llama homopolar o covalente, estando formado por dos electrones en el mismo estado pero con spin opuesto. Las fuerzas involucradas se llaman fuerzas de intercambio y en la energía se halla la llamada "integral de intercambio"

Un tercer grupo de fuerzas son las de polarización o de Van der Waals y se deben al hecho que al acercarse dos átomos (por ejemplo Cs) existe una tendencia a coordinarse el movimiento de los electrones pertenecientes a cada uno de ellos. Estas son las únicas fuerzas de largo rango que existen entre átomos neutros.

2. CONCEPTOS DE FISICA DEL SOLIDO

2.1. Estructura cristalina

Consideremos ahora las fuerzas que mantienen unido a un cristal; las cuales, como dijimos en la introducción, constituyen una de las incógnitas iniciales para quien desea iniciarse en la ciencia de materiales. En muchos casos estas fuerzas coinciden con las que determinan la formación de moléculas. Por ejemplo los átomos de un cristal de ClNa se hallan unidos por enlaces iónicos; mientras que la estructura del diamante, que cristaliza con cada átomo de carbón rodeado por cuatro en las esquinas de un tetraedro, es característica de la unión covalente.

En el caso del ClNa vimos que la estructura está compuesta por átomos Na^+ y Cl^- con cargas opuestas. La atracción entre ellos

es compensada a distancia igual al parámetro de la red por la repulsión provocada por la superposición de las nubes electrónicas respectivas. Esta repulsión se debe a que los iones poseen capas electrónicas completas y al acercarse entre sí la redistribución de electrones, debido al principio de exclusión, sólo es posible si algunos de ellos pasan a un estado de energía superior. En el caso del diamante cada átomo comparte cuatro electrones con sus vecinos.

Los conceptos utilizados en los casos anteriores no pueden aplicarse para explicar la cohesión en cristales metálicos. En el caso de cobre con un electrón de valencia por átomos, este número no es suficiente para formar un grupo estable por enlace iónico o covalente. Por lo tanto se debe considerar un metal como un conjunto de iones positivos mantenidos por la atracción de los electrones de valencia. En 1939 Pauling sugiere que el electrón no debe considerarse relacionado a un dado par de átomos sino que resuena en varias posiciones, hallándose libre en el cristal como un todo.

2.2. Teoría del electrón libre, superficie de Fermi

Una primera descripción del comportamiento de los electrones en un metal puede realizarse a través de un modelo que ignora la estructura cristalina y se considera al metal como un conjunto de electrones en una caja de potencial. O sea estos se mueven en un potencial uniforme dentro de un cubo de lado L y volumen $V=L^3$, rodeado por altas paredes de potencial que les impide escaparse.

Para describir la condición de una partícula en un dado instante en mecánica clásica alcanza con dar sus coordenadas (x,y,z) y su velocidad (v_x,v_y,v_z) o lo que es equivalente su momento (p_x,p_y,p_z) . O sea el estado de N electrones puede describirse dando los valores x,y,z,p_x,p_y,p_z para cada electrón y podemos decir que el estado del conjunto estará descripto por N puntos en el espacio de las fases de seis dimensiones. Si sólo estamos interesados en la energía del conjunto podemos realizar la descripción a través de un diagrama de momentos. O sea en un sistema de coordenadas p_x,p_y,p_z graficamos los momentos correspondientes a cada electrón. Resulta por lo tanto un conjunto de N puntos. La energía cinética del electrón correspondiente a uno de estos puntos (p_x,p_y,p_z) estará dada por :

$$E_c = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \quad (35)$$

En mecánica clásica al cero absoluto de temperatura la energía

cinética de los electrones será nula o sea el conjunto de $\mathcal{N}$ puntos se concentra en el origen. Veamos que en mecánica cuántica el principio de incertidumbre y el de exclusión hacen la descripción diferente. Debido a que el electrón se halla encerrado en una caja de lado L , la incerteza en su momento es por lo menos h/L . O sea con cada punto en el espacio de los momentos se halla asociada una celda de incerteza de volumen $h^3/L^3 = h^3/V$.

Resumiendo, podemos caracterizar el conjunto de electrones en la caja de potencial como un sistema con una cantidad de estados posibles de energía representados por celdas de volumen h^3/V . Dado que el principio de exclusión de Pauli se aplica a este sistema en igual forma que se aplica al sistema de electrones en un átomo, cada estado de energía en la caja puede contener un máximo de dos electrones con spin opuesto. En el cero absoluto el conjunto de $\mathcal{N}$ electrones ocupa los $\mathcal{N}/2$ estados de menor energía. El volumen ocupado en el espacio de los momentos va a ser :

$$\frac{\mathcal{N}}{2} \times \frac{h^3}{V} = \frac{\mathcal{N} h^3}{2V}$$

Evidentemente el estado de menor energía va a corresponder a un llenado simétrico alrededor del origen en el diagrama de los momentos, o sea los estados ocupados formarán una esfera. La superficie que limita estos estados se llama superficie de Fermi. El volumen de la esfera en el espacio de los momentos va a ser :

$$\frac{4}{3} \pi p_{max}^3 = \frac{\mathcal{N} h^3}{2V} \quad (36)$$

Donde p_{max} es el valor del momento del estado de máxima energía ocupado. De (35) y (36) esta energía máxima alcanzada en el cero absoluto resulta :

$$E_{max} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3 \mathcal{N}}{8 \pi V} \right)^{2/3} \quad (37)$$

Este resultado puede derivarse rigurosamente resolviendo la ecuación de Schödinger en el interior de la caja para describir la distribución en el espacio de los momentos. Es importante destacar de (37) que E_{max} depende de $\mathcal{N}/V$ y no de $\mathcal{N}$, o sea es independiente del volumen del material.

Definimos ahora la función $n(E)$ como el número de electrones por unidad de volumen del metal con energía comprendida entre E y $E + dE$. O sea :

$$\int_0^E n(e) de = \frac{\mathcal{N}'(E)}{V} \quad (38)$$

Donde $\mathcal{N}(E)$ es el número de electrones con energía menor o igual a E . Por un procedimiento análogo al utilizado para deducir (37) se prueba que en el caso del electrón libre (38) resulta :

$$\int_0^E n(e) de = E^{3/2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi}{3} \quad (39)$$

O sea :

$$n(e) = \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2}}{2\pi^2} \quad (40)$$

La densidad de estados electrónicos $\mathcal{N}(E)$ va a ser igual a la mitad de $n(E)$ debido a la ocupación de cada estado por dos electrones de spin opuesto. Vemos de la ecuación (40) que las curvas de densidad de estados $\mathcal{N}(E)$ depende de la energía como $E^{1/2}$ (figura 11), que es la forma observada experimentalmente por ejemplo en los gases alcalinos.

En el desarrollo de la ecuación (36) en adelante se realiza la suposición que el número de estados electrónicos es tan grande que se puede hablar de distribuciones continuas de $\mathcal{N}(E)$.

2.3. Electrones en un campo periódico, zonas de Brillouin

Vimos que podemos realizar la descripción del estado de un conjunto de átomos a través de diagramas de momentos. Recordando las relaciones (13) y (19) esto es equivalente a realizar la descripción en el espacio de la constante de propagación o vectores de onda $\underline{k}$. Debemos destacar que aún cuando la relación (19) entre $\underline{k}$ y longitud de onda es siempre válida, la relación entre el momento de la partícula y la longitud de onda dada en (13) sólo es válida para el caso del electrón libre, siendo precisamente la variación de esta relación responsable de las propiedades características de la red periódica.

A fin de describir la teoría trabajemos en un cristal hipotético bidimensional (figura 12). Los electrones van a moverse en el potencial esquematizado en la figura 13.

Se vió en el curso de Rayos X que la introducción de la estructura discreta en la red implica que un tren de ondas de longitud de onda λ que incide cumpliendo la condición de Bragg en un dado plano cristalográfico (figura 14) :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (41)$$

es reflejado totalmente. Algo similar debe suceder con la función de onda que representa los electrones en el interior del cristal. Se puede probar la existencia de un entorno alrededor de las longitudes de onda que cumplen la relación (41) en el cual no hay propagación posible, además la energía es discontinua para estas longitudes. O sea la relación entre energía y vector propagación que en el caso del electrón libre cumple con la relación parabólica (35) en un potencial periódico va a comportarse como se indica en la figura 15.

Veamos en el espacio k correspondiente al cristal graficado en la figura 12 donde van a ocurrir las discontinuidades. Evidentemente existen dos familias de planos atómicos, una paralela al eje "x" y otra al eje "y". De la relación (41) y observando la figura 14 se llega a la conclusión que la discontinuidad en la dirección k_y va a ocurrir cuando :

$$n \lambda = \frac{n 2 \pi}{k} = 2b \operatorname{sen} \theta \quad (42)$$

O sea :

$$k \operatorname{sen} \theta = k_y = n \pi / b \quad (43)$$

Equivalentemente : $k_x = n \pi / a$

Resultando en el espacio k las rectas indicadas en la figura 16. Estas determinan polígonos en el interior de los cuales la energía varía continuamente con el vector propagación, habiendo un incremento de la misma en el borde. Un polígono de esta naturaleza se llama zona de Brillouin.

En un cristal tridimensional podemos aplicar idéntico criterio para deducir las zonas de discontinuidad en la energía, resultando las zonas de Brillouin poliedros en el espacio k . En la figura 17 se muestra la primera zona de Brillouin de un cristal cúbico centrado en las caras. Las caras hexagonales indican los vectores propagación que satisfacen condiciones de reflexión para los planos (1,1,1) y las restantes para los planos (2,0,0), en analogía con la red recíproca definida en los diagramas de difracción de Rayos X.

2.4. Curvas de densidad electrónica

En el caso de un cristal real, por las razones discutidas en la sección anterior, las curvas de densidad de estados electrónicos versus energía, van a apartarse de la parábola correspondiente

al electrón libre (figura 11). En general este apartamiento va a ser mayor cerca de los límites de la zona de Brillouin. En la figura 18 mostramos curvas características de densidad de estados electrónicos y su llenado en el cero absoluto a medida que se aumenta la densidad electrónica del material. Comparamos esto con el llenado correspondiente en un cristal bidimensional de la primera zona de Brillouin presentado en la figura 19 (en un cristal real el procedimiento es similar). Las superficies de Fermi para bajas densidades van a coincidir con las correspondientes al electrón libre (figura 19 a) o sea la energía de Fermi :

$$E_F \propto k_x^2 + k_y^2$$

por lo tanto las curvas equienergéticas son círculos (esferas en el espacio tridimensional) y el $\mathcal{N}(E)$ es parabólico. Al acercarse al límite de la zona de discontinuidad en la energía (figura 15), esto implica un aumento de la densidad de estados comprendidos entre la energía E_a y E_b respecto a la parábola del electrón libre. Luego existe una zona de energía prohibida para ciertas direcciones de k y los electrones siguientes se acomodan con vectores propagación de energía creciente, pero sin alcanzar la segunda zona de Brillouin, en aquellas direcciones permitidas en el espacio k (esquinas del cuadrado, figura 19 c).

En el diagrama presentado en la figura 18 el estado de menor energía de la segunda zona de Brillouin tiene energía mayor que cualquiera comprendido en la primera. Puede ocurrir el caso que haya superposición o sea que en la segunda zona haya estados de energía inferior a algunos de la primera. Los diagramas correspondientes se muestran en la figura 20.

En un elemento puro la concentración electrónica coincide con la valencia y en una red simple cada zona contiene 2 electrones por átomo. En el caso de aleaciones la concentración no debe necesariamente ser un número entero. Por ejemplo en la aleación Cu-Zn50% esta es 1.5 dado que la valencia del cobre es 1 y la del zinc 2. Dado que cada estructura cristalina da lugar a una curva $\mathcal{N}(E)$ característica podemos ver cómo para un dado número de electrones por átomo la energía electrónica es menor para una estructura que para otra. Por ejemplo en la figura 21 presentamos las curvas de densidad para dos estructuras cristalinas diferentes A y B. Evidentemente a una concentración N_A la estructura A va a ser más estable, si aumentamos la concentración de N_A a N_B esta se hace cada vez más inestable frente a B. O sea la estabilidad está dada porque se puede acomodar este número de electrones (N_B) con una energía total (E_B) menor que en la estructura A.

Evidentemente esta aproximación es muy simplificada pues implica por ejemplo suponer que los componentes de la aleación contribuyen en igual forma al potencial periódico o sea que la curva $\mathcal{N}(E)$ es sólo función de la estructura cristalina.

3. APLICACIONES

3.1. Estructuras cristalinas metálicas

Las estructuras cristalinas más frecuentes en metales son la cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.), cúbica centrada en las caras (f.c.c.) y hexagonal compacta (h.c.p.). En forma diagramática se presentan estas estructuras como un apilamiento de esferas rígidas, representando éstas los iones sumergidos en el gas de electrones de valencia. En algunos metales como cobre, plata u oro esta representación se aproxima a la realidad en el sentido que las nubes electrónicas de los iones correspondientes se superponen cuando los átomos se encuentran en el cristal sólido. Esta superposición produce fuerzas repulsivas intensas y por lo tanto los cristales pueden considerarse como iones rígidos mantenidos en estado sólido por los electrones de valencia. Sin embargo esta representación es incorrecta en el caso de los metales alcalinos (calcio, f.c.c.) pues en estos metales los iones son muy pequeños comparados con las distancias entre átomos.

El número de primeros vecinos de un átomo de la estructura se llama número de coordinación de la misma. Este es 12 en una red f.c.c. y 8 en la b.c.c. La estructura más completa corresponde a la f.c.c.

En los metales alcalinos se puede emplear la teoría del electrón libre. Si queremos calcular la energía del cristal podemos considerar dos términos como principales : la interacción electrostática atractiva entre los iones y los electrones libres y la energía cinética del gas de electrones que aumenta al contraerse el retículo y es responsable de las fuerzas repulsivas. El primero tiene la forma de un potencial coulombiano (o sea A/r). Para hallar la contribución del segundo término debemos considerar la energía cinética media por electrón debida a la distribución de Fermi (energía media Fermi). Esta resulta proporcional a la energía de Fermi. De (37) se ve que esta es proporcional a su vez a $(\frac{N}{V})^{2/3}$ es decir de la forma B/r^2

Por lo tanto la energía del cristal resulta :

$$U = B r^{-2} - A r^{-1} \quad (44)$$

que da una curva de la forma de la presentada en la figura 22.

La condición de equilibrio a una distancia (r_0) igual a la separación entre primeros vecinos resulta en :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = -2B/r_0^3 + A/r_0^2 = 0 \quad (45)$$

Por lo tanto :

$$A = 2B/r_0 \quad (46)$$

Si se comprime un sólido variando la distancia entre primeros vecinos en un dr habrá una variación de la energía del mismo; desarrollando en serie de Taylos :

$$dU = U(r_0 + dr) - U(r_0) = \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} dr + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} dr^2 + \dots \quad (47)$$

De (45)

$$dU \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} (dr)^2 \quad (48)$$

La fuerza para comprimir el cristal estará dada por

$$F = \frac{dU}{dr} \approx \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} dr \quad (49)$$

Si las deformaciones son pequeñas se cumple la ley de Hooke, siendo $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$ la constante elástica.

Utilizando una energía de la forma (44) y (46) resulta :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = B/r_0^4 \quad (50)$$

Los metales como el cobre, plata y oro que tienen las capas d llenas y sus iones son mayores que las distancias interatómicas dijimos podían considerarse como esferas rígidas o sea $\partial^2 U / \partial r^2$ es grande a la distancia de equilibrio. En el caso de esferas totalmente rígidas $\partial^2 U / \partial r^2$ es infinito a la distancia de equilibrio por lo tanto también lo es la constante elástica.

Evidentemente la aproximación realizada en esta sección para la energía del cristal es muy grosera. No sólo habrá que considerar otros términos de corrección al potencial empleado sino también el hecho que la energía de un cristal real no puede representarse únicamente como un potencial de interacción entre pares de átomos sino que, para obtener el equilibrio, hay que sumar un término dependiente del volumen por átomo.

3.2. Conductibilidad eléctrica

Una de las características distintivas de un metal es su alta conductibilidad. La resistencia eléctrica del cuarzo es del orden de 10^{20} veces la de cualquier metal, mientras que diferentes metales entre sí tienen resistencias que coinciden en el orden de magnitud. La explicación de este fenómeno puede realizarse recurriendo a los conceptos desarrollados en el capítulo 2. En ausencia de un campo externo los estados ocupados se distribuyen simétricamente alrededor del origen del espacio k_2 ; o sea a cada electrón que se mueve con una cierta velocidad en el sentido $\underline{x}$ corresponde otro con idéntica velocidad en el sentido $-\underline{x}$. Cuando se aplica un campo externo hay una aceleración de los electrones en el sentido de éste y la totalidad de la curva de distribución se desplaza (figura 23 b), hay un número de electrones con una velocidad en el sentido del campo sin existir otros con igual velocidad en sentido opuesto. Es evidente que sólo aquellos electrones que se hallan en la capa superficial de la distribución se ven afectados por el campo externo. En caso que la densidad electrónica sea tal que sólo la primera zona de Brillouin se halle totalmente llena y que exista una diferencia entre la energía de los estados que poseen el mayor valor en la primera zona y el menor de la segunda (figura 23 a); no hay posibilidad que, al aplicar un campo externo, los electrones pasen del estado de energía en que se encuentran a uno superior si no adquieren una energía igual a esta diferencia, que debe ser suministrada por el campo externo. De allí la diferencia entre un aislador y un conductor, el primero cumple con las condiciones esquematizadas en la figura 23 a y el segundo en la 23 b. La energía necesaria para que un aislador conduzca debe suministrarse con altos potenciales (potencial de ruptura) externos.

Previamente al desarrollo de la teoría zonal se pensaba que la diferencia entre aisladores y conductores estaba dada por la unión entre el electrón y el ión correspondiente. Esto explicaría diferenciar dentro del mismo orden de magnitud pero nunca del orden de las observadas.

Debe entenderse que debido a la indistinguibilidad de los electrones en un aislador los electrones de valencia están libres de moverse entre estados diferentes pero dentro de una zona de Brillouin que se halla totalmente llena, con un campo eléctrico externo no podemos poblar un estado de energía superior a los que se hallan ya poblados en ausencia del campo si no alcanzamos el potencial de ruptura.

Además de conductores y aisladores existen un tercer tipo de sólidos cristalinos : los semiconductores. Cuando la diferencia de energía entre la primera zona totalmente ocupada y la segunda es pequeña (figura 24 a), como es el caso del germanio y el grafito, la agitación térmica puede hacer electrones que se hallan en la primera zona pasar a la segunda donde van a conducir como electrones libres con todos los estados de ésta a su disposición.

Sin embargo el caso más común de semiconductores se debe a la presencia de impurezas que poseen estados de energía comprendidos entre la primera y la segunda zona del material.

Se produce entonces uno de dos procesos al aumentar la temperatura : el electrón que se halla en los niveles de impureza salta a los estados de menor energía de la segunda zona y puede actuar como un electrón libre en ésta (semiconductor n); o hay un salto entre electrones de la primera zona y los niveles de impureza produciéndose la conducción eléctrica gracias a los estados libres en la primera zona (semiconductor p).

En el caso de un metal la teoría de zonas permite explicar porque la conductividad no se incrementa con el número de electrones de valencia. Vemos en la figura 25 las funciones densidad de un metal mono, bi y trivalente. Como realmente contribuyen a la conductividad sólo aquellos electrones que se hallan en los estados superiores de energía, el hecho que en un metal trivalente los dos primeros electrones de valencia hayan ocupado toda la primera zona no influye.

El aumento de la resistencia de un metal con la temperatura puede explicarse por el hecho que al aumentar ésta la amplitud de las vibraciones atómicas también lo hace y la periodicidad de la red disminuye. Hay por lo tanto un proceso de interferencia entre la función de onda del electrón y la del ión vibrando, siendo el primero desviado hacia un estado diferente. En este caso se aleja del comportamiento del electrón libre y disminuye la conducción. Un proceso similar ocurre al introducir defectos en la red variando la periodicidad. La resistencia de un metal a altas temperaturas se debe casi totalmente a las vibraciones térmicas, en cambio a bajas temperaturas predomina el efecto de los defectos cristalinos, esto explica la utilización de mediciones de resistividad a bajas temperaturas para estudiar estos.

3.3. Reglas de Hume Rothery y densidad de estados

La estabilidad de una dada estructura en una aleación debe estar dada por la diferencia entre la energía de ésta y otras posibles. En la tabla 4 se muestra que existe una relación directa entre la estructura estable de la aleación y la densidad electrónica.

Tabla 4

Estructura	b.c.c.	" brass"	h.c.p.
Aleación	Ag Zn	Ag ₅ Zn ₈	Ag Zn ₃
	Cu ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	-
	Cu ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Sn
<u>Electrones</u>			
átomo	$\frac{3}{2} = 1.5$	$\frac{21}{13} = 1.615$	$\frac{7}{4} = 1.75$

La explicación de esta relación se halla estudiando la vinculación entre la forma de la zona de Brillouin correspondiente a cada estructura y la energía de Fermi. Cuando la superficie de Fermi es tal que coincide con un área extensa de la superficie de la primera zona de Brillouin en la curva de densidad electrónica vamos a tener un máximo. Se puede entonces aplicar para explicar la relación entre estructura y densidad electrónica la aproximación discutida en la sección 2.4. En los casos concretos la complejidad del problema es mucho mayor debido a la distorsión que sufren las superficies de Fermi cerca del límite de la zona de Brillouin.

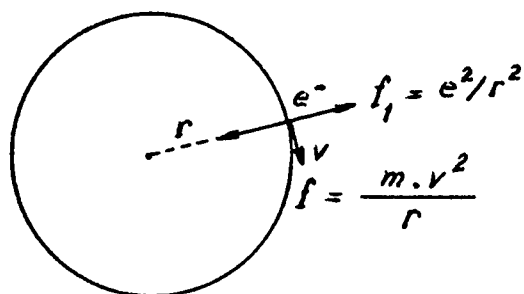


Fig. 1 Atomo elemental de hidrógeno

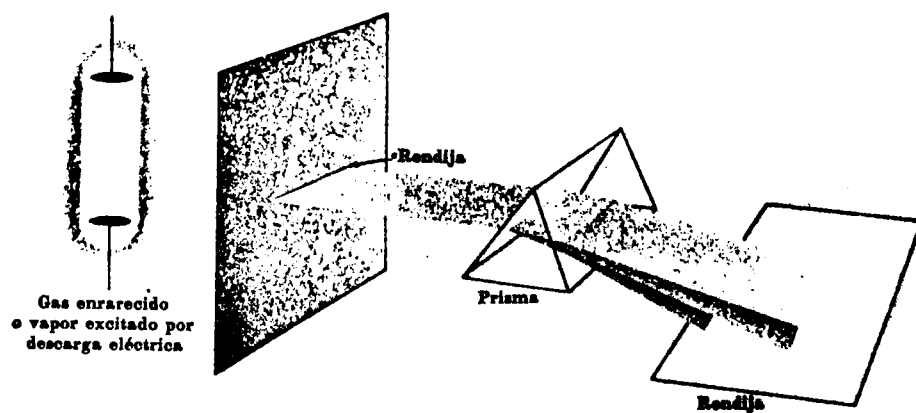


Fig. 2 a. Espectrómetro idealizado

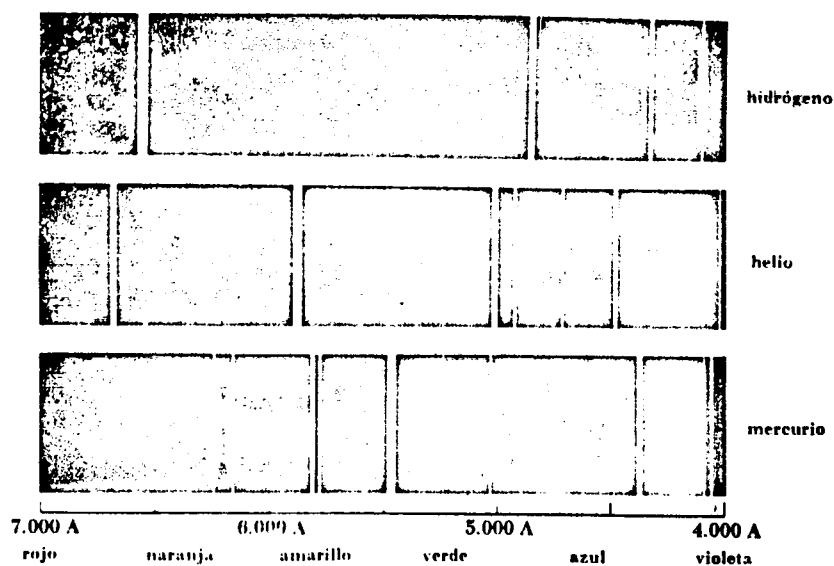


Fig. 2 b. Aspectos de la emisión del hidrógeno, el helio y el mercurio

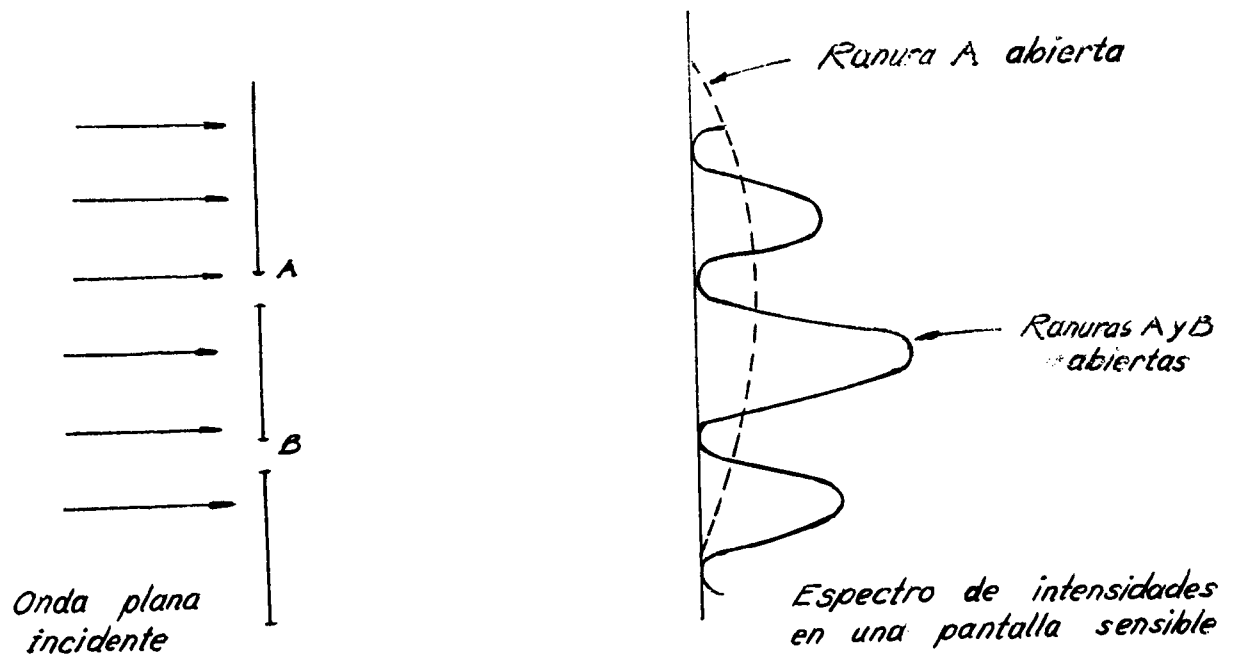


Fig. 3 Difracción de una onda plana

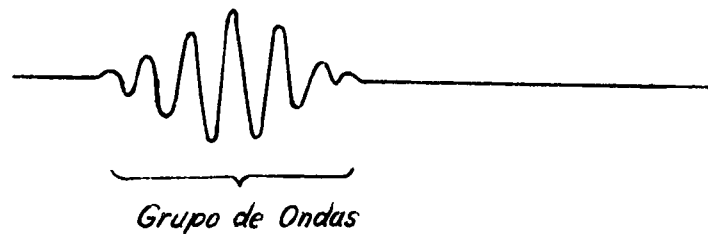


Fig. 4 a Grupo de ondas (Beiser)

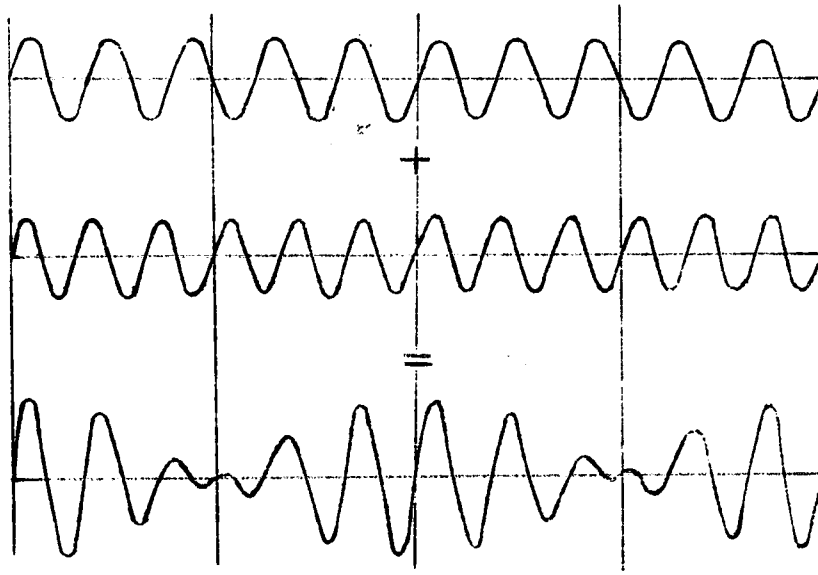


Fig. 4 b Pulsaciones (Beiser)

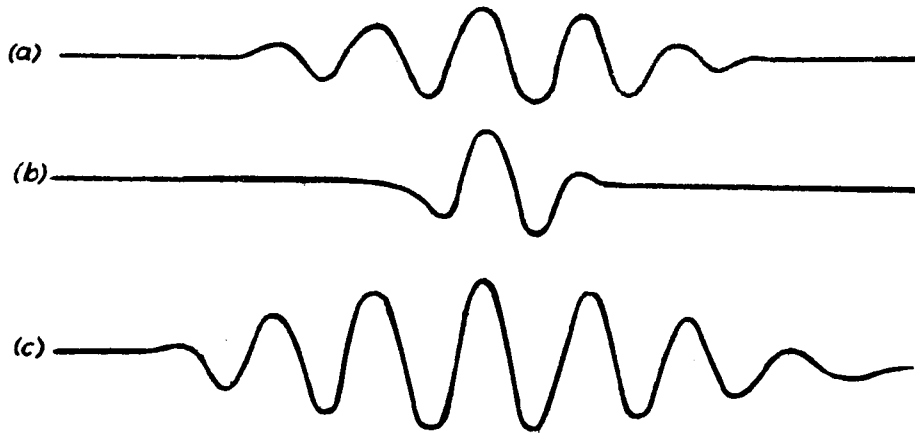


Fig. 5 La posición de un grupo de ondas estrecho puede determinarse en un instante determinado, pero no así su longitud de onda; la longitud de onda de un grupo amplio puede ser determinada también, pero no su posición (Beiser).

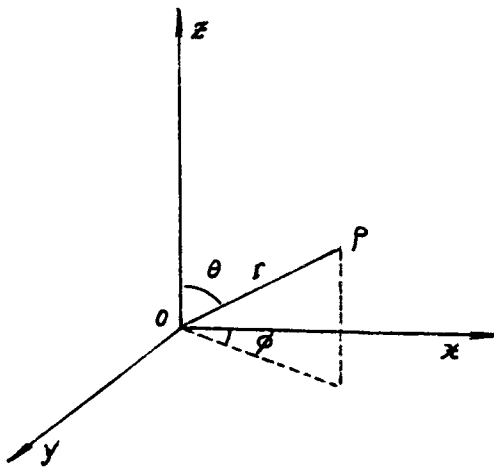


Fig. 6 Coordenadas esféricas.
La posición de P que en coordenadas rectangulares está en (x, y, z) puede ser descripta por la longitud OP (r), el ángulo θ y el ángulo ϕ .

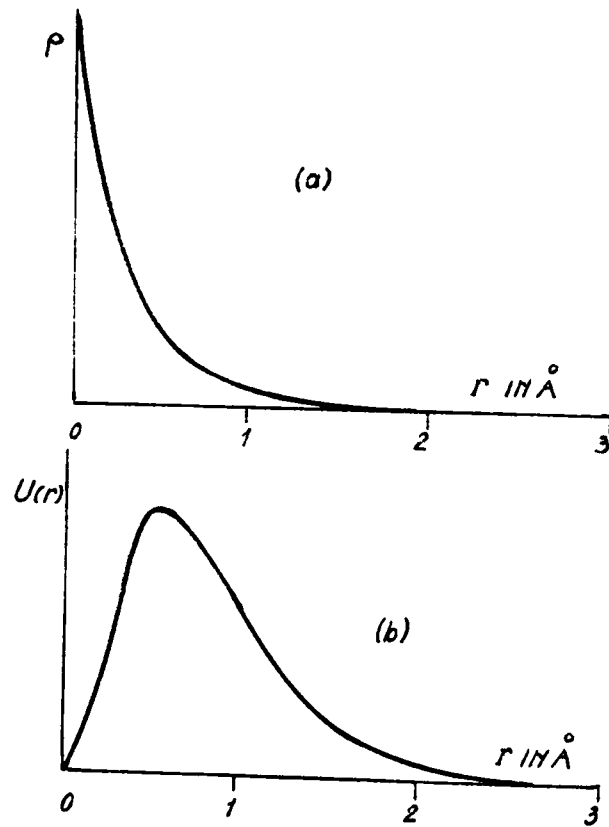


Fig. 7 Distribución electrónica para el estado fundamental del átomo de hidrógeno (Hume Rothery).

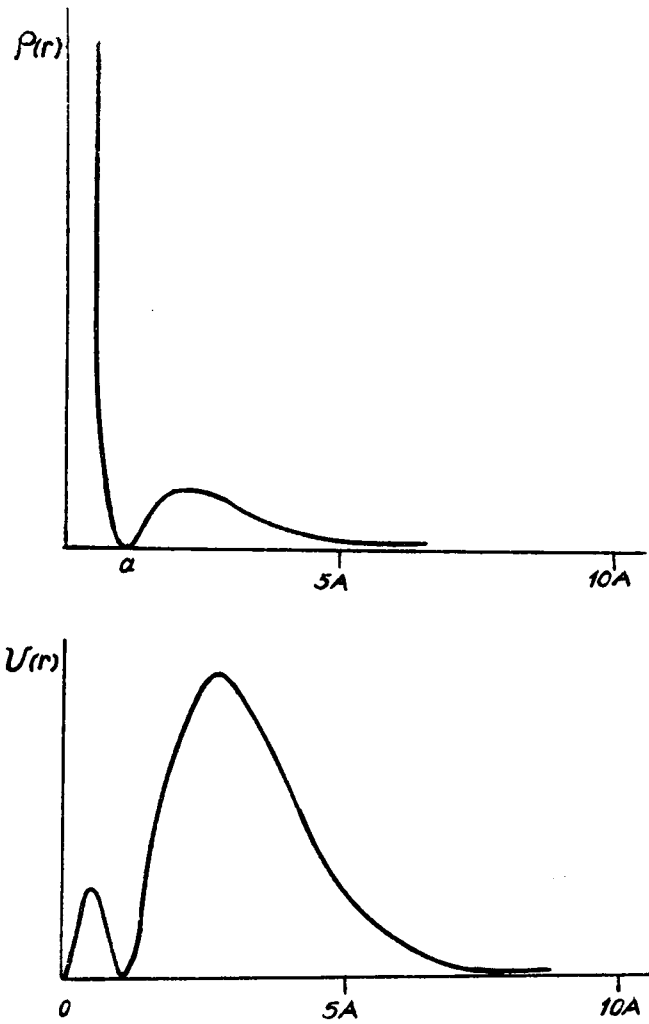


Fig. 8 Distribución electrónica para el estado $2s$ del átomo de hidrógeno (Hume Rothery)

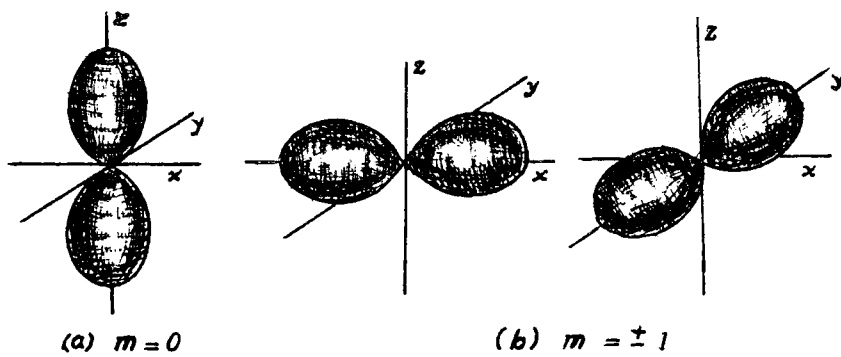


Fig. 9 Diagrama polar tridimensional de los tres estados $2p$ del átomo de hidrógeno (Hume Rothery)

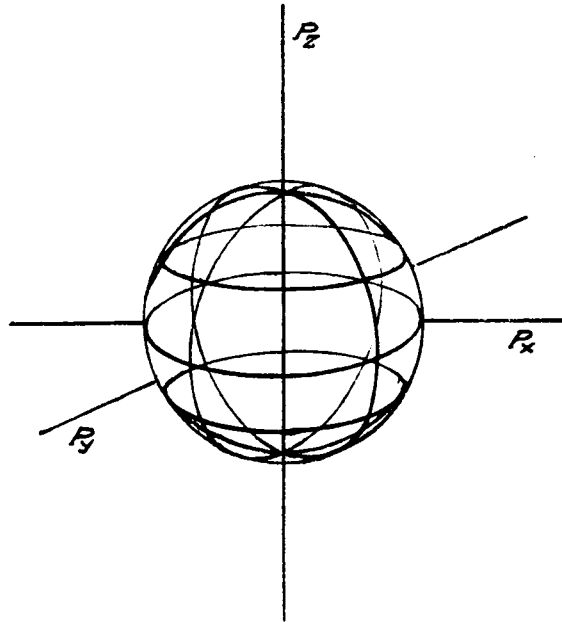


Fig.10 Superficie de Fermi del electrón libre

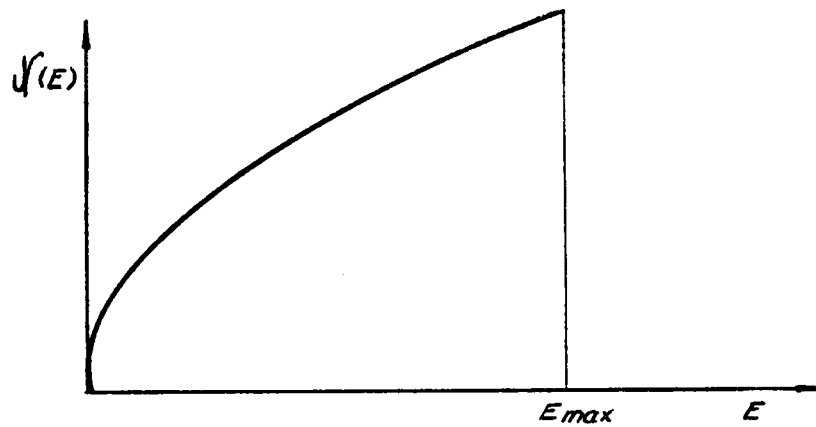


Fig.11 Curva de densidad de estados electrónicos para el electrón libre

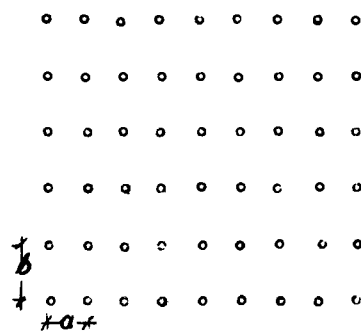


Fig.12 Cristal bidimensional

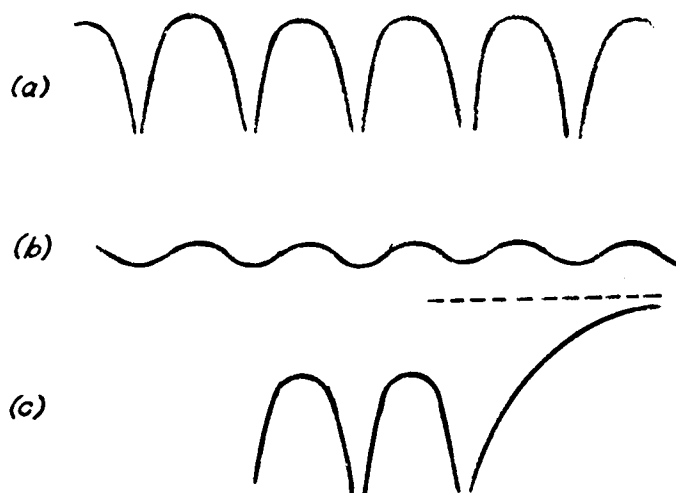


Fig. 13 Potencial periódico (Hume Rothery)

- a) Variación a lo largo de una línea a través del centro de los átomos del cristal.
- b) Variación a lo largo de una línea paralela a la anterior que no pasa por los átomos.
- c) Variación en la superficie del metal.

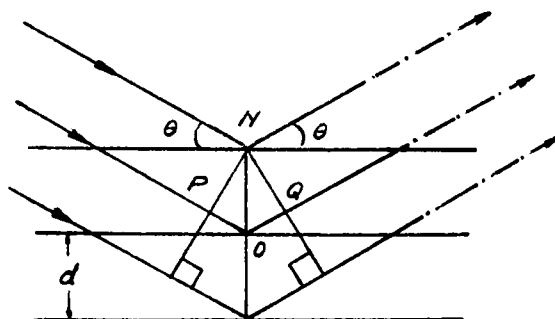


Fig. 14 Difracción de un haz de rayos X (Cottrell).

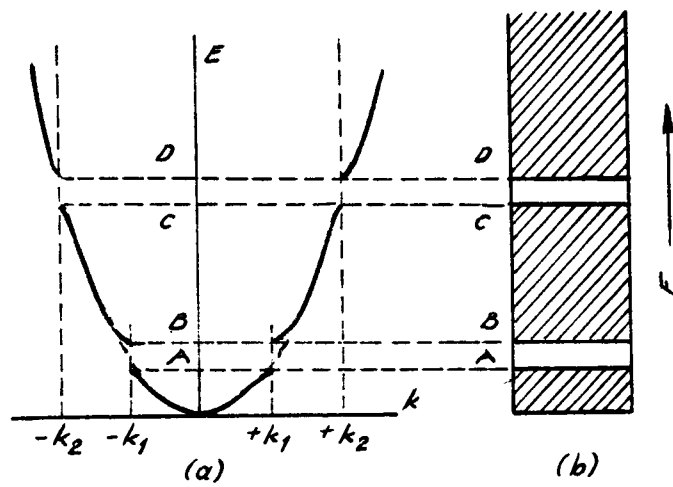


Fig. 15 (a) Relación entre E y k para los electrones que se mueven en una dirección determinada a través de un cristal y (b) bandas de energía en aquella dirección (Cottrell).

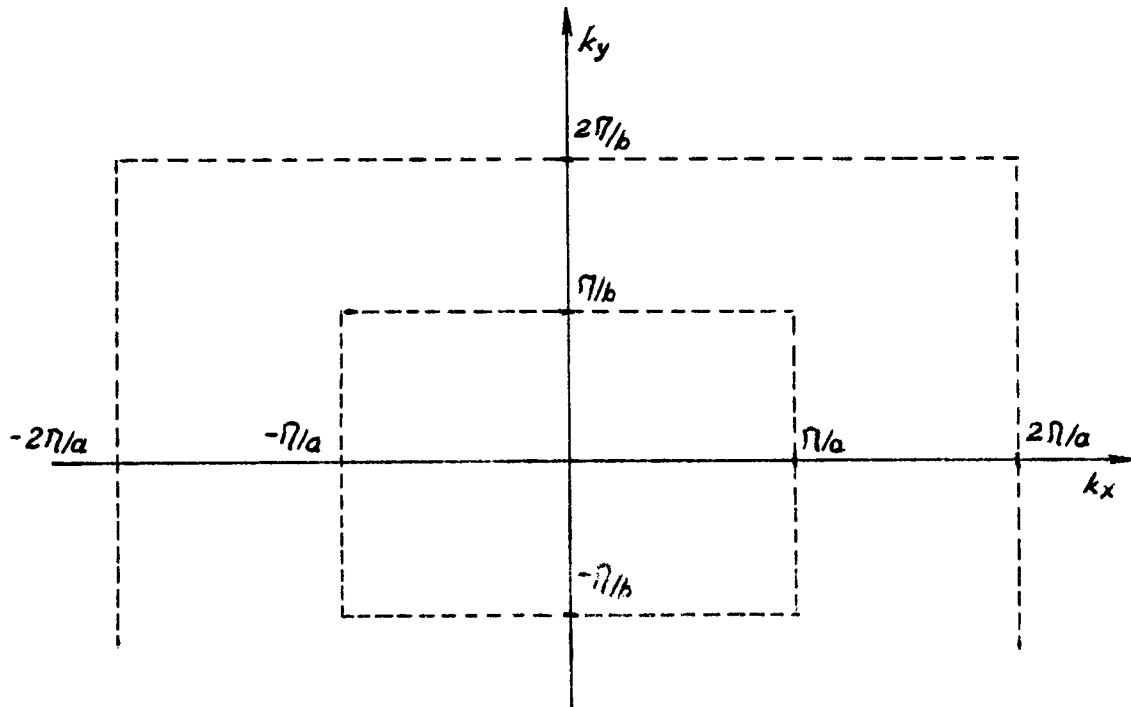


Fig. 16

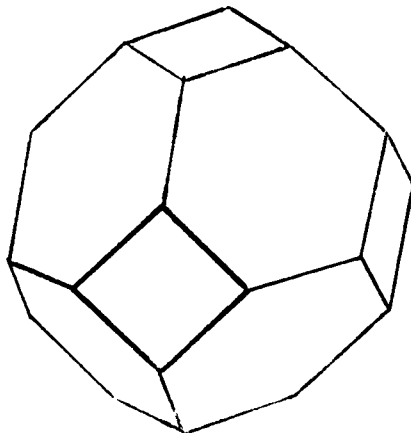


Fig. 17 La primera zona de Brillouin de la estructura cúbica centrada en las caras (Hume Rothery)

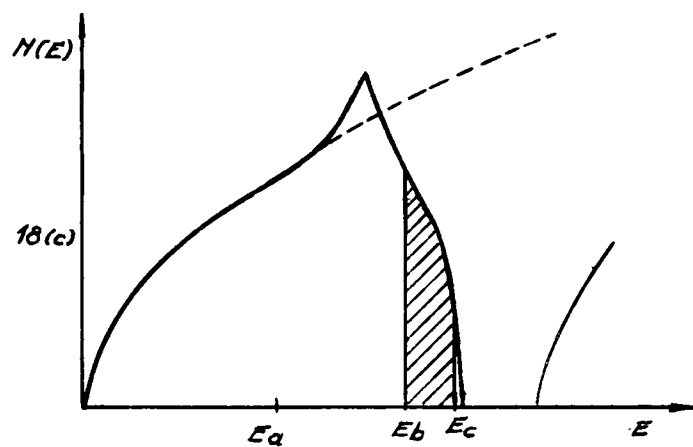
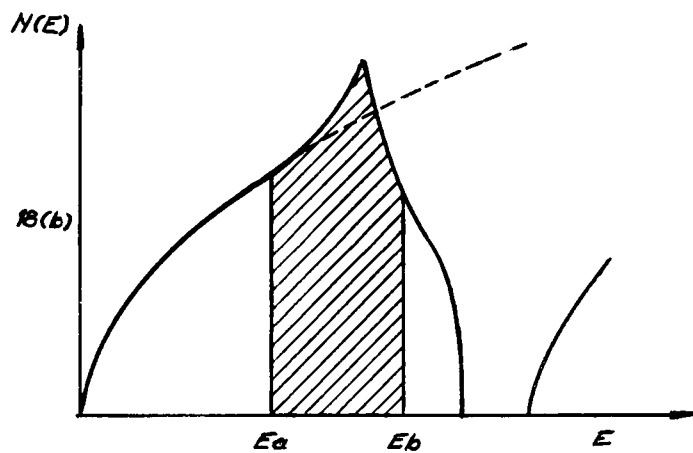
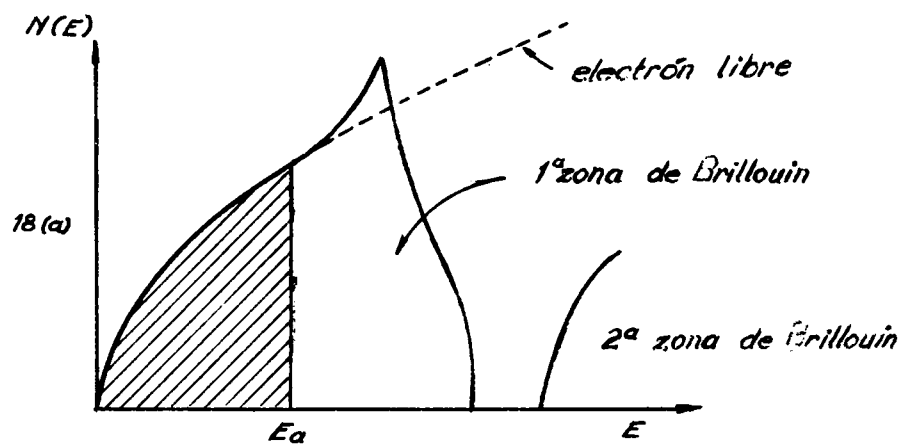


Fig. 18 Curvas de densidad de estados electróni

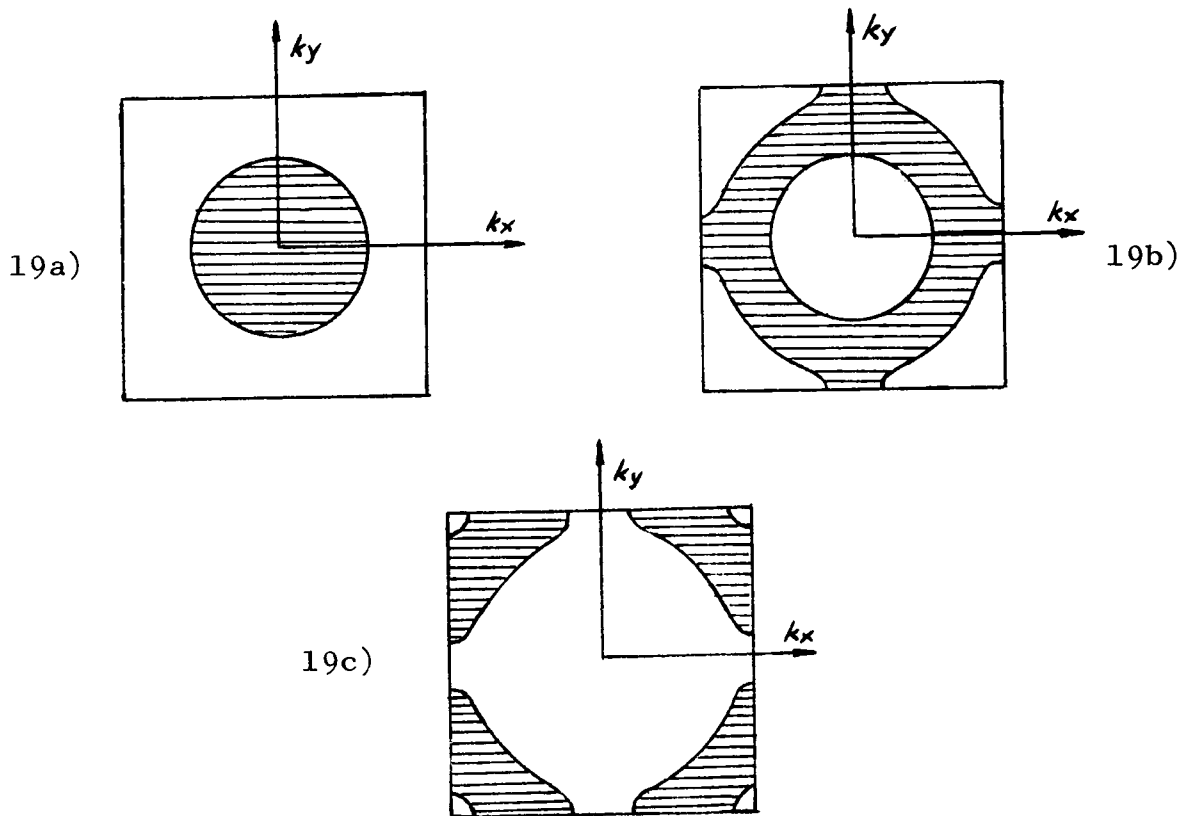


Fig. 19 Variación de la superficie de Fermi a medida que se incrementa la densidad electrónica en la 1ª zona de Brillouin

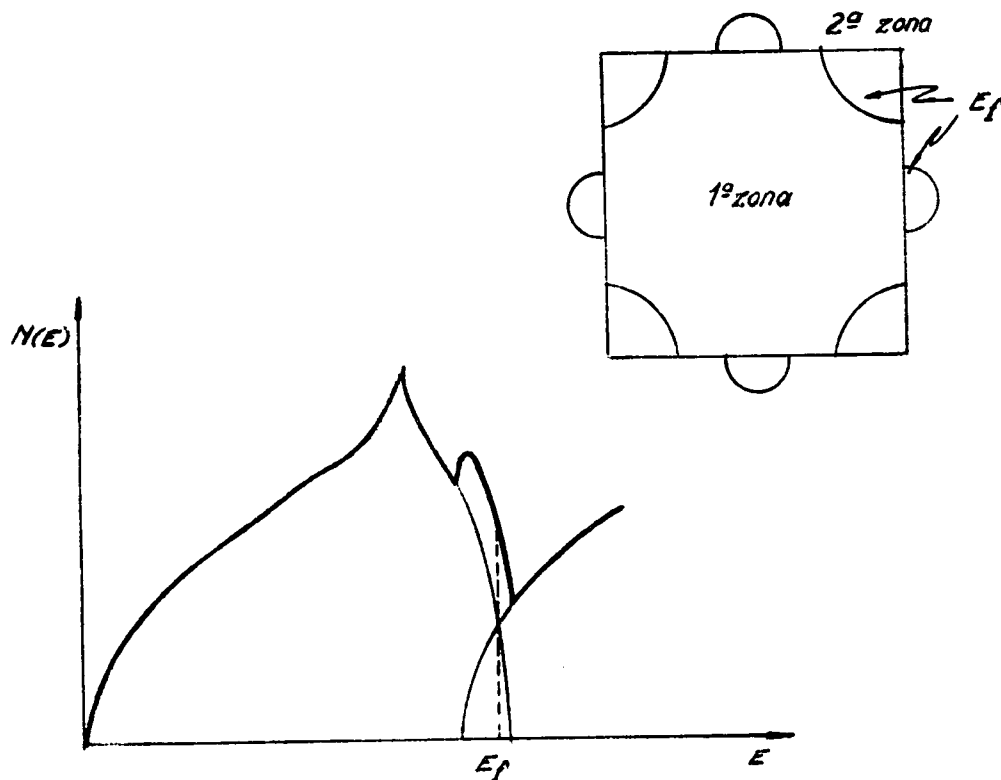


Fig. 20 Superficie equienergética y curva de densidad electrónica en el caso de superposición entre la 1ª y 2ª zona de Brillouin

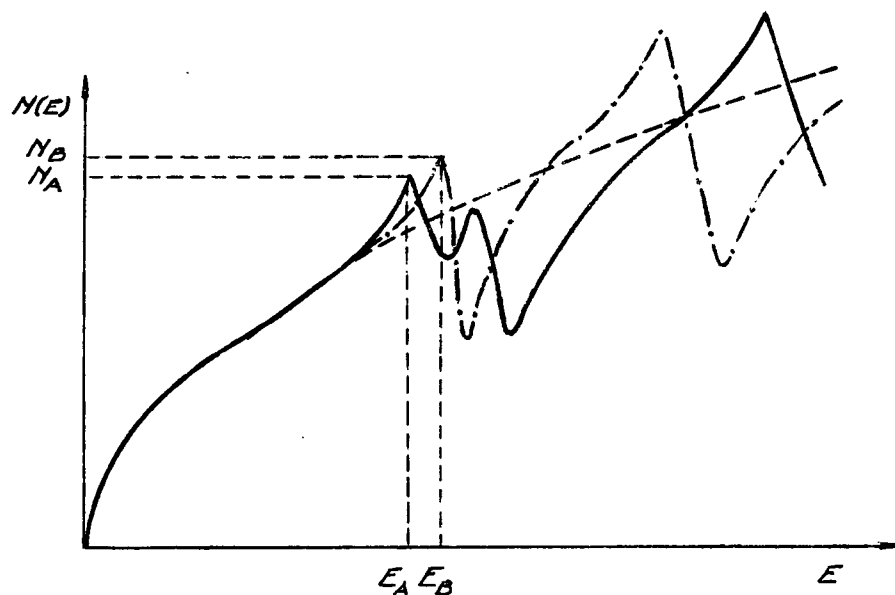


Fig. 21 Estabilidad de diferentes estructuras

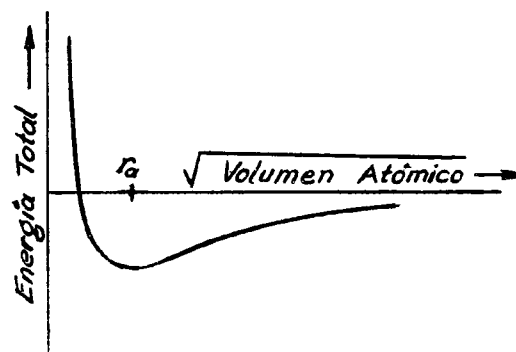


Fig. 22 Energía total de un cristal metálico en función del espaciado reticular (Cottrell)

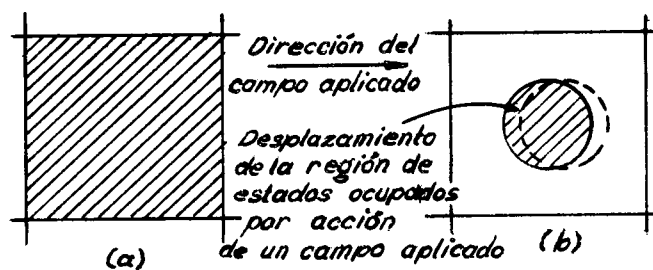


Fig. 23 (Cottrell)

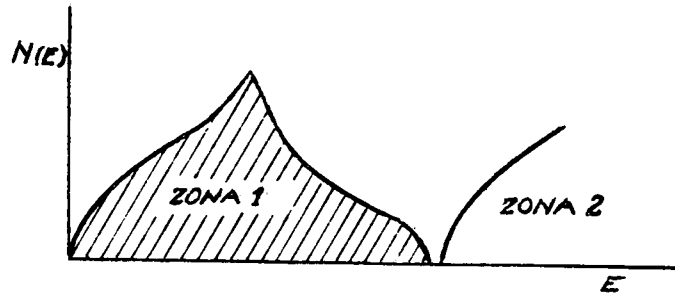


Fig. 24 a) Semiconductor intrínseco (Hume Rothery)

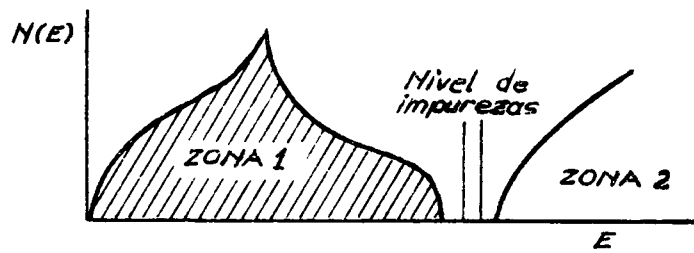


Fig. 24 b) Semiconductor debido a impurezas (Hume Rothery)

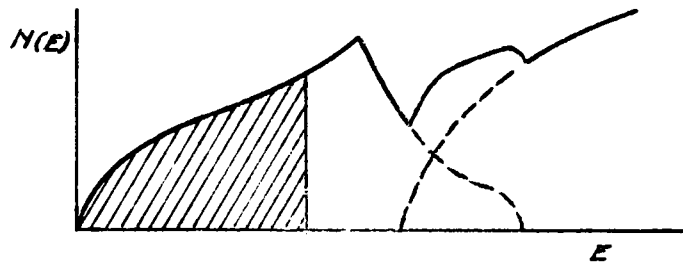


Fig. 25 a) Metal monovalente (Hume Rothery)

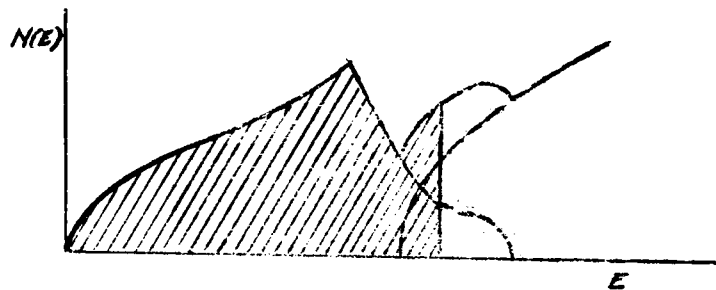


Fig. 25 b) Metal bivalente (Hume Rothery)

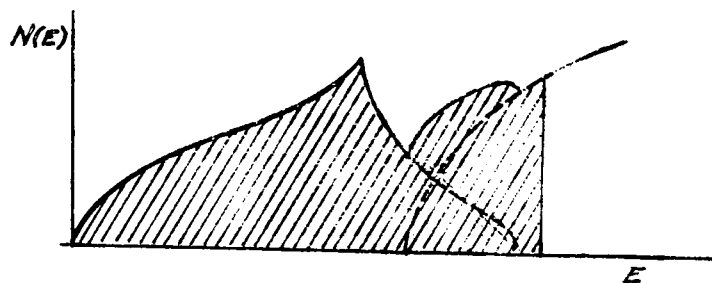


Fig. 25 c) Metal trivalente (Hume Rothery)

BIBLIOGRAFIA

- A.BEISER "Conceptos de Física Moderna"
Mc Graw Hill-New York-Toronto-London (1965)
- A.COTTRELL "Metalurgia Física"
Editorial Reverté S.A.-Barcelona-Buenos Aires-México (1962)
- A.FUNES "Metalurgia Física"
Cuarto Curso Panamericano de Metalurgia-Depto.
de Metalurgia-C.N.E.A.-Buenos Aires-Argentina
(1968)
- W.HUME-ROTHERY "Electrons, atoms, metals and alloys"
Dover Publications Inc.-New York (1963)
- J.M.ZIMAN "Principles of the theory of solids"
Cambridge at the University Press (1965)

