

0. LA TEORÍA CLÁSICA DEL GAS DE ELECTRONES LIBRES: EL MODELO DE DRUDE.

Resumen:

Los metales tienen propiedades especiales que otros sólidos no poseen como el cuarzo, la sal, etc. Son conductores excelentes del calor y de la electricidad y son dúctiles y maleables. El primer modelo que se introdujo para estudiar los metales fue el modelo de Drude a principios del siglo XX. A pesar de la sencillez del modelo, es sorprendente aún en nuestros días la gran utilidad que posee para tener estimaciones burdas pero, en muchos casos, cualitativamente e incluso cualitativamente correctas de las propiedades de metales. Sólo más adelante con el advenimiento de la teoría cuántica se pudo resolver muchos de los problemas no resueltos por el modelo de Drude.

En este capítulo estudiaremos las propiedades del modelo de Drude, que supone el modelo más simple para estudiar las propiedades de conducción eléctrica de un metal. Es importante para realizar estimaciones sencillas y tratar de mejorar el modelo a partir de las desviaciones encontradas al comparar con datos experimentales. El modelo de Drude trata el gas de electrones como un gas de partículas clásico y, por lo tanto, sigue las leyes de la estadística clásica. Estudiaremos la conducción eléctrica, el efecto Hall, la magneto-resistencia y la conductividad térmica. El modelo de Drude se basa en una serie de hipótesis a saber: (i) se desprecia la interacción electrón-electrón y la interacción electrón-ión, a pesar de que las densidades del gas son muy grandes (típicamente los electrones ocupan de forma efectiva el volumen correspondiente a una esfera de radio $r_s \sim (2-3)a_0$, donde a_0 es el radio de Bohr). (ii) Las colisiones en el modelo de Drude se deben a eventos instantáneos que cambian de forma abrupta la velocidad del electrón debido a colisiones con los cores iónicos. (iii) Las colisiones se producen con una probabilidad por unidad de tiempo medida por $1/\tau$, donde τ es el tiempo de relajación del sistema o tiempo que pasa un electrón sin sufrir colisiones. (iv) El equilibrio térmico de los electrones se produce a través de las colisiones. Estas hipótesis hacen que el modelo de Drude tenga una validez limitada. Da predicciones erróneas comparadas con valores experimentales tales como que el poder termoeléctrico y el calor específico son 100 veces más grandes que los valores experimentales. La ley de Wiedemann-Franz se satisface en el modelo de Drude y los valores obtenidos están de acuerdo con los valores experimentales por una cancelación de errores accidental. El

coeficiente Hall es siempre de signo negativo debido a que los portadores de carga en el modelo de Drude son electrones, mientras que experimentalmente se observan valores positivos del coeficiente Hall. Una de las predicciones importantes que concuerda con las observaciones es la existencia de plasmones, es decir, oscilaciones colectivas del gas de electrones como un todo, tal y como se observa experimentalmente en los metales. Los valores de la frecuencia de plasma en los metales, ω_p , están en buen acuerdo con las observaciones en metales alcalinos, pero no en otros. Algunas de las deficiencias del modelo de Drude se pueden atribuir al hecho de que desprecia efectos cuánticos como veremos en el capítulo siguiente. Otras deficiencias son inherentes al hecho de que desprecia la presencia del potencial periódico creado por la red y sus efectos en la dinámica de los electrones.

Tema 0.1 Hipótesis básicas del modelo de Drude. Tiempo de relajación y conductividad eléctrica

Hipótesis básicas del modelo de Drude

El modelo de Drude desarrollado en 1900 por P. Drude permite analizar de forma práctica y sencilla propiedades fundamentales de los metales convencionales. A partir de desviaciones de las predicciones del modelo de Drude de los resultados experimentales, es posible introducir mejoras en el modelo añadiendo los ingredientes que le faltan. Es, por lo tanto, esencial entender el modelo de Drude como paso fundamental para desarrollar modelos más complejos de sistemas complicados.

Las aproximaciones básicas asumidas en el modelo de Drude son:

A. Teoría cinética de los gases: Se supone que los electrones en el metal se comportan como en un gas clásico de electrones.

B. Neutralidad de carga del sistema: existen dos tipos de partículas para conservar la neutralidad de carga del sistema. Los núcleos de los átomos tienen carga $eZa > 0$, donde Za es la carga del núcleo atómico. Los electrones alrededor del núcleo tienen carga $-eZa < 0$. De los Za electrones hay Z electrones que son móviles o electrones de valencia. Los $Za - Z$ restantes son los electrones de core localizados que no juegan ningún papel en reacciones químicas ya que se encuentran atraídos fuertemente por los núcleos atómicos. Los electrones deslocalizados son los que en los metales juegan un papel

fundamental en la conducción y el transporte por lo que se les denomina electrones de conducción o de valencia.

La densidad electrónica de los electrones de valencia de elementos metálicos viene dada por: $n=N/V$ (número de electrones de valencia/cm³), donde:

$$n = ZN_A \rho_m / A,$$

con A =masa atómica del elemento [grs], N_A =número de Avogrado= $6.0219 \cdot 10^{23}$ [átomos/mol], y ρ_m =densidad de masa [grs/cm³]. Utilizando valores de Cs($Z=1$) y Be($Z=2$) los valores varían entre $n=(0.9-24.7) \cdot 10^{22}$ [electrones/cm³], respectivamente. Es más conveniente expresar la densidad electrónica en función, r_s , radio de la esfera que ocupa un electrón: $V/N=1/n=4\pi r_s^3/3$, de forma que:

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}},$$

$r_s/a_0=(2-3)$ (Sn, Pb, Cd, Zn)

$r_s/a_0=(3-6)$ (metales alcalinos, Na, K, Rb,..)

$r_s/a_0=10$ (algunos metales)

Las densidades típicas son del orden de 1000 veces las de un gas clásico y por lo tanto pueden existir fuertes interacciones electrón-electrón o electrón-ión que se desprecian en el modelo de Drude.

Las hipótesis básicas del modelo de Drude son:

1. Se desprecian la interacción electrón-electrón y electrón-ión entre las colisiones de los electrones. A consecuencia de esto el electrón se mueve uniformemente en línea recta atendiendo a la 1ª ley de Newton tras el choque si no hay campos externos aplicados. En presencia de campos externos se mueven de acuerdo con la 2ª Ley de Newton.

Atención: Despreciar los efectos de interacción de ión-electrón puede dar lugar a un comportamiento cualitativamente diferente del encontrado en algunos metales.

2. Las colisiones en el modelo de Drude son eventos instantáneos que cambian de forma abrupta la velocidad de un electrón. Se atribuyen a colisiones con los “cores” iónicos.

La interacción electrón-electrón es en realidad la menos importante (excepto en algunos casos).

3. Las colisiones se producen con una probabilidad por unidad de tiempo, $1/\tau$, donde τ =tiempo de relajación/colisión del sistema. Es el tiempo, τ , es el tiempo del electrón entre colisión y colisión y no depende de r y v .

4. El equilibrio térmico de los electrones se produce únicamente a través de colisiones. Después de una colisión el electrón sale con una velocidad con dirección aleatorio y velocidad relacionada con la temperatura a la que se encuentra el sistema en el lugar de la colisión (A temperatura más alta los electrones salen con velocidades mayores).

Conductividad eléctrica DC de un metal

En esta sección estudiaremos la conductividad eléctrica de un metal usando el modelo de Drude. A partir de la ley de Ohm tenemos que:

$$V = IR ,$$

donde V es el potencial, I la intensidad de la corriente y R la resistencia.

La resistencia R depende de las dimensiones del sistema, independientemente del tamaño de la intensidad, I , o del valor del potencial V . El modelo Drude reproduce esta dependencia y estima el valor absoluto de esta resistencia.

Para eliminar esta dependencia de R con la forma y tamaño del conductor se introduce una cantidad que depende de una cantidad que es característica única del metal que compone el material. Es conveniente, por lo tanto, usar la resistividad que se define como:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j},$$

donde ρ es independiente de la forma del hilo conductor, \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado y \mathbf{j} es la densidad de corriente. \mathbf{j} es un vector paralelo al flujo de la carga, cuya magnitud es la cantidad de carga que atraviesa por unidad de tiempo una unidad de área perpendicular al flujo. Si el medio es isotrópico, \mathbf{E} y \mathbf{j} son paralelos, y ρ es una constante de proporcionalidad. En general, para un medio cualquiera ρ es un tensor. Si tenemos un conductor unidimensional cilíndrico de longitud L , la densidad de corriente es: $\mathbf{j}=\mathbf{I}/A$, donde A es el área de la sección transversal del cilindro. El campo eléctrico: $E=V/L$, donde V es la caída de potencial a lo largo del hilo conductor. Tenemos, por lo tanto, que: $V/L=\rho I/A$, o lo que es lo mismo: $R=V/I=\rho L/A$, que nos relaciona la resistencia con la resistividad.

Pasemos ahora a deducir la expresión que nos relaciona la densidad de corriente con el campo aplicado a partir del modelo de Drude. Si tenemos n electrones por unidad de volumen moviéndose con una velocidad dada, \mathbf{v} , entonces la densidad de corriente, \mathbf{j} , será paralela a la velocidad. En un tiempo, dt , el número de electrones que cruzan el área A perpendicular al flujo de electrones será: $n(\mathbf{v}dt)A$. Dado que la carga del electrón es $-|e|$, la carga total que atraviesa A en el intervalo de tiempo dt es $-n|e|(\mathbf{v}dt)A$. De forma que la densidad de corriente electrónica queda:

$$\mathbf{j} = -n |e| \mathbf{v}.$$

Los electrones dentro del metal si no existe ningún campo externo se mueven aleatoriamente en todas las direcciones de forma que el valor medio de la velocidad: $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$. En presencia de un campo eléctrico, podemos obtener el valor medio de la velocidad usando las ecuaciones de la dinámica de Newton.

Dado que la fuerza debida a un campo eléctrico: $\mathbf{F}=-|e|\mathbf{E}$, y la aceleración: $\mathbf{a}=-|e|\mathbf{E}/m$, encontramos que la velocidad es:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{-|e|\mathbf{E}}{m} \langle t \rangle = -\frac{|e|\mathbf{E}}{m} \tau, \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E},$$

donde τ es el tiempo de relajación de los electrones.

La corriente queda, en términos de la conductividad, $\sigma=1/\rho$:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}; \sigma = \frac{ne^2}{m} \tau.$$

Cabe resaltar que todo lo que ignoramos sobre los procesos de dispersión microscópicos que ocurren entre los electrones del metal se encuentra en el tiempo de relajación, τ .

A pesar de nuestra ignorancia sobre los procesos de dispersión podemos, a partir de las conductividades medidas experimentalmente en los metales, podemos estimar el tiempo de relajación.

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

La resistividad a temperatura ambiente en los metales es aproximadamente, $\rho(T=300 \text{ K}) = 1 \mu\Omega\text{cm}$. En función del radio de la esfera, r_s , tenemos que:

$$\tau = \frac{0.22}{\rho(\mu\Omega\text{cm})} \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 10^{-14} \text{ seg}$$

para valores típicos de r_s , obtenemos: $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ seg.

Es más ilustrativo estimar el camino libre medio, l , recorrido por los electrones entre colisiones. Este viene dado por: $l = v\tau$, donde v es la velocidad media.

Esta se puede estimar a partir del teorema de la equipartición de la energía, por el cual la energía cinética media de un gas es proporcional a la temperatura: $mv^2/2=3kT/2$, de forma que la velocidad media es:

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

sustituyendo, $kT=0.0235 \text{ eV}=2.35 \cdot 10^{-14} \text{ ergs}$, $m=9.1 \cdot 10^{-29} \text{ grs}$ obtenemos $v=2.8 \cdot 10^7 \text{ cm/seg}$. El camino libre medio estimado a partir de esta velocidad y los tiempo de relajación experimentales es, entonces: $l \sim 10^7 (10^{-14} - 10^{-15}) \text{ seg} \sim (10^{-8} - 10^{-7}) \text{ cm} = (1-10) \text{ \AA}$.

Por lo tanto, encontramos que el camino libre medio es comparable al parámetro de red del metal:

$$l \approx a .$$

Esto es precisamente lo que Drude intuyó ya que pensaba que las colisiones se debían a los núcleos atómicos del cristal. A pesar de esto, el modelo clásico de Drude presenta una serie de problemas:

- La velocidad, v , de los electrones es un orden de magnitud más pequeña que la velocidad obtenida con modelos del gas de electrones cuánticos
- La velocidad en el modelo de Drude no depende de la temperatura en un tratamiento cuántico.
- τ es un orden de magnitud más grande a T baja que a T=300 K, obtenido a partir de datos experimentales de la resistividad a $T \rightarrow 0$ dentro del modelo de Drude.

De forma que tenemos que, usando valores de v y τ realistas:

$$l = v\tau = 1000a ,$$

lo cual es inconsistente con la visión de Drude.

Dado que no conocemos el origen de las colisiones en el modelo de Drude, nos interesan predicciones del mismo que sean independientes de τ . Dos casos interesantes para analizar son: (i) la conductividad en presencia de un campo magnético externo H_y (ii) conductividad en presencia de un campo dependiente del tiempo, $E=E(t)$ pero que no dependa de la posición, $E(r)$. Estos dos casos requieren entender el movimiento de los electrones en presencia de una fuerza externa.

Se puede deducir a partir de las ecuaciones de la mecánica Newtoniana la ecuación de movimiento para el momento lineal del electrón en presencia de una fuerza externa, que viene dada por:

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

y nos describe la dinámica del electrón en el gas amortiguado por la presencia de colisiones individuales. El primer término del segundo miembro de esta ecuación describe el proceso de relajación del sistema a la situación de equilibrio debido a la presencia de los choques de los electrones. El segundo término es la fuerza que actúa en el sentido opuesto ya que trata de sacar del equilibrio a los electrones del sistema. Es la competencia entre estos dos procesos lo que captura el modelo de Drude para el transporte clásico en un metal.

Tema 0.2. Efecto Hall y Magnetorresistencia. Conductividad eléctrica AC.

Efecto Hall y Magnetorresistencia

En este tema nos centramos en el estudio de la conducción en presencia de un campo magnético basados en el modelo de Drude.

En presencia de un campo magnético, \mathbf{H} , perpendicular a un conductor que se encuentra en el plano x-y en el que fluye una corriente en la dirección-x. Los electrones en presencia de este campo, sufren la fuerza de Lorentz:

$$\mathbf{F} = \frac{e}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{H})$$

de forma que los electrones se desvían en la dirección -y del plano x-y donde se encuentran los electrones, acumulándose en las paredes del conductor. Esto crea un campo que compensa la fuerza de Lorentz y la corriente sólo fluye en la dirección-x. La cantidad que nos interesa calcular es la magnetorresistencia que no depende del campo, H , perpendicular al plano conductor:

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}$$

El tamaño del campo transversal o campo Hall es proporcional al campo magnético.

La constante de proporcionalidad es el coeficiente Hall:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H},$$

donde $j_x = env_x$, es la densidad de corriente en la dirección x de carga $-|e|$. Tomaremos $e = -|e| < 0$ para electrones y $e = |e| > 0$ para portadores de carga positiva.

Dependiendo del signo de R_H , se puede determinar el signo de los portadores del metal.

Para electrones ($e = -|e| < 0$), $E_y < 0$, siendo la corriente de densidad de electrones en la dirección positiva de las x , $j_x > 0$ lo que implica que $R_H < 0$. Para portadores de carga positivos ($e = |e| > 0$), $j_x > 0$, $E_y > 0$, es decir, $R_H > 0$.

Preguntas fundamentales que quedan sin resolver:

- (i) ¿Cómo podemos tener portadores de carga positivos?
- (ii) ¿Puede el modelo de Drude predecir signos positivos?

Veremos como sólo una teoría cuántica de los sólidos podrá responder a estas preguntas. El modelo de Drude predice signos negativos para el coeficiente Hall siempre, en contraste con las observaciones experimentales en algunos sistemas. A partir de la ecuación que rige la dinámica de los electrones, suponiendo que éstos sean objetos clásicos, en presencia de un campo magnético y de la ecuación de la

densidad de corriente en el modelo de Drude podemos obtener una expresión importante para el coeficiente Hall:

$$R_H = \frac{1}{nec}.$$

Podemos deducir dos consecuencias importantes del modelo de Drude:

- (i) R_H sólo depende de la densidad de carga, n .
- (ii) R_H es negativo para electrones ya que $e < 0$ para electrones.
- (iii) No depende del tiempo de relajación τ .

Comparación con observaciones experimentales

- (i) Experimentalmente se encuentra que R_H depende de H , en desacuerdo con el modelo de Drude.
- (ii) R_H depende de T y de las muestras, lo cual no aparece en el modelo de Drude.
- (iii) Para $T \rightarrow 0$ y muestras muy puras, R_H adquiere un valor límite tal y como aparece en la expresión Drude, dependiendo únicamente de n .
- (iv) El coeficiente Hall puede ser positivo en algunos metales como: Be, Mg, In y Al, lo cual implica que los portadores de carga efectivos son positivos.
- (v) Observaciones iniciales indicaban que la magnetorresistencia no depende de H . Experimentos más recientes sí que muestran una dependencia de la resistencia con el campo magnético externo, H , que no se puede explicar con el modelo de Drude.

Conductividad eléctrica AC

En presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo, $\mathbf{E}(t)$, uno puede calcular el momento lineal de los portadores de carga en función de t usando la ecuación de movimiento clásica.

$$\mathbf{j}(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega} = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$$

donde $\sigma(\omega)$ es la conductividad AC :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau}$$

que recupera para $\omega=0$, el resultado de Drude para la conductividad DC. A pesar de las aproximaciones realizadas para obtener la conductividad AC:

- (i) se desprecia el campo magnético de la onda electromagnética,
- (ii) se desprecia la dependencia espacial de la onda electromagnética.

La expresión Drude se usa constantemente en la interpretación de la conductividad óptica de metales con propiedades no convencionales como modelo de referencia.

Tema 0.3 Función dieléctrica y frecuencia de plasma.

Conductividad térmica y poder termoeléctrico en un metal.

Función dieléctrica y frecuencia de plasma

Dado que en general el campo eléctrico depende de la posición, la ecuación del movimiento deducida para el modelo de Drude no se podría usar ya que asume que la misma fuerza actúa en todos los electrones del gas. A pesar de ello, la densidad de corriente en \mathbf{r} , $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$, viene determinada por la acción del campo eléctrico sobre el electrón en \mathbf{r} después de su última colisión. Esta ocurre a distancias del orden del camino libre medio del electrón. De forma que si el campo no varía apreciablemente en una distancia comparable al camino libre medio de los electrones podemos calcular correctamente $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$, tomando el campo en todo el espacio como el valor que tenga $E(\mathbf{r},t)$ en \mathbf{r} .

Por lo tanto, siempre que se cumpla que la longitud de onda sea mayor que camino libre medio recorrido por los electrones, $\lambda \gg l$, se puede utilizar la expresión para la densidad de corriente encontrada anteriormente y tenemos una teoría local.

A partir de las ecuaciones de Maxwell (válidas bajo la condición de teoría local) podemos obtener la función dieléctrica del metal. La función dieléctrica en el límite de frecuencias altas, $\omega\tau \gg 1$, es:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

con: $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$, la frecuencia de plasma.

Podemos discutir dos casos fundamentales:

- (i) Cuando $\omega < \omega_p$, $\varepsilon(\omega) < 0$ y tenemos que las soluciones de la ecuación de ondas decaen exponencialmente en el metal, lo que implica que no hay propagación de la radiación.
- (ii) Cuando $\omega > \omega_p$, $\varepsilon(\omega) > 0$ y las soluciones son oscilatorias y la radiación se propaga y el metal es transparente.

La constante dieléctrica de muchos metales es, en general, mucho más complicada que la fórmula Drude. Aún así, los metales alcalinos muestran el comportamiento Drude y las frecuencias de plasma calculadas coinciden con los valores experimentales.

Una consecuencia importante que se deriva de la constante dieléctrica computada a partir de la fórmula de Drude, es la posibilidad de que el gas electrónico contenga oscilaciones en la densidad de carga. A partir de la ecuación de continuidad y la ley de Gauss llegamos a la ecuación:

$$1 + i \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} = 0,$$

cuando se satisface esta condición se propaga una onda de densidad de carga con frecuencia, ω_p .

Conductividad térmica y la ley de Wiedemann-Franz

Uno de los grandes éxitos de la teoría de Drude para metales fue la ley de Wiedemann-Franz que nos dice:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{const},$$

donde κ es la conductividad térmica del metal. Esta ley se cumple en todos los metales convencionales.

La conductividad térmica en el modelo de Drude se debe a los electrones, lo que explica por qué los aislantes sean conductores malos del calor. Los iones transportan mucho peor el calor tanto en metales como en aislantes y, en primera aproximación, se desprecia tal y como hace el modelo de Drude.

La corriente térmica en un metal viene dada por:

$$\mathbf{j}^Q = -\kappa \nabla T,$$

que es la cantidad de calor que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo.

En el caso unidimensional, la ecuación para la corriente térmica calculada asumiendo electrones clásicos, se reduce a:

$$j^{\varrho} = nv^2\tau \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \left(\frac{-dT}{dx} \right),$$

donde $\varepsilon(T)$ es la energía térmica por electrón en un metal en el equilibrio a la temperatura T .

En un metal tridimensional la corriente térmica se reduce a:

$$\mathbf{j}^{\varrho} = \kappa(-\nabla T) = \frac{vlC_v}{3}(\nabla T),$$

y el número de Lorenz sería independiente del tiempo de relajación:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ watt - ohm} / K^2$$

que es un factor 2 más pequeño que el valor experimental.

El buen acuerdo con los valores experimentales es accidental dado que:

- (i) El calor específico electrónico medido experimentalmente es 100 veces más pequeño que el valor clásico del modelo de Drude.
- (ii) La velocidad al cuadrado media obtenida a partir del teorema de equipartición y usado en el tratamiento de Drude es 100 más grande

De (i) y (ii) se ve como hay una cancelación accidental de los errores en el producto $C_v.v^2$ (usando $l=v\tau$). Veremos como una teoría cuántica corrige estos errores.

Poder termoelectrónico

En presencia de un gradiente de temperaturas, $T(x)$, se crea un campo eléctrico opuesto al gradiente de temperatura.

El campo eléctrico generado por este gradiente viene dado por:

$$\mathbf{E} = Q\nabla T ,$$

siendo Q el poder termoeléctrico.

La velocidad media de los electrones debida a este campo eléctrico viene dada por:

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}}{m}\tau .$$

Podemos obtener el valor absoluto del poder termoeléctrico típico a partir del modelo de Drude. La condición de estado estacionario de la corriente nos dice que la corriente neta en un punto del conductor se anula. Esto se debe a que la corriente generada por el gradiente de T es igual y opuesta a la corriente generada por el campo eléctrico de forma que no hay corriente electrónica resultante del lado caliente al frío del conductor.

Igualando las dos velocidades, llegamos a la expresión para el poder termoeléctrico:

$$Q = -\frac{k}{2e} .$$

Los valores de Q así obtenidos son aproximadamente $-43 \mu\text{V/K}$. Por otro lado, los valores experimentales del poder termoeléctrico a $T=300 \text{ K}$ son 100 veces más pequeños!

Este resultado anterior indica las grandes dificultades que presenta el modelo de Drude para explicar las observaciones experimentales. Esto se debe a que el modelo de Drude no incluye los efectos cuánticos asociados a la mecánica estadística clásica. Veremos en el siguiente capítulo como la mecánica estadística cuántica es capaz de reestablecer el orden magnitud correcto. En algunos metales, el signo de Q medido experimentalmente es opuesto al predicho por el modelo de Drude. Esta es la misma situación que la encontrada para el coeficiente Hall. Veremos en este curso como una teoría cuántica del sólido (es necesario para esto ir más allá de un modelo de electrones libres e introducir la red cristalina) puede resolver el problema del signo. Es importante resaltar que, a pesar de todo, falta una teoría cuantitativa precisa del poder termoeléctrico y del coeficiente Hall en metales.

1. LA TEORÍA CUÁNTICA DEL GAS DE ELECTRONES LIBRES: MODELO DE SOMMERFELD.

Resumen:

Muchas de las limitaciones del modelo de Drude encontradas pueden resolverse con la estadística cuántica que obedecen los electrones. A $T=0$, dos fermiones no pueden ocupar un mismo nivel de energía electrónico debido al principio de exclusión de Pauli. Este hecho implica que el estado fundamental del gas de electrones consiste en ir llenando los estados unielectrónicos del metal hasta una determinada energía que es la energía de Fermi, T_f que es del orden de $T_f=10000$ K. Dado que a temperatura ambiente, $T=300$ K, $T \ll T_f$, las propiedades del gas de electrones se encuentran regidas por los principios de la mecánica cuántica. Sólomente a temperaturas comparables con T_f , la estadística clásica es relevante. A T finita la función de distribución de los estados electrónicos deja de ser la función de distribución clásica de Boltzmann y se convierte en la función de distribución de Fermi-Dirac. Aparte de la distribución de Fermi necesitamos conocer no sólo el estado fundamental del sistema sino también los estados excitados. Para ello resolvemos la ecuación de Schrödinger en una caja con condiciones periódicas de contorno que simulan la periodicidad del cristal real. Teniendo en nuestra mano la descripción completa de la dinámica del gas de electrones cuántico (autoenergías y autovectores) y la estadística cuántica que obedecen, podemos estudiar las propiedades térmicas y de conducción en los metales. La teoría cuántica corrige algunas de las deficiencias del modelo clásico de Drude. Por ejemplo, a partir de la resistividad medida experimentalmente a $T=300$ K, se deriva que el camino libre medio de los electrones en los metales es del orden de 100 \AA , un orden de magnitud mayor que el obtenido a través del formalismo de Drude. La ley de Wiedermann-Franz se satisface ahora correctamente y no por casualidad como ocurre con la teoría semiclásica de Drude. El poder termoeléctrico es 2 órdenes de magnitud más pequeño que el valor obtenido con el modelo de Drude a temperatura ambiente y en acuerdo con las magnitudes experimentales de algunos metales simples. El coeficiente Hall es el mismo si se obtiene a partir del modelo de Drude o de Sommerfeld. A pesar de las mejoras obtenidas, el modelo cuántico del gas de electrones entraña todavía numerosas deficiencias y desacuerdos con las observaciones. El coeficiente Hall de los metales no siempre sigue la ley: $R_H = -1/nc$, (esto sólo es válido en los metales alcalinos simples) donde n es la densidad de

electrones, e la carga y c la velocidad de la luz. En muchos casos, el signo observado es contrario al predicho por la ley anterior. También se observa experimentalmente que R_H depende del campo magnético H y de la temperatura T . El signo del campo termoeléctrico difiere del observado experimentalmente a pesar de que el valor absoluto predicho por el modelo de Sommerfeld es el correcto. Se observan también desviaciones de la ley de Widemann-Franz, por las cuales la razón de la corriente térmica a la corriente eléctrica deja de ser lineal con la temperatura a temperaturas intermedias. La dependencia con la temperatura de la conductividad DC se queda sin resolver a partir del modelo de Sommerfeld ya que no dice nada sobre la dependencia del tiempo de relajación, $\tau(T)$, con la temperatura sino más bien se asume. El término lineal del calor específico predicho por la teoría de Sommerfeld concuerda con el experimental pero el término cúbico es 6 órdenes de magnitud más pequeño que el observado experimentalmente. Todavía existen, por lo tanto, importantes cuestiones sin resolver: (i) ¿qué determina el número de portadores efectivos del metal? (ii) ¿por qué algunos elementos no son metálicos?. Estas preguntas sólo se pueden resolver abandonando una de las grandes aproximaciones del modelo de Drude y de Sommerfeld el despreciar el efecto de los iones metálicos en el movimiento de los electrones. Dados los caminos libres medios recorridos por los electrones en el cristal de 100 \AA o más, los tiempos de relajación no pueden ser interpretados como debidos a los choques de los electrones con los iones fijos de la red. En el modelo de Sommerfeld los iones sólo tienen el papel de mantener la neutralidad de carga del sistema. En el resto de la asignatura evitaremos esta aproximación, analizando las consecuencias de incluir la periodicidad de la red de forma exacta.

1.1 Descripción cuántica del gas de electrones libres a $T=0$: el modelo de Sommerfeld para los metales

Comencemos por cuantizar las energías de un gas de electrones libres a $T=0$ usando las reglas de la mecánica cuántica. Supongamos tener una caja de volumen V que contiene N electrones. La pregunta que queremos contestar es: ¿Cuál es el estado fundamental del sistema?

Para ello necesitamos conocer los estados unielectrónicos del gas y, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli por el cual no puede haber más de un electrón con el

mismo espín en un estado electrónico, podemos ir llenando los estados hasta un determinado nivel de energía que es el nivel de Fermi del metal. Esta es, precisamente, la diferencia esencial con la mecánica clásica ya que nos introduce una escala de energías nueva (la energía de Fermi) que no tiene análogo clásico.

Para encontrar los estados cuánticos de un solo electrón en una caja es conveniente resolver la ecuación de Schrödinger en una caja de volumen V y lado L . Uno puede imponer condiciones de contorno de dos tipos:

- (i) Condiciones de contorno abiertas por las que la función de onda se anula en la superficie de la caja.
- (ii) Condiciones de contorno periódicas por las que la función de onda se repite periódicamente de forma que un electrón que sale del cubo en L vuelve a entrar por la cara opuesta en 0 .

Por simplicidad, estudiamos primero el caso de un gas de electrones libre unidimensional de longitud L :

(i) Con condiciones de contorno abiertas y a temperatura $T=0$. Los niveles de energía accesibles del sistema son:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \text{ donde } k = \frac{\pi n}{L}.$$

El número entero $n=1, 2, 3, \dots, L$. Los estados electrónicos vienen descritos por soluciones estacionarias que se anulan en los extremos. Estos estados, por lo tanto, no son adecuados para el estudio del transporte ya que no se propagan.

(ii) Usando condiciones de contorno periódicas encontramos como soluciones ondas planas que tras normalizarlas se escriben como:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx},$$

con $k=2\pi n/L$, donde $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$. Estos estados se propagan y por lo tanto son usados en el estudio del transporte de energía, corriente, etc.

La extensión de las ondas planas (caso (ii)) a tres dimensiones es trivial. Los estados cuánticos permitidos en una caja vienen dados por tres números cuánticos:

$k_x=2\pi n_x/L$, $k_y=2\pi n_y/L$ y $k_z=2\pi n_z/L$, donde n_x , n_y y n_z son los enteros correspondientes al caso unidimensional en las tres direcciones espaciales.

¿Cuántos valores de k permitidos hay en un volumen Ω del espacio de momentos?

Dado que un estado cuántico ocupa un volumen $(2\pi/L)^3$ del espacio de momento, el número de estados k , contenidos en un volumen Ω es:

$$\frac{\Omega}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3}.$$

En cada estado- k cada podemos poner dos electrones, uno con spin up y otro con spin down, por el principio de exclusión de Pauli. Llenando los estados k de esta forma obtenemos una esfera de radio k_F , fijado por el número de electrones que haya en el sistema.

Esfera de Fermi, vector de ondas de Fermi y energía de Fermi

El volumen de la esfera de Fermi de radio k_F es $\Omega=4\pi k_F^3/3$. Por lo tanto, el número de estados ocupados viene definido por la ecuación anterior sustituyendo el volumen de la esfera de Fermi, Ω .

El número de electrones contenidos en la esfera de Fermi es:

$$N = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2},$$

donde N es el número total de electrones y hemos tenido en cuenta el factor 2.

La densidad electrónica es:

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

De forma que el estado fundamental de un gas de N electrones en un volumen V es el resultado de llenar los estados $k < k_F$ y dejar los $k > k_F$ vacíos de un esfera de Fermi de

radio k_F . El momento de Fermi viene dado por: $p_F = \hbar k_F$ y la velocidad de Fermi

$$es: v_F = \frac{p_F}{m}.$$

Podemos reescribir el momento de Fermi en términos de r_s :

$$k_F = \frac{3.63}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} \text{ \AA}^{-1},$$

usando la relación: $n = 3/(4\pi r_s^3)$.

La energía de Fermi también se puede reescribir en términos de r_s :

$$\varepsilon_F = \frac{50.1}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2} eV.$$

Usando valores típicos del radio r_s obtenemos energías de Fermi entre aproximadamente: 1.5 eV (Cs) y 15 eV (Be).

Esta escala de energía es mucho más grande que la energía asociada a las temperaturas típicas ($T=300$ K), lo cual difiere enormemente del caso de un gas clásico de Drude en el que las excitaciones térmicas son de energías mucho más grandes que la energía del estado fundamental en el que todos los electrones tienen velocidad nula. Esto nos lleva a analizar el comportamiento de los electrones tal y como están descritos por la estadística cuántica.

La distribución de Fermi-Dirac y el potencial químico

Para estudiar las propiedades del gas de Fermi a temperaturas finitas necesitamos los estados excitados del sistema de N electrones aparte del estado fundamental.

Las ocupaciones de los niveles unielectrónicos vienen determinadas (en el estado de N electrones) por la distribución de Fermi-Dirac:

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

que es la probabilidad de encontrar un electrón en el nivel de energía ε_i del sistema de N electrones con el potencial químico μ . El potencial químico se reduce a la energía de Fermi en el límite: $T \rightarrow 0$, dado que la función de distribución se convierte en la función: $f_i = \theta(\mu - \varepsilon_i)$. A T finita, la función de Fermi-Dirac es parecida a una función escalón suavizada por los efectos térmicos alrededor del potencial químico. Estos efectos aparecen a energías hasta la temperatura T alrededor de μ . Dado que la probabilidad de encontrar un nivel ocupado es f_i y el desocupado ($1-f_i$), la ocupación media por nivel es:

$$\langle n_i \rangle = f_i,$$

que nos da el número de electrones en el nivel energético, ε_i . Podemos también calcular el número total de electrones del sistema:

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i f_i,$$

de donde se puede determinar $\mu(n,T)$ en función de la densidad electrónica n .

1.2 Propiedades térmicas del gas de electrones libres

Tras haber estudiado las propiedades electrónicas del gas de Fermi a $T=0$, nos interesa estudiar ahora cuales son sus propiedades a temperaturas finitas. Dado que las temperaturas típicas son mucha más pequeñas que la energía de Fermi: $kT/\varepsilon_F \ll 1$, es posible obtener expresiones analíticas de las propiedades térmicas del gas de electrones usando la expansión de Sommerfeld.

La función de distribución de Fermi-Dirac, en el límite: $T \rightarrow 0$, se convierte en $f_k = 1$, para $\varepsilon(k) < \mu$ y en $f_k = 0$, para $\varepsilon(k) > \mu$, por lo tanto, encontramos que:

$$\mu(T) \rightarrow \varepsilon_F, T \rightarrow 0,$$

pero no tienen por qué ser iguales a temperaturas finitas.

Expansión de Sommerfeld

En el cálculo de propiedades térmicas de metales nos aparecen integrales de la forma:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon .$$

Usando la expansión de Sommerfeld, podemos reemplazar la integral en el límite $kT/\varepsilon_f \ll 1$, por una integral usando la distribución a $T=0$ corregida por los cambios de la distribución alrededor de la energía de Fermi.

La integral I se puede aproximar por:

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} F(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial F(\mu)}{\partial \varepsilon} + O(kT)^4 .$$

Podemos ahora calcular, a partir, de la expresión anterior las propiedades térmicas de un gas de Fermi.

Calor específico

El calor específico de un metal viene dado por la derivada de la entropía frente a la temperatura T:

$$C_v = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V ,$$

donde $u=U/V$, es la energía por unidad de volumen del sistema. S es la entropía del sistema.

Dado que estamos considerando que los electrones son independientes, tenemos que:

$$u = \frac{U}{V} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) f(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) .$$

La expresión anterior se puede reescribir en términos de la energía transformando las sumas en k , en integrales en la energía, ε . La expresión para u queda:

$$u = \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon,$$

donde la densidad de estados por unidad de energía viene dada por:

$$D(\varepsilon) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

y la densidad de carga electrónica viene dada por:

$$n = \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon).$$

Usando la expansión de Sommerfeld, podemos aproximar a $O(T^2)$ la densidad de energía manteniendo la densidad de electrones, n , constante como:

$$u = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 D(\varepsilon_F) + O(T^4),$$

y el calor específico para cualquier densidad de estados es:

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(\varepsilon_F) T,$$

Para electrones libres se reduce a:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) nk.$$

Este es un resultado importante, el calor específico es proporcional a la temperatura T . Refleja el hecho de que al aumentar T , electrones por debajo de la energía de Fermi se excita por encima dentro de un rango del orden de kT .

Los valores de calor específico obtenidos con el modelo de Sommerfeld están en muy buen acuerdo con resultados experimentales en metales simples y metales alcalinos. Por el contrario, difieren enormemente con los valores en metales de transición debido a las bandas d.

1.3 Conducción en metales a partir de la teoría de Sommerfeld. Comparación entre la teoría de Sommerfeld y el modelo de Drude.

Para calcular propiedades de transporte de un metal, es necesario primero encontrar la distribución de velocidades. Para ello comenzamos calculando el número de electrones que hay en un volumen $d\mathbf{k}$ es: $\left(\frac{V}{4\pi^3}\right)f(\epsilon(\mathbf{k}))d\mathbf{k}$ =(número de estados permitidos en $d\mathbf{k}$)(probabilidad de que el nivel $\epsilon(\mathbf{k})$ este ocupado).

A partir del número de electrones en un volumen V en un elemento de velocidad $d\mathbf{v}$ alrededor de \mathbf{v} podemos obtener la función de distribución de velocidades:

$$\bar{f}(\mathbf{v}) = \frac{\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3}{4\pi^3} \frac{1}{e^{(mv^2/2 - \mu)/kT} + 1}.$$

Sommerfeld reemplazó la función de Boltzmann para las velocidades en la teoría de Drude por $f(\mathbf{v})$. Para hacer una teoría clásica del transporte con una distribución de velocidades cuántica tal y como hizo Sommerfeld, es necesario que se satisfaga el principio de incertidumbre de Heisenberg, de forma que la indeterminación en la posición: $\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \approx r_s$. De forma que para poder tener una descripción clásica

del gas debemos tener que: $\frac{\Delta p}{\hbar k_F} \ll 1$. Resumiendo, para poder tener una descripción

semiclásica (distribución de Fermi con trayectorias clásicas) del gas se debe cumplir

que: $\Delta x \geq r_s \sim a$, donde a es el parámetro de red del cristal. Por lo tanto, a distancias atómicas la descripción semiclásica falla. Afortunadamente, en el sólido ocurre que los electrones se encuentran deslocalizados en distancias mucho más grande que r_s , de forma que está justificada una descripción clásica con la distribución de Fermi-Dirac.

La estadística de Fermi para los electrones, sólo nos modifica las propiedades que dependen únicamente de la distribución de velocidades. Veamos que modificaciones introduce en las propiedades electrónicas la distribución de Fermi:

Conductividad eléctrica DC

Tanto el modelo de Drude como el modelo de Sommerfeld predicen el mismo valor para la conductividad DC:

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

Camino libre medio

El modelo Drude predice un camino libre medio: $l_D = (1 - 10) \text{ \AA}$.

El modelo de Sommerfeld por el contrario predice: $l_S \approx 100 \text{ \AA}$.

A $T=300 \text{ K}$, la velocidad de Fermi: $v_F \gg v_0$ de manera que el camino libre medio de Sommerfeld es mucho más grande que el de Drude (dado que los tiempos de relajación obtenidos de la conductividad DC son los mismos).

Conductividad térmica

La conductividad térmica en el modelo de Drude viene dada por: $\kappa = C_V v^2 \tau / 3$ con el

calor específico dado por: $C_V = \frac{3}{2}nk$. Esto nos lleva a la relación:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ Watt - Ohm} / \text{K}^2,$$

En el modelo de Sommerfeld, debemos reemplazar el calor específico de un gas clásico por el del gas de Fermi obtenido en este capítulo y, además, reemplazar la velocidad térmica v , por la velocidad de Fermi, v_F .

La ley de Wiedemann-Franz queda para el modelo de Sommerfeld:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^8 \text{ Watt-Ohm/K}^2,$$

que está en acuerdo con los experimentos. Es cercano al resultado Drude por accidente. El modelo de Drude predice valores incorrectos de la velocidad y del calor específico que se cancelaban accidentalmente. En el caso presente, los valores del calor específico y velocidades obtenidas en el modelo de Sommerfeld son consistentes con los resultados experimentales.

Poder termoeléctrico

El modelo de Drude predice para el poder termoeléctrico que:

$$Q = -\frac{k}{2|e|} = -43 \frac{\mu V}{K}$$

mientras que el modelo de Sommerfeld predice:

$$Q = -\frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k}{e} \right) \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) = -141 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \frac{\mu V}{K}.$$

A temperatura ambiente, $T=300$ K, el poder termoeléctrico es dos órdenes de magnitud más pequeño que el valor estimado por el modelo de Drude, en acuerdo con los valores experimentales.

Coeficiente Hall

El coeficiente Hall tanto en el modelo de Drude como en el modelo de Sommerfeld es:

$$R_H = -\frac{1}{n|e|c}.$$

Limitaciones y deficiencias del modelo del gas de electrones libres

A pesar del gran éxito del modelo de Sommerfeld al poner de acuerdo el poder termoeléctrico y los valores del calor específico con los valores experimentales, hay predicciones cuantitativas y cualitativas que están en desacuerdo con las observaciones experimentales. Resumimos a continuación las distintas predicciones para las diferentes propiedades mostrando estas diferencias:

A. Coeficientes de transporte

- (i) Coeficiente Hall: El modelo de Sommerfeld predice que R_H es independiente de T y \mathbf{H} o τ . Experimentalmente se observa una fuerte dependencia de \mathbf{H} y T y el signo, en muchos casos, es contrario al observado.
- (ii) Magnetorresistencia: se observa una fuerte dependencia con la magnitud y dirección del campo aplicado \mathbf{H} .
- (iii) Campo termoeléctrico: El signo del campo termoeléctrico difiere del observado experimentalmente. El valor absoluto coincide con el observado.
- (iv) Ley de Wiedemann-Franz: el modelo de Sommerfeld reproduce correctamente la ley de WF observada experimentalmente en el límite $T \rightarrow 0$. A temperaturas intermedias, la ley presenta una fuerte dependencia con la temperatura.
- (v) Dependencia con T de la conductividad eléctrica: el modelo de electrones libres no dice nada sobre la dependencia de la conductividad con T .
- (vi) Dependencia direccional de la conductividad eléctrica: Experimentalmente se observa una dependencia de la conductividad con la dirección del campo \mathbf{E} .

- (vii) Conductividad AC: La dependencia con la frecuencia de la conductividad eléctrica es, en algunos casos, más complicada que la predicha por el modelo de electrones libres.

B. Predicciones sobre propiedades termodinámicas estáticas

- (i) Término lineal en el calor específico: éste concuerda con los valores experimentales para los metales alcalinos.
- (ii) Término cúbico en el calor específico: el término cúbico del calor específico tiene el signo contrario al observado y es 10^6 veces más pequeño que el observado.

C. Preguntas sin resolver de la teoría de Sommerfeld

- (i) ¿Qué determina el número de electrones?
- (ii) ¿Por qué algunos elementos no son metálicos?

D. Repaso de las hipótesis del modelo de Sommerfeld y Drude

- (i) Aproximación de electrones libres: se asume que los iones juegan un papel menor y no tienen ningún efecto en el movimiento de los electrones. Sólo mantienen la neutralidad de carga del sistema.
- (ii) Aproximación de electrones independientes: se desprecia la interacción electrón-electrón.
- (iii) Aproximación del tiempo de relajación: el resultado de una colisión no depende de la configuración electrónica antes de la colisión.

Veremos en los siguientes capítulos que la mayor parte de las limitaciones del modelo de electrones libres viene de despreciar el efecto de la red de los iones, es decir, debemos mejorar la hipótesis (i) del modelo. Esta es la clave para entender también por qué existen algunos sistemas metálicos y otros aislantes.

2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y LA RED RECÍPROCA

Resumen

Con el objetivo de entender los estados electrónicos que se forman en el potencial periódico creado por la red periódica del cristal, estudiamos primero los tipos de estructuras cristalinas que se encuentran comúnmente en la naturaleza. Para ello introduciremos la definición de celda unidad, celda primitiva y celda de Wigner-Seitz. Comenzaremos con estructuras periódicas de sistemas bi-dimensionales por simplicidad. A continuación estudiamos los ejemplos más simples de estructuras cristalinas en tres dimensiones: la cúbica, la BCC, la FCC o la HCP. Estudiaremos las distintas operaciones de simetría dado que sirven para simplificar la solución del hamiltoniano que contiene la periodicidad de la red. Una vez estudiada la red del cristal en el espacio real estudiaremos la red recíproca incluyendo su significado y las distintas zonas de Brillouin. Esto nos servirá para entender la difracción de rayos X por estructuras periódicas introduciendo la condición de Laue y la ley de Bragg y cómo se puede reconstruir la red real a partir de los picos de difracción Bragg medidos en este tipo de experimentos.

2.1 Estructuras cristalinas: la red de Bravais y vectores primitivos.

Los sólidos cristalinos presentan estructuras periódicas de sus constituyentes fundamentales: los átomos. Esta propiedad permite reducir el problema inabarcable de tener un número muy grande de átomos debido a la existencia de simetría traslacional. Esto significa que existe un conjunto de vectores base (**a,b,c**) de forma que la estructura de la red cristalina permanece invariante frente a traslaciones de un vector que es la suma de estos tres vectores multiplicados por números enteros, n_1 , n_2 y n_3 . De forma que la *red de Bravais* se define como aquella cuyos puntos de la red vienen dados por los vectores de posición:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}.$$

Tipos de red y simetría

Las estructuras cristalinas se clasifican de acuerdo con su simetría. Las estructuras cristalinas pueden ser llevadas a si mismas por una traslación y por otras operaciones de

simetría. Un ejemplo de operación de simetría es el de realizar una rotación alrededor de un eje que atraviesa un punto de la red. Se pueden encontrar las redes tales que una operación dada de rotación alrededor de un eje de simetría uno, dos, tres cuatro o seis correspondientes a rotaciones de 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ y $2\pi/6$ radianes y múltiplos enteros de estas rotaciones. Los ejes de rotación se denotan por 1, 2, 3, 4 y 6 respectivamente. No podemos encontrar una red que se convierta en ella misma al realizar operaciones de rotación de $2\pi/7$ o $2\pi/5$ radianes. A pesar de que un pentágono por sí sólo (que podría describir una molécula aislada) es invariante frente a una rotación de $2\pi/5$ respecto a un eje que pase por el centro del mismo, esto no es así en un cristal real de extensión infinita.

Redes bidimensionales:

Existe un número ilimitado de redes posibles ya que no hay restricción sobre la longitud de los vectores de traslación de los vectores o el ángulo formado entre ellos. La red más general se llama red oblicua y es invariante frente a rotaciones de π y de 2π alrededor de cualquier punto de la red (el ángulo entre los vectores a y b no es una fracción racional de π). Algunas redes oblicuas pueden ser invariantes frente a rotaciones de $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ o reflexión especular. Hay, por lo tanto, cinco tipos distintos de redes en dos dimensiones, la red oblicua y las cuatro redes especiales (la red cuadrada, rectangular, centrada y hexagonal). Hay por lo tanto cinco redes de Bravais distintas en dos dimensiones. La red centrada se puede considerar como una red cuadrada que tiene una base con dos átomos. Estructuras más complejas pueden obtenerse (por ejemplo para sólidos moleculares, sales, etc.) permitiendo que cada punto de la red tenga una base (por ejemplo los planos de CuO_2 en los superconductores de alta temperatura).

Redes tridimensionales:

En tres dimensiones la situación es más complicada ya que existen 14 tipos de redes o redes Bravais. La red general es triclínica y hay 13 redes especiales. Estas se clasifican en diferentes sistemas a saber: triclínica (1 red), monoclínica (2 redes), ortorómbica (4 redes), tetragonal (2 redes), cúbica (3 redes), trigonal (1 red) y hexagonal (1 red). Las tres redes del sistema cúbico son la red cúbica simple, la red BCC y la red FCC. Las celdas primitivas por definición contienen un único sitio de la red. La celda unidad convencional de la red BCC contiene dos puntos de la red y la FCC contiene cuatro

puntos. Estas celdas a pesar de no ser celdas primitivas son mas convenientes ya que reflejan la simetría del cristal.

Estructuras cristalinas sencillas

Consideremos el caso de las redes cúbicas en detalle.

(i) La red cúbica FCC: Es una red típica apropiada para los metales en los cuales existen 12 átomos vecinos por cada sitio de la red, es decir tienen coordinación 12. La red de Bravais, esta compuesta por planos paralelos de átomos vecinos con 6 vecinos más cercanos por cada sitio de la red.

Los metales aparecen muy a menudo con la estructura FCC. Ejemplos de metales con red FCC son: Ca, Sr, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Al, and Pb. La estructura FCC también nos explica son dúctiles, esto se debe a que planos adyacentes pueden resbalar unos respecto a otros. El grupo de simetría de la red FCC es el O_h que es la que corresponde a todas las redes Bravais cúbicas por lo que se llama el grupo cúbico de forma genérica.

(ii) la red HCP: Esta red se describe por el grupo de simetría D_{3h} . La coordinación es de 12 como en la red FCC. La forma de construir esta red es formando un plano hexagonal y añadir dos planos iguales encima y debajo de él de forma que las capas se van alternando: ABABABABABABA... Muchos metales tienen esta estructura como por ejemplo: Be, Mg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os, Co, Zn, Cd, y Tl.

(iii) la red BCC: pertenece al grupo de simetría O_h . Tiene coordinación 8. Algunos metales tienen esta estructura, por ejemplo: Ba, V, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Fe. El enlace de los orbitales p entre los segundos vecinos más próximos solapan más fuertemente que en una estructura FCC o HCP. Esto aumenta de manera efectiva la coordinación al incluir los átomos segundos vecinos en el enlace.

2.2 Determinación de estructuras cristalinas con difracción de rayos-X: Formulación Bragg y Von Laue. Factores de estructura geométrico y atómico.

Hemos visto como los sólidos están formados por estructuras periódicas de diferentes simetrías y bases. De forma que nos interesa, dado un cristal, conocer como es la estructura periódica. Típicamente esto se realiza a través de difracción en la que proyectamos un haz de partículas o radiación en un sólido con una longitud de onda comparable al parámetro de red del cristal. La difracción de ondas y partículas con longitudes de onda del orden del parámetro de red nos permite entender como es la estructura cristalina de los cristales. En un experimento de difracción se pueden identificar picos Bragg que se originan de la interferencia constructiva de las ondas dispersadas al atravesar los distintos planos del volumen del sólido.

La interferencia constructiva de dos partículas o ondas requiere que se cumpla la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ (condición Bragg)}$$

No todas las partículas con la longitud de Broglie: $\lambda \approx a$, pueden funcionar en esta aplicación. Por ejemplo, la mayor parte de las partículas cargadas no sirven para estudiar las propiedades de volumen del sólido dado que pierden energía muy rápidamente.

De forma que la partícula más conveniente para estudiar las propiedades de volumen de un sólido es el neutrón que tiene carga neutra y se dispersa de los núcleos. La radiación de rayos X también se usa ya que tiene longitudes de onda del orden del parámetro de red.

Descripción de la dispersión en estructuras periódicas

A partir de la difracción es importante estudiar la patrón de difracción que aparece en distintas estructuras periódicas. La densidad electrónica en un cristal debe tener la misma periodicidad del cristal, es decir:

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) = \rho(\mathbf{r}), \text{ donde } \mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

Consideremos primero por simplicidad una cadena periódica unidimensional con separación a entre los átomos:

$$\rho(x + na) = \rho(x).$$

La transformada de Fourier viene dada por la descomposición:

$$\rho(x) = \sum_n \rho_n e^{iG_n x},$$

donde los G_n se eligen de manera que se cumpla que:

$$\rho(x + ma) = \sum_n \rho_n e^{iG_n(x+ma)} = \sum_n \rho_n e^{iG_n x} e^{iG_n ma} = \sum_n \rho_n e^{iG_n x} = \rho(x)$$

lo cual implica que: $e^{iG_n ma} = 1$ o $G_n = 2n\pi/a$, donde n es un número entero.

La expresión se puede extender fácilmente a tres dimensiones:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}},$$

con la condición de periodicidad extendida a tres dimensiones lo cual implica:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_n = 2\pi m$$

donde m es un número entero.

Consideremos ahora que \mathbf{G} pertenece a un espacio tridimensional y lo descomponemos en términos de tres vectores base independientes en los que no hay dos vectores que sean paralelos y el conjunto de vectores no es coplanar, es decir:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3.$$

La condición de periodicidad nos impone que se cumpla que:

$$(h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3) \cdot n_1 \mathbf{a}_1 = 2\pi m,$$

donde m es un número entero. Condiciones similares se deben cumplir para los otros vectores de la red \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 . Dado que tenemos que los vectores $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ y \mathbf{g}_3 no son paralelos ni coplanares la única forma de que se cumpla la ecuación anterior para valores arbitrarios de n_1 es cuando:

$$\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi, \quad \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{a}_1 = 0,$$

los vectores $(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3)$ forman un conjunto de vectores base de la red recíproca. Se pueden construir a partir de:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

y todas las permutaciones cíclicas. La red recíproca pertenece al mismo grupo de simetría que la red real. Esto no significa que necesariamente deban tener la misma red Bravais. Por ejemplo, la red FCC tiene una red recíproca BCC y viceversa.

La intensidad de difracción de un cristal

Si usamos la fórmula de la densidad dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}},$$

en la expresión para la intensidad de difracción, encontramos que:

$$I_B(\mathbf{K}) \propto \frac{|\mathbf{A}_0|^2}{R^2} \left| \int d^3\mathbf{r} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{-i(\mathbf{K}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \right|^2.$$

Donde la integral es igual a: $V\delta_{\mathbf{G},\mathbf{K}}$, de forma que las intensidades se reducen a:

$$I_B(\mathbf{K}) \propto \frac{|\mathbf{A}_0|^2}{R^2} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 V^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{K}},$$

que es la condición Laue para la difracción. El hecho de que sea proporcional a V^2 en vez de V indica que los puntos de difracción son infinitesimalmente estrechos. Al introducir el ensanchamiento real obtenemos el comportamiento lineal como esperábamos.

Podemos clasificar los puntos de difracción con los tres índices (h,k,l) de forma que:

$$I_{hkl} \propto |\rho_{hkl}|^2.$$

Dado que la distribución electrónica es real, $\rho_G = \rho_{-G}$, o $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{hkl}$, conocida como la ley de Friedel.

Las condiciones de Bragg y Laue (Indices de Miller)

Se puede demostrar como las condiciones Bragg y Laue son, en realidad, una misma condición.

Tomemos un cristal y los planos paralelos formados por las traslaciones (1,2,2) a lo largo de los vectores de la red ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$), respectivamente. Estas traslaciones se definen generalmente por los números enteros (m,n,o), pero, los planos generalmente no se denota por el plano (m,n,o). En general se usan los inversos de estos números:

$$h' = 1/m, k' = 1/n, l' = 1/o.$$

Como estos números, por lo general, no son enteros se multiplican por p, que es el entero más pequeño que hace que:

$$p(h', k', l') = (h, k, l),$$

donde h, k, l son números enteros. En este caso descrito, p=2 y el plano se denota por (2,1,1).

Se puede demostrar que el vector de la red recíproco \mathbf{G}_{hkl} es perpendicular al plano de la red (h,k,l) y la distancia entre dos planos consecutivos viene dado por: $d_{hkl} = 2\pi/G_{hkl}$.

Con esta información podemos reexaminar la condición de scattering the Laue:

$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl}$, y mostrar que es equivalente a la condición mas intuitiva de Bragg.

Una parte de la condición Laue es que: $|\mathbf{K}| = K = G_{hkl}$. Dado que el vector K es tal que:

$$K = 2k_0 \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, K = G_{hkl}$$

y $G_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$.

Por lo tanto, la condición Laue implica que:

$$1/d_{hkl} = 2 \sin \theta / \lambda \text{ o } \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

que es la condición Bragg.

El factor de estructura

Hasta el momento hemos considerado únicamente la difracción de una red periódica en la que ignoramos la estructura fina de la base molecular. Por ejemplo la red de los cupratos, CuO_2 , contiene dos átomos de O y uno de Cu en cada celda unidad que actúan como centros de dispersión. La base atómica en cada celda puede cambiar el patrón de difracción debido a la interferencia de las ondas difractadas desde los diferentes átomos de la base. Los factores de estructura tienen en cuenta estos efectos de interferencia. Esta información está contenida en el factor de estructura atómico, f , y el factor de estructura S .

Para analizar el efecto de los distintos átomos en una base, reconsideramos la fórmula para la intensidad:

$$I_{hkl} \propto |\rho_{hkl}|^2.$$

La transformación Fourier de la densidad se puede descomponer en una integral sobre la celda unidad:

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\text{cells}} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{n_1, n_2, n_3} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}_n)}$$

donde la posición de cada celda unidad viene dada por el vector: \mathbf{r}_n .

Dado que $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_n = 2\pi m$, con m entero, llegamos a la expresión final:

$$\rho_{hkl} = \frac{N}{V} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}}$$

La cantidad N/V no es más que la inversa del volumen de una celda unidad: $N/V = 1/V_c$. Esta integral se puede descomponer en las contribuciones de las densidades electrónicas de la densidad electrónica de cada átomo de la celda unidad.

Si α denota cada uno de los átomos de la celda unidad, llegamos a la expresión final:

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_c} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}} \int d\mathbf{r}' \rho_{\alpha}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}'}$$

El factor de estructura atómico viene dado por:

$$f_{\alpha} = \int d\mathbf{r}' \rho_{\alpha}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}'},$$

y el factor de estructura:

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_c} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}} f_{\alpha} = \frac{S_{hkl}}{V_c}.$$

Mientras que f_{α} describe la interferencia de las ondas esféricas que emanan de los distintos puntos dentro de la celda unidad y S_{hkl} es el factor de estructura. Para redes cristalinas con un solo átomo por celda $S=f$.

El factor de estructura atómico en el caso de átomos esféricos con número atómico Z es tal que cumple que: $f_{\alpha}(\theta = 0) = Z$. Dado que la intensidad $I \sim Z^2$, es difícil en general observar átomos con Z no muy grandes.

Generalmente si uno trata de difractar un cristal con un sólo dominio cristalino con rayos-X encuentra que es muy difícil encontrar un punto de difracción. Esto se puede entender teniendo en cuenta que la probabilidad de que se satisfaga la condición:

$\mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ es muy pequeña tal y como muestra la construcción Ewald. Por ello, típicamente se usa difracción de rayos X sobre muestras en polvo del cristal para poder caracterizar las muestras con orientaciones aleatorias. De esta forma uno podría ver todos los picos de difracción que se encuentran a una distancia $2|\mathbf{k}_0|$ del origen de la red recíproca.

3. ELECTRONES EN POTENCIALES PERIÓDICOS.

Resumen

El cristal real no tiene periodicidad perfecta sino que defectos, impurezas y vibraciones de la red la desvían del cristal ficticio perfecto. En una primera aproximación, asumimos que el potencial de la red tiene periodicidad perfecta y estudiamos la solución a la ecuación de Schrödinger en presencia de este potencial. A partir del teorema de Bloch se deduce que las soluciones tienen una forma muy sencilla: $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, donde n denota la banda y $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, donde \mathbf{R} es un vector de traslación de la red real. La función $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ representa cualquier función periódica que posee la periodicidad de la red real y viene determinada en cada caso específico que estudiemos. Para la resolución de la ecuación de Schrödinger tomamos una caja de lado L y, en principio, podemos escoger condiciones periódicas de contorno arbitrarias dado que la solución dentro del cristal, en el límite en que $L \rightarrow \infty$, no debe depender de las condiciones de contorno elegidas en la superficie de la caja. Entre todas ellas las de Born-Von Karman (condiciones periódicas de contorno) son las más sencillas desde el punto de vista matemático. Esto nos permite deducir que el número total de estados permitidos en el volumen de la celda recíproca es igual al número total de sitios del cristal. El volumen ocupado por un estado \mathbf{k} , es $\Delta\mathbf{k} = (2\pi)^3 / V$, donde V es el volumen de una celda primitiva del espacio real. El vector de ondas, \mathbf{k} , en el teorema de Bloch juega un papel parecido que el \mathbf{k} de la teoría de electrones libres de Sommerfeld bajo la importante consideración de que \mathbf{k} no es un autoestado del momento lineal (en contra de lo que ocurre en la teoría de Sommerfeld), dado que en un potencial periódico la simetría traslacional no es completa. Todos los vectores de onda no equivalentes se pueden confinar a la primera zona de Brillouin, dado que cualquiera que no esté en ésta puede trasladarse a ella a través de un vector de la red recíproca, \mathbf{G} . El índice de bandas n aparece para cada vector de ondas \mathbf{k} dado que estamos resolviendo la ecuación de Schrödinger en una caja de tamaño finito y por tanto esperamos tener un número infinito de soluciones distintas (tal y como ocurre cuando resolvemos el problema de un electrón libre en una caja tiene un conjunto de niveles electrónicos o los modos normales de vibración de un tambor). Para valores dados de \mathbf{k} , los autoestados y autovalores son funciones periódicas de \mathbf{k} en la red recíproca y determinan la estructura de bandas del sólido. Por último, se deriva del teorema de Bloch que la velocidad de un electrón en un autoestado del sólido

especificado por el índice de banda n tiene una velocidad media distinta de 0, lo cual implica que un electrón recorre el cristal con velocidad finita para siempre a pesar de que interacciona con los iones del cristal. Este resultado es verdaderamente sorprendente ya que es una conclusión opuesta a la idea clásica de Drude de que los electrones sufren colisiones con los iones degradando su velocidad. El hecho de que los electrones se muevan por la red sin colisiones se debe al efecto túnel que permite a los electrones saltar de un ión a otro atravesando la barrera de potencial que los separa. Finalmente, es importante entender las consecuencias del teorema de Bloch en cuanto al llenado de las bandas encontradas se refiere. Si existen una banda, n , completamente llena y otra por encima de ella completamente vacía, podemos tener un aislante si el “gap” que las separa es más grande que la temperatura, mientras que si es comparable tendremos un semiconductor. Se deriva del teorema de Bloch que, dado que el número de electrones en una banda es igual al número de celdas primitivas del cristal, y cada nivel energético puede acomodar dos electrones, un aislante es posible sólo si el número de electrones por celda primitiva es par ya que daría una banda completamente llena. Esta es una condición necesaria pero no suficiente ya que si la banda inicialmente vacía solapa con la llena daría lugar a una banda casi vacía y otra casi llena, dando lugar a un metal. Cuando tenemos bandas parcialmente llenas, el corte de la energía de Fermi, ϵ_f , con las bandas: $\epsilon_f = \epsilon_n(\mathbf{k})$ define una superficie que es la superficie de Fermi del sólido. El conocimiento detallado de la superficie de Fermi de los distintos materiales o sistemas es uno de los objetivos fundamentales de la teoría de bandas de sólidos. Existen varias maneras de calcular la estructura de bandas de un sólido y éstas se encuentran basadas generalmente en dos posibles representaciones de los estados electrónicos: una en términos de ondas planas y otra en términos de orbitales localizados. El uso de un método frente a otro depende del grado de localización de los electrones de los átomos. Sistemas que contienen electrones de valencia en orbitales d (por ejemplo los metales de transición) se deben representar por bases localizadas, mientras que los electrones de valencia de tipo sp de los metales (grupo I, II, III y IV de la tabla periódica de los elementos) deben describirse en términos de ondas planas.

Tema 3.1. El teorema de Bloch. Demostración del teorema de Bloch.

Dado que los electrones en un cristal real se encuentran bajo la influencia del potencial periódico de la red, $U(\mathbf{r})$, debemos tenerlo en cuenta. El potencial satisface que:

$U(\mathbf{r})=U(\mathbf{r}+\mathbf{R})$, para todos los vectores Bravais, \mathbf{R} , de la red. La longitud de onda de los electrones al nivel de Fermi es del orden de: $\lambda_F \sim k_F^{-1} \sim 1\text{\AA}$.

La periodicidad de la red se ve distorsionada por la presencia de impurezas e imperfecciones que son importantes para obtener una conductividad que no sea infinita. Empezaremos considerando un cristal perfecto en primera aproximación y más adelante analizaremos el efecto de las imperfecciones.

El Teorema de Bloch

Resolviendo la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico obtenemos los autoestados y autoenergías del cristal. A partir del simple hecho de que el potencial es periódico llegamos al teorema de Bloch que nos dice lo siguiente:

Los autoestados del hamiltoniano electrónico, H , con el potencial $U(\mathbf{r})=U(\mathbf{r}+\mathbf{R})$, pueden elegirse de la forma:

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

donde $u_{r\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{r\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, donde \mathbf{R} es un vector de traslación de la red de Bravais.

El teorema de Bloch puede demostrarse a partir del hecho de que el operador traslación (por un vector cualquiera de la red de Bravais) conmuta con H , $[T_{\mathbf{R}}, H]=0$, de forma que los autoestados de H son también autoestados del operador de traslación. A partir de esta condición se llega a una reescritura equivalente del teorema de Bloch:

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

Otra forma alternativa de demostrar el teorema de Bloch es a partir de las condiciones de contorno de Born-Von Karman, que son una generalización de las condiciones de contorno usadas en la teoría de Sommerfeld para una caja a una red periódica general. Tomemos un cristal de volumen V que contiene N celdas primitivas definidas por los tres vectores \mathbf{a}_i . Cada lado del cristal mide $N_i \mathbf{a}_i$. A partir del teorema de Bloch y las condiciones de Born-Von Karman llegamos a la condición de cuantización que nos permite conocer los estados permitidos del cristal. El volumen de la celda de la red recíproca contiene un número de estados permitidos que es igual al número total de

sitios del cristal, $N=N_1N_2N_3$. Esto nos permite reescribir el volumen que ocupa un estado permitido en el espacio recíproco como: $\Delta k=(2\pi)^3/(V/N)=(2\pi)^3/v$, donde v es el volumen de la celda primitiva en el espacio real.

Tema 3.2. Consideraciones importantes sobre el teorema de Bloch.

La superficie de Fermi. Metales, aislantes y superconductores.

Consideraciones importantes sobre el teorema de Bloch

Es importante entender algunos aspectos importantes del teorema de Bloch y comparar los aspectos nuevos introducidos por el potencial de la red con el modelo de electrones libres.

(i) ¿Qué significado tiene el vector de ondas \mathbf{k} ?

El vector de ondas juega el mismo papel que el momento k del modelo de Sommerfeld. A pesar de ello el vector de ondas, \mathbf{k} , del sistema periódico NO es proporcional al momento real del electrón (como ocurre en el modelo de electrones libre) dado que no es un autoestado del hamiltoniano dado que se ha roto la simetría traslacional.

(iii) El vector de ondas k se puede confinar a la primera zona de Brillouin

u a otra zona primitiva de la red recíproca. Esto se deduce directamente del teorema de Bloch.

(iv) ¿Por qué aparece el índice banda n ?

Dado que resolvemos la ecuación de Schrödinger en una celda unidad primitiva de la red que satisface las condiciones de contorno de Born-Von Karman, en principio tenemos infinitas soluciones con autoestados discretos dentro de la celda unidad primitiva. Estos infinitos autoestados vienen clasificados por el índice de banda, n . El conjunto de soluciones $\epsilon_n(\mathbf{k})$ dan lugar a la estructura de bandas del cristal.

(iv) Estructura de Bandas

La estructura de bandas dada por $\epsilon_n(\mathbf{k})$ son funciones periódicas de k que se puede extender a todo el espacio recíproco (zona repetida).

(v) Velocidad media del electrón en una banda

Viene dada por el gradiente de la estructura de bandas. Los electrones en las bandas se mueven con velocidades medias que, a pesar de la interacción con los iones se mueven para siempre sin que su velocidad se degrade en contraste con las ideas de Drude.

La superficie de Fermi. Metales, aislantes y superconductores.

Uno de los grandes logros de la teoría de electrones en potenciales periódicos y el teorema de Bloch es el poder entender el comportamiento aislante, semiconductor y metálico de los distintos sistemas.

Dependiendo del llenado de las bandas podemos tener varias situaciones que dan lugar a comportamientos cualitativamente diferentes:

(i) Algunas bandas están completamente llenas y otras vacías. El sistema será aislante si el “gap” entre las bandas es mucho mayor que las excitaciones térmicas dadas por la temperatura. Si el “gap” es comparable a la temperatura entonces el sistema es un semiconductor. Dado que el número de estados permitidos en una banda es igual al número de celdas primitivas del cristal y cada nivel de energía puede ocupar 2 electrones como máximo, un “gap” entre bandas sólo puede aparecer sólo si el número de electrones de la celda primitiva es par (excepto si las bandas solapan tendríamos un semimetal).

(ii) Las bandas pueden estar parcialmente llenas. La energía de Fermi corta a las bandas dando lugar a una superficie en el espacio recíproco que es una generalización de la esfera de Fermi del gas de electrones libre. La superficie de Fermi tiene distintas ramas o secciones que corresponden a los cortes de la energía de Fermi con las diferentes bandas.

4. LA APROXIMACIÓN DE ELECTRONES CUASI-LIBRES

Resumen:

Los electrones de valencia de tipos sp de un metal convencional se mueven en un potencial cuasi-constante de forma que pueden describirse por un modelo de Sommerfeld de electrones libres perturbado por la presencia de un potencial periódico débil que se puede descomponer en los vectores de la red recíproca: $U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$.

Existen varias razones por las que podemos considerar el comportamiento de los electrones como si fueran cuasi-libres. La primera es que los electrones no pueden acceder al “core” ya que se encuentra ocupado por electrones y la segunda es debida al apantallamiento de los electrones con alta movilidad del potencial neto que siente un electrón debido a la presencia de los iones.

Teniendo el carácter cuasi-libre de los electrones, se puede descomponer la función de onda del metal en ondas planas de la forma: $\psi_{r\mathbf{k}}(r) = \sum_{\mathbf{G}} c_{r\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}}$, donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca y el vector \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin. Resolviendo la ecuación de Schrödinger en esta base de ondas planas obtenemos que: (i) cuando el vector de onda \mathbf{k} es tal que la banda asociada a, por ejemplo, el vector \mathbf{G}_1 se encuentra energéticamente lejos del resto de las bandas, la banda se corrige sólo levemente, $O(U^2)$ respecto a la dispersión original sin la perturbación originada por la presencia del potencial iónico: $\varepsilon = \hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1)^2 / 2m + O(U^2)$ mientras que la función de onda se corrige a orden lineal $O(U)$, (ii) cuando tenemos varios niveles cuasi-degenerados, es decir, muy cerca energéticamente unos de otros la corrección es de $O(U)$.

Por su gran importancia, discutamos con más detalle el caso (ii) en la situación más sencilla, es decir, cuando dos bandas con vectores de onda: \mathbf{k} y $\mathbf{k}-\mathbf{G}$ se encuentran cerca de un único plano Bragg mientras que están lejos del resto de las bandas. En este caso, cada nivel electrónico se ve fuertemente perturbado por la presencia del otro a través del potencial periódico de los iones dado que \mathbf{k} se encuentra cerca de un plano de reflexión Bragg que mezcla las dos funciones de onda correspondientes a las dos bandas sin perturbar. Para un \mathbf{k} en el plano Bragg tenemos que la degeneración de los niveles desaparece por la presencia del potencial iónico: $\varepsilon = \varepsilon^0(\mathbf{k})_{\pm} |U_{\mathbf{G}}|$, y se abre un “gap” de valor $2|U_{\mathbf{G}}|$. La función de onda es una combinación lineal de las ondas planas

asociadas con los vectores de onda \mathbf{k} y $\mathbf{k}-\mathbf{G}$: $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \pm \frac{U_{\mathbf{G}}}{|U_{\mathbf{G}}|} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}}$. El resultado fundamental que se deriva del tratamiento con electrones cuasi-libres es, por lo tanto, que el potencial iónico produce una discontinuidad energética cuando queremos pasar de una rama de energía a otra, en contraste con el caso de electrones libres donde uno pasa de manera continua de una banda a otra.

Tema 4.1 Ecuación de Schrödinger para un potencial periódico débil

La solución a la ecuación de Schrödinger para electrones Bloch con momento cristalino \mathbf{k} es dependiendo de la degeneración del sistema. Consideremos primero el sistema de electrones con potencial $U(\mathbf{r})=0$ descrito por una combinación de ondas planas.

(i) Si no hay degeneración: la solución es una onda plana con un vector recíproco de la red único

$$\psi_{\mathbf{k}} \propto e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} \text{ con energía } \varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}.$$

(ii) Si hay degeneración: la solución para el estado fundamental viene dada por una combinación lineal arbitraria de las soluciones para cada vector de la red recíproca:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m} \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}),$$

donde las energías de las ondas planas están degeneradas: $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} = \dots = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_m}$.

Resolviendo la ecuación de Schrödinger en el caso de un potencial periódico muy pequeño, $U(\mathbf{r}) \ll 1$, las soluciones asociadas con los casos (i) y (ii) se reducen a:

(i) Si no hay degeneración: para un \mathbf{k} dado, un vector recíproco particular, \mathbf{G}_1 , con su correspondiente energía, $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}$, se encuentra separado energéticamente del resto de los valores comparado con $|U(\mathbf{r})| \ll 1$.

Los niveles de energía perturbados por la presencia de las otras bandas acopladas a esta es:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{|U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_1}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}} + O(U^3),$$

de forma que la banda no perturbada se corre hacia arriba (energías más altas) si $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} > \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ y se corre hacia abajo (energías más bajas) si $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} < \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$. El corrimiento es, en todo caso, pequeño de orden $O(U^2)$. Para bandas degeneradas, por el contrario, el corrimiento es mucho más importante, como veremos de orden $O(U)$.

(ii) Si hay degeneración: En el caso degenerado, donde algunas bandas asociadas a los vectores de la red recíproca, $\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \dots, \mathbf{G}_m$, se encuentran dentro de un rango de energías de $O(U)$ pero separados energéticamente del resto de las energías:

$|\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}| \gg U$, con: $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \dots, \mathbf{G}_m$, tratamos de forma diferente unas bandas de otras. Resolviendo la ecuación de Schrödinger la función de onda completa se puede escribir como combinación lineal de los coeficientes asociados a los distintos vectores recíprocos de la red. Para los $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \dots, \mathbf{G}_m$, tenemos que los coeficiente vienen dados por:

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}} \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j} + O(U^2).$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación para los niveles cuasi-degenerados:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1})c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} = \sum_{j=1}^M U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j} + \sum_{j=1}^M \left(\sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \dots, \mathbf{G}_m} \frac{U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_1} U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j},$$

Dado que los coeficientes en el segundo término de la expresión de la derecha de la ecuación son un orden más alto en U que el primer término, las correcciones más importantes son:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i})c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^M U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j}, \text{ para } i=1, \dots, m$$

que son las ecuaciones básicas en teoría de perturbaciones para M niveles cuánticos cuasi-degenerados. Esta ecuación nos indica como, en contraste con el caso no-degenerado (caso (i)), ahora tenemos que las primeras correcciones a los coeficientes son proporcionales a U. En el caso degenerado eran proporcionales a U².

Tema 4.2 Planos Bragg. Estructura de bandas: zonas extendida, reducida y repetida

Analicemos ahora el caso más sencillo de la discusión anterior en el que tenemos dos niveles degenerados que se encuentran dentro de un rango de energías O(U) uno del otro, pero lejos de los otros niveles en la escala de U. Esto es el caso de vectores de onda que se encuentran cerca de un plano Bragg. Para vectores de onda en un plano Bragg se cumple que: $\varepsilon_{\mathbf{q}} \approx \varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}$.

Un potencial periódico débil produce los efectos más importantes en aquellos niveles electrónicos cuyos vectores de onda se encuentran cerca de otros en los que las reflexiones Bragg pueden ocurrir.

En este caso el sistema de ecuaciones a resolver nos lleva a la una ecuación de segundo orden cuyas soluciones son las energías:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}) \pm \left[\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}}{4} + |U_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2},$$

donde si el vector $\mathbf{q}=\mathbf{G}/2$, pertenece a un plano Bragg, se simplifica a:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{q}} \pm [|U_{\mathbf{G}}|].$$

La función de onda en el caso concreto para un electrón en el plano Bragg depende del signo de la componente del potencial.

Distinguimos los dos casos posibles:

(i) $U_G > 0$: En este caso la energías posibles y sus funciones de onda son:

$\varepsilon = \varepsilon_q + |U_G|$, con función de onda asociada:

$$\psi(\mathbf{r}) = 2C_{-G/2} \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} / 2) \text{ (simetría-s alrededor del origen)}$$

$\varepsilon = \varepsilon_q - |U_G|$, con función de onda:

$$\psi(\mathbf{r}) = 2C_{G/2} \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} / 2) \text{ (simetría-p)}$$

(ii) $U_G < 0$: En este caso la energías posibles y sus funciones de onda son:

$\varepsilon = \varepsilon_q + |U_G|$, con función de onda asociada:

$$\psi(\mathbf{r}) = 2C_{G/2} \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} / 2) \text{ (simetría-p alrededor del origen)}$$

$\varepsilon = \varepsilon_q - |U_G|$, con función de onda:

$$\psi(\mathbf{r}) = 2C_{-G/2} \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} / 2) \text{ (simetría-s)}$$

Las distintas simetrías de la función de onda en los distintos casos depende del signo del potencial dado que si el potencial es negativo en el origen (caso (ii)), tratará, en el estado fundamental, de acumular electrones en esta región (simetría-s) respecto a las zonas donde el potencial es positivo. En el caso de un potencial positivo en el origen (caso (i)) tratará de acumular la carga entre los iones dando lugar a la simetría p.

Estructura de bandas

La estructura de bandas se representa de tres formas diferentes. Una es la representación en la zona extendida, otra en la zona reducida y finalmente en la zona repetida. Estos diferentes tipos de representación son resultado de la periodicidad de la red recíproca.

El gap de energía

Uno de los resultados importantes que se derivan del análisis presentado es que un potencial periódico débil induce un gap energético en los planos Bragg. Cuando el potencial periódico es nulo podemos pasar de una rama de la estructura de bandas a otra de forma continua en los planos Bragg. Esto cambia en el caso de un potencial periódico débil en el que para pasar de una rama de la estructura de bandas a otra es necesario superar un salto de energía o un gap, $\Delta = 2 |U_G|$.

5. LA APROXIMACIÓN DE ORBITALES LOCALIZADOS

Resumen

En sistemas donde los electrones no son de tipo s o p, la descripción de electrones casi-independientes no es adecuada. Este es el caso de los aislantes, metales de transición y materiales moleculares. En estos sistemas, el solape entre las funciones de onda atómicas entre dos átomos vecinos es suficiente para corregir la descripción en términos de átomos aislados, pero no es lo suficientemente grande como para destruir una descripción en términos de funciones de onda atómicas. Es por tanto una descripción complementaria a la de los electrones cuasi-libres, y la combinación de ambos métodos, permite una descripción completa de la estructura electrónica de los metales de transición donde ambos tipos de electrones: localizados (tipo-d) y deslocalizados (tipo-s) se encuentran presentes. La aproximación de orbitales localizados supone expandir la función de onda en funciones onda atómicas centradas en cada átomo del

crystal: $\psi_{r\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, donde los coeficientes de la expansión se deducen a

partir del teorema de Bloch y $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ son autoestados del hamiltoniano atómico. Esta expansión es exacta cuando el potencial del cristal real coincide con el potencial atómico solamente en el rango de extensión de la función de onda atómica: $r < a$, siendo diferente de 0 cuando $r > a$. En el caso del cristal real el potencial del cristal puede diferir del atómico en la región de extensión del átomo. Por lo tanto, en el cristal real, es más preciso expandir en términos de orbitales, $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, que no son autoestados del hamiltoniano atómico. La aproximación de orbitales localizados se basa en el hecho de que si las modificaciones del potencial atómico en el cristal son pequeñas, la aproximación de orbitales atómicos para $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es una buena base para expandir la función de onda total del cristal. Para el caso más sencillo de un cristal formado por un único nivel en cada átomo, la banda “tight-binding” es:

$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \beta - 2 \sum_{n,n} \gamma(\mathbf{R}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{R})$, donde β , γ , ε_s son las integrales entre funciones de

onda en un mismo sitio, entre sitios vecinos y el nivel atómico original, respectivamente. De esta dispersión se deriva que los estados electrónicos, a pesar de estar contruidos en términos de orbitales atómicos, tienen carácter itinerante con una velocidad, cuya magnitud depende de γ .

Tema 5. 1. Descripción de los estados electrónicos en términos de orbitales atómicos localizados

La formulación de orbitales atómicos localizados se basa en asumir que el hamiltoniano total del cristal se puede aproximar cerca de un ión de la red por el hamiltoniano del átomo aislado. Supongamos que la función de onda: $\psi_n(\mathbf{r})$, es autoestado del hamiltoniano atómico, H_{at} , en $\mathbf{R}=0$. Entonces la función de onda, $\psi_n(\mathbf{r})$, debe ser muy pequeña cuando $r>a$, donde a es el parámetro de red del cristal. En el caso extremo en que el hamiltoniano completo del cristal difiera de H_{at} sólo a distancias de $r=0$ que exceden la extensión de $\psi_n(\mathbf{r})$, esta función de onda será una aproximación excelente a la función de onda estacionaria del hamiltoniano completo con autoestados, E_n , así como todas las funciones de onda atómicas, $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, centradas en todos los sitios de la red \mathbf{R} con la misma energía E_n . Este es el punto de partida en la expansión de la función de onda del cristal en términos de funciones de onda localizadas.

En una primera aproximación despreciamos los efectos del solape entre las funciones de onda entre los átomos del cristal. En primer lugar, construimos las combinaciones lineales de ondas atómicas que cumplen la condición Bloch, es decir:

$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{ik\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$. Las funciones de onda que satisfacen esta condición son:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{ik\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Estas funciones de onda son soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger con la energía atómica E_n , (con degeneración igual al número de átomos o iones del cristal), en el caso extremo en que el potencial del cristal coincida exactamente con el potencial atómico en la región del ión o átomo donde la función de onda es apreciable. Las autoenergías asociadas a estas soluciones o bandas del cristal no tendrían dispersión alguna ya que despreciamos el solape entre las funciones de onda centradas en cada uno de los átomos del cristal. En este caso, los electrones estarían localizados en los átomos sin poder propagarse a través del cristal.

La solución anterior puede corregirse asumiendo un cierto solape, aunque pequeño, entre las funciones de onda atómicas ya que son apreciables en la región entre los iones del cristal. Por lo tanto, perturbamos la solución atómica anterior y admitimos la

posibilidad de que el potencial cristalino sea algo diferente del potencial atómico cerca de cada átomo. En este caso la solución a la ecuación de Schrödinger sigue teniendo la expresión impuesta por el teorema de Bloch, es decir:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

donde las funciones de onda $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ahora no son autoestados exactos del átomo o ión, aunque son muy parecidas a las funciones de onda atómicas. Éstas se pueden describir, en general, como una combinación lineal de las funciones de onda atómicas:

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_n b_n \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

La solución más general en el que podemos tener varios niveles atómicos en cada átomo ($n=s, p, d, \dots$), la solución a la ecuación de Schrödinger nos lleva a un problema de autovalores, uno para cada banda del cristal.

El problema se simplifica enormemente en el caso de que tengamos un solo orbital por sitio. En el próximo capítulo aplicaremos el método tight-binding a las situaciones más sencillas posibles: una banda de tipo-s en el caso de una cadena lineal de átomos y una red cúbica. Más adelante discutiremos el caso del polyacetyleno, que con dos átomos por celda unidad es un ejemplo realista de un sistema no muy complicado de tratar con el método tight-binding.

Tema 5.2. Ejemplos de cálculo de estructura de bandas y comparación de distintos métodos

(i) Banda tight-binding a partir de un sólo orbital-s en cada átomo: En este caso, nos quedaríamos con un único término en la expansión de la función de onda atómica, $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, en cada sitio de la red. Nos quedamos, por lo tanto, con el término $m=s$ en la expansión.

La ecuación de Schrödinger para una cadena unidimensional con un único orbital por sitio nos lleva a la relación de dispersión siguiente:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}},$$

donde α, β, γ , son el solape entre funciones de onda entre distintos sitios del cristal, la corrección a la energía atómica debida a corrección del nivel atómico por el potencial del cristal y la amplitud de “hopping” entre átomos distintos del cristal, respectivamente. Si tomamos únicamente los vecinos más próximos a cada átomo del cristal, tenemos que la dispersión se simplifica a:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \beta - 2 \sum_{n.n.} \gamma(\mathbf{R}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$$

La expresión anterior es fácilmente generalizable a un red tridimensional.

A partir de este ejemplo sencillo, podemos recuperar usando la ecuación obtenida para la dispersión el límite de electrones libres cuando $k \rightarrow 0$, es decir, para electrones con longitudes de onda mucho más grandes que la distancia entre los átomos de la red, los electrones no sienten prácticamente el potencial del cristal, como uno podría esperar. Otra de las consecuencias que se derivan del tratamiento “tight-binding” es el hecho de que los electrones tienen carácter itinerante a pesar de la presencia del potencial cristalino. Esto se debe al teorema de Bloch que implica que la probabilidad de encontrar un determinado electrón en cualquier celda del cristal sea la misma. La velocidad de los electrones es proporcional a γ que nos cuantifica la magnitud de la dispersión de los electrones y la amplitud de probabilidad de que un electrón salte de un átomo al vecino.

(ii) Banda tight-binding en el polyacetyleno: El polyacetyleno es el ejemplo más sencillo de sistema unidimensional cuya celda unidad contiene dos átomos por celda unidad. Una extensión de las ecuaciones anteriores incluyendo el hecho de que ahora necesitamos, como mínimo, dos orbitales atómicos por cada celda unidad para describir el sistema, nos lleva al resultado de que tenemos dos bandas (en vez de una como en el caso anterior).

6. TEORÍA CLÁSICA DE LAS VIBRACIONES DE UN CRISTAL

Resumen

Uno de los problemas importantes del modelo de red iónica estática es el de predecir, por ejemplo, una conductividad infinita, un calor específico lineal con la temperatura y una conductividad térmica en aislantes nula. Esto es contrario a lo observado en muchos sólidos donde: la resistividad es no nula variando como: $\rho \approx T^5$, para temperaturas bajas y $\rho \approx T$, para temperaturas altas, el calor específico $C_v \approx T^3$ a T baja y tiende a una constante $C_v \approx \text{const.}$ a T alta, y la conductividad térmica de los aislantes es distinta de cero a pesar de que hay una gap electrónico. Las vibraciones de la red son responsables del comportamiento de las propiedades de transporte y termodinámicas de los sólidos descrito.

Es posible hacer una primera descripción de las vibraciones de la red a partir de una teoría clásica de las mismas y entender las limitaciones de la teoría clásica al ir un paso más allá introduciendo la cuantización de las vibraciones del cristal, tal y como haremos en el capítulo siguiente. La versión clásica de las vibraciones del cristal nos lleva a la ley de Dulong y Petit, por la cual el calor específico es: $C_v \approx 3nk_B = \text{const.}$, es decir, no depende de la temperatura, en contraste con lo observado experimentalmente. Las desviaciones del comportamiento experimental a temperaturas bajas se debe a despreciar los efectos cuánticos de las vibraciones del cristal. Con el objeto de cuantizar las vibraciones, consideramos primero los modos normales de vibración de una cadena unidimensional monoatómica armónica clásica de N átomos. Tomando condiciones periódicas de contorno encontramos que el número de modos normales de vibración denotados por el vector de ondas k es de N y la frecuencia de las vibraciones depende linealmente con k en el límite: $k \rightarrow 0$, es decir, $\omega \approx ck$, donde c es la velocidad de grupo o de propagación de las ondas. Este comportamiento es el que se encuentra en la propagación de las ondas acústicas en un medio, como cabe de esperar. Por esta razón, a estos modos se les conoce con el nombre de modos “acústicos”. Si la cadena contiene dos átomos por sitio, entonces existen, aparte de los modos acústicos, los modos ópticos, de forma que tenemos 2N modos asociados con los 2N grados de libertad del sistema. Los modos ópticos tienen una dispersión muy pequeña comparada con los acústicos. La rama óptica describe simplemente dos iones de masa M formando una molécula diatómica vibrando con frecuencia: $\omega = \sqrt{2K/M}$, con una cierta

dispersión debida a la interacción entre las celdas (que contienen los dos iones) asociada con el resorte de constante G . Debido a la fuerza del resorte K , los átomos de cada celda unidad vibran fuera de fase. Los modos acústicos son equivalentes a los modos normales de una cadena lineal monoatómica de masa $2M$ acopladas por una constante de acoplo G débil: $K \geq G$. En este caso, los átomos de la celda unidad vibran en fase, evitando estirar el resorte de constante K que los mantiene unidos.

Tema 6.1 Limitaciones de la teoría estática de la red iónica. Teoría clásica del cristal armónico.

Limitaciones de la teoría estática de la red iónica

En los capítulos anteriores hemos asumido que los iones del cristal se encuentran parados y hemos estudiado el comportamiento de los electrones en presencia de una red estática. Estos modelos presentan una serie de limitaciones y fallos, que resumimos a continuación.

(i) Propiedades de equilibrio:

Calor específico

El calor específico de un metal es generalmente proporcional a T^3 . Este comportamiento es difícil de entender a partir de un modelo de electrones únicamente donde la dependencia con la temperatura que esperaríamos es lineal: $C_V \approx \gamma T$ con la temperatura hasta temperaturas comparables con la temperatura de Fermi T_F .

En aislantes descritos en un modelo de red estática tienen un gap E_g y el calor específico es: $C_V \approx e^{-E_g/2kT}$, cuando $kT < E_g$. En realidad lo que se observa es una dependencia T^3 a temperaturas bajas. La dependencia $C_V \approx T^3$, sólo se puede entender introduciendo la dinámica de la red usando la mecánica cuántica.

Densidad y energía de cohesión

Las vibraciones cuánticas de la red, incluso a $T=0$, dan lugar a modificaciones en la densidad y la energía de cohesión (por ejemplo: Ne y Ar). En He^3 o He^4 son muy sustanciales y no se pueden desestimar ni en primera aproximación.

Expansión térmica

A $T=0$, la expansión térmica de aislantes y metales está relacionada directamente con los grados de libertad iónicos. Las vibraciones de la red dan lugar a una corrección muy pequeña del tamaño del sistema en equilibrio, pero tienen una importancia fundamental en la expansión térmica del cristal.

Fundición

A temperaturas $T > T_F$ los metales y los sólidos en general se funden debido a las vibraciones de la red aumentando con la temperatura.

(ii) Propiedades de transporte:

Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación

Para un potencial periódico perfecto un electrón no sufriría colisiones y la conductividad eléctrica y térmica sería ∞ . Las vibraciones de la red alrededor de la periodicidad perfecta dan lugar a la resistividad observada experimentalmente:

$$1/\tau(T) \propto T^3, \rho(T) \propto T^5, \text{ a } T \text{ altas}$$

$$1/\tau(T) \propto T, \rho(T) \propto T, \text{ a } T \text{ bajas}$$

Ley de Wiedemann-Franz

Las desviaciones a temperaturas intermedias de la Ley de Wiedemann-Franz se pueden explicar de forma sencilla a partir de las colisiones de los electrones por las vibraciones de la red.

Superconductividad

A temperaturas menores de $T \ll 20 \text{ K}$, la resistividad se anula: $\rho(T) = 0$, lo que se debe a las vibraciones de la red. En una red estática no se observaría el fenómeno de la superconductividad.

Conductividad térmica en aislantes

¿Cómo podríamos explicar la conductividad térmica en aislantes en un modelo de red estático?

Dado que existe un gap, los electrones no podría conducir calor. El calor se puede transportar a través de las vibraciones de la red. Esto es lo que ocurre por ejemplo en el diamante.

(iii) Interacción de la radiación con el sólido:

Dispersión de rayos X y dispersión de neutrones

Las intensidades de los picos Bragg predichas por el modelo estático de red son incorrectas. Las vibraciones de la red reducen la amplitud incluso a $T=0$ y dan lugar a scattering inelástico cambiando la energía del neutrón en un proceso dispersión de neutrones.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, es necesario mejorar el modelo de red estática e introducir la dinámica de la red. En un primer paso, asumimos el movimiento clásico de los iones de la red. Las hipótesis de este modelo son las siguientes:

1. El valor medio de cada ión es un punto de la red Bravais. \mathbf{R} nos da la posición media pero no la instantánea.
2. Las desviaciones del ión de su valor de equilibrio son pequeñas comparadas con la separación entre los iones. (aproximación armónica)
3. El movimiento de los iones están desacoplados del movimiento de los electrones. (aproximación adiabática de Born-Oppenheimer)

La hipótesis 1. nos lleva a describir la posición del ión como:

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}),$$

donde $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ describe la desviación del equilibrio del ión que en media se encuentra alrededor de \mathbf{R} .

En el equilibrio, la energía potencial total del cristal es:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(\mathbf{R}),$$

Teniendo en cuenta las desviaciones tenemos que el potencial cristalino es:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')),$$

y debemos resolver el hamiltoniano en presencia de este potencial:

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{P(\mathbf{R})^2}{2M} + U,$$

donde P denota el momento del ión vibrando alrededor de la posición de equilibrio, \mathbf{R} .

Tema 6.2 La teoría clásica del cristal armónico. El calor específico: la ley de Dulong y Petit.

Usando la aproximación armónica (punto 2.), consideramos desviaciones pequeñas de las posiciones de equilibrio, es decir: $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \ll 1$. Expandiendo el potencial en serie de Taylor llegamos a que el potencial se puede aproximar como:

$$U \approx U_{eq} + U_{ham},$$

donde la parte armónica viene dada por:

$$U_{ham} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu\nu} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}'),$$

donde:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{,\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{,\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Estas cantidades son muy difíciles de calcular en general, adecuadamente. El problema fundamental es el acople de la dinámica de los iones con los electrones de valencia. Cuando el sólido se deforma desplazando los iones de su posición de equilibrio, las funciones de onda se deforman también.

Usando la aproximación adiabática podemos atenuar este problema, basándonos en el hecho que los electrones se desplazan a velocidades mucho más altas que los iones:

$$\frac{V_F}{V_{\text{ion}}} \gg 1, \text{ los electrones se ajustan automáticamente a la posición de los iones cuando}$$

estos se desplazan de la posición de equilibrio por una cantidad $\mathbf{u}(\mathbf{R})$.

El calor específico y la Ley de Dulong y Petit

Para incorporar la dinámica de la red en la densidad de energía de un cristal debemos hacer una media sobre todas las configuraciones posibles de los iones de la red:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \beta = 1/kT$$

donde $d\Gamma = \prod_{k\mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dP_{\mu}(\mathbf{R})$ y $\langle u \rangle$ es la energía interna media por unidad de volumen. Esta energía se puede reescribir como:

$$\langle u \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H}.$$

Podemos extraer la dependencia de la energía interna con la temperatura haciendo el cambio de variables:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \mathbf{u}'(\mathbf{R})$$

$$\mathbf{p}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \mathbf{p}'(\mathbf{R})$$

Introduciendo este cambio de variables tenemos que:

$$\langle \mathbf{u} \rangle = \mathbf{u}^{\text{eq}} + 3nkT.$$

A $T=300$ K, la energía térmica es $kT=0,03$ eV, que es mucho más pequeño que la energía de Fermi (alrededor de 2-10 eV).

El calor específico queda:

$$C_v = 3nk,$$

que es independiente de la temperatura y es la ley de Dulong y Petit.

Este valor es aproximadamente $C_v \sim 24.9$ erg/Kmol.

Experimentalmente, el calor específico difiere enormemente de la ley de Dulong y Petit:

1. El valor experimental del calor específico va a 0 cuando $T \rightarrow 0$, a diferencia del valor predicho por la ley de Dulong y Petit que es constante a bajas temperaturas.
2. A temperaturas grandes el valor experimental del calor específico tampoco converge exactamente al valor predicho por la ley de Dulong y Petit.

Las desviaciones descritas en el punto 1 son imposibles de explicar de forma clásica y necesitamos una teoría cuántica de las vibraciones de la red para poder explicar el comportamiento a bajas temperaturas.

Las desviaciones del punto 2 se deben a la aproximación armónica. A temperaturas altas, el desplazamiento de los iones es tan grande que la aproximación armónica deja de ser válida ya que términos de órdenes más altos no son despreciables.

Tema 6.3 Modos normales de una cadena unidimensional monoatómica

Para el caso de una cadena unidimensional de N átomos en la que la posición de los átomos de la cadena vienen dados por $R = na$.

La energía potencial tiene la forma:

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

donde $K = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$.

Las ecuaciones de movimiento clásicas en presencia de este potencial son:

$$M \frac{d^2 u}{dt^2} = F_{tot} = -K [2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)]$$

Estas ecuaciones describen un modelo de osciladores acoplados que conectan los vecinos más cercanos.

Tomando las condiciones de contorno de Born-Von Karman:

$$\begin{aligned} u([N + 1]a) &= u(a) \\ u(0) &= u(Na) \end{aligned}$$

lo que significa que la cadena de N átomos se cierra para formar un anillo.

Las soluciones a las ecuaciones de movimiento bajo las condiciones de contorno anteriores son de la forma:

$$u(na, t) = Ae^{i(kna - \omega t)}.$$

Si cambiamos una de estas soluciones por una cantidad de $2\pi/a$, el desplazamiento no se ve afectado. Por lo tanto, usando las condiciones de contorno periódicas hay N valores

de k consistentes con: $k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N}$, con m siendo un número entero. Seleccionamos los

k de forma que estén entre $-\pi/a$, π/a , de forma que los N valores de m varían entre: $m = -N/2, -(N-1)/2, \dots, -1, 0, 1, \dots, +(N-1)/2, +N/2$.

Introduciendo la solución para el desplazamiento de los iones, $u(na, t)$, en la ecuación de movimiento, obtenemos las frecuencias de oscilación y a la relación de dispersión:

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} |\sin(ka/2)|$$

Las soluciones que nos describen el desplazamiento de los iones vienen dadas por las partes real e imaginaria de las amplitudes, es decir, $\cos(kna - \omega t)$ y $\sin(kna - \omega t)$.

Tenemos N valores de k que dan lugar a valores distintos y únicos de la frecuencia $\omega(k)$, de forma que tenemos 2N soluciones independientes. Esto es así ya que es suficiente quedarse sólo con las frecuencias positivas en la raíz cuadrada ya que $\omega(k)$ es una función par de k, de forma que la solución para $(k, -\omega(k))$ es equivalente a la solución $(-k, \omega(k))$ y la solución $(-k, -\omega(k))$ es equivalente a la solución $(k, \omega(k))$ dado que son conjugadas unas de las otras.

Dado que: $\cos(kna - \omega(t + \frac{2\pi}{\omega})) = \sin(kna - \omega t)$, en realidad sólo tenemos N “modos normales” a partir de los cuales se puede describir de forma completa la dinámica de la

cadena. Cualquier vibración de la red se puede describir como una combinación lineal de estos modos normales. En conclusión, dadas las posiciones y velocidades de los N átomos de la cadena (son ecuaciones diferenciales de segundo orden) que determinado por completo el movimiento arbitrario de la cadena lineal.

Las soluciones encontradas describen ondas que se propagan a lo largo de la cadena en velocidad de fase $c = \omega/k$, y velocidad de grupo $v = \partial\omega/\partial k$. Cuando la longitud de onda es mucho más grande que el parámetro de red, tenemos que:

$$\omega \approx c |k|,$$

es decir, la dispersión es lineal con k , donde la velocidad de grupo: $c = a\sqrt{K/M}$. Esta coincide con la velocidad de fase ya que la dispersión es lineal. Recuperamos por tanto el límite de propagación en un medio continuo como podría ser el caso de las ondas de sonido o de la propagación de la luz.

Esta dispersión lineal deja de ser lineal cuando las longitudes de onda se hacen comparables al parámetro de red. En concreto, para $k = \pm\pi/a$, encontramos que la dispersión se aplana y, por lo tanto, la velocidad de grupo se anula.

Tema 6.4 Modos normales de una cadena unidimensional con una base diatómica: modos acústicos y ópticos.

Consideremos ahora un caso más complicado en el que tenemos dos átomos por celda unidad. Estos están situados en las posiciones na y $na+d$. Tomamos $d \leq a/2$ y los iones idénticos. Dado que las distancias entre los iones es diferente, esto es equivalente a tener un sistema de muelles con diferentes constantes elásticas K y G que se repiten en una cadena lineal.

El potencial armonico de esta red se modifica respecto al caso de muelles con la misma constante elástica ya que un punto de la cadena ahora siente una fuerza más fuerte para los pares separados una distancia d que los separados una distancia $a-d$.

Llamando $u_1(na)$ y $u_2(na)$ a los desplazamientos del átomo 1 alrededor de la posición de equilibrio na y de la posición $na+d$, respectivamente. Asumimos que $K \geq G$.

El potencial armónico se modifica ahora incluyendo estas dos constantes:

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

y las ecuaciones de movimiento clásicas para este sistema de osciladores acoplados tienen soluciones de la forma:

$$\begin{aligned} u_1(na) &= A_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) &= A_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned}$$

donde $k=2\pi n/(aN)$. Introduciendo estas soluciones en las ecuaciones de movimiento llegamos a la ecuación matricial 2x2 cuyo determinante nos da las frecuencias de vibración posibles del sistema :

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

y la relación entre las amplitudes del modo acústico y óptico es:

$$\frac{A_2}{A_1} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}.$$

Tenemos, por lo tanto, dos soluciones posibles para los N valores de k, dando lugar a 2N grados de libertad lo que refleja el hecho de que tenemos 2 iones por cada celda unidad.

□ Analicemos ahora las soluciones encontradas en algunas situaciones límite especiales:

(i) Para longitudes de onda de vibración mayores que el parámetro de red $k \ll \pi/a$, tenemos que: $\cos(ka) \approx 1 - (ka)^2 / 2$ y la rama óptica queda, en este límite:

$$\omega \approx \sqrt{\frac{2(K + G)}{M}}$$

y la rama acústica queda:

$$\omega \approx \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}ka.$$

La función de onda se simplifica en este límite a:

$$\frac{A_2}{A_1} = \mp \frac{K+G}{|K+G|} = \mp 1,$$

donde el signo menos corresponde al modo óptico y el más al modo acústico.

Físicamente el modo óptico corresponde a un movimiento fuera de fase 180° de los dos iones en la celda unidad. Por el contrario, el modo acústico corresponde a un movimiento en fase de los dos iones de la base.

(ii) En el límite de longitudes de onda comparables al parámetro de la red del cristal $k = \pi/a$, las raíces ahora son:

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}} \text{ y } A_2 = -A_1$$

y

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}} \text{ y } A_2 = A_1$$

Para $k = \pi/a$, las amplitudes entre dos celdas unidad vecinas están desfasadas 180° . Para la rama acústica, los iones dentro de una celda se encuentran en fase, mientras que para la rama óptica los iones dentro de la celda vibran fuera de fase.

(iii) Para $K \gg G$, tenemos que el resorte entre iones dentro de la celda es mucho más grande que entre dos celdas unidad. En este caso podemos expandir en G/K y quedándonos con los términos de $O(G/K)$ llegamos a que el modo óptico vibra con frecuencia:

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}} [1 + O(G/K)] \text{ y } A_2 / A_1 \approx -1.$$

Por otro lado, el modo acústico:

$$\omega = \frac{2G}{M} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| [1 + O(G/K)] \text{ y } A_2 / A_1 \approx 1.$$

La rama óptica describe simplemente dos iones de masa M formando una molécula diatómica vibrando con una frecuencia $\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}$. Dado que G/K no es cero, hay una pequeña dispersión del modo óptico debido a la interacción entre celdas. Los átomos dentro de la celda vibran fuera de fase con la frecuencia dominada por la constante de fuerza K . La rama acústica es la misma que la de una cadena lineal de átomos de masa $2M$ acoplados por una constante de acoplo G débil. Los átomos vibran en fase de forma que evitan tener que estirar el muelle grande de constante K bajando la energía del sistema.

(iv) Si las constantes de los resortes son iguales: $K=G$. Recuperamos el caso de una cadena monoatómica con parámetro de red $a/2$.

7. TEORÍA CUÁNTICA DE LAS VIBRACIONES EN UN CRISTAL

Resumen

El modelo clásico de las vibraciones de un cristal predice que el calor específico es constante con la temperatura mientras que experimentalmente se encuentra que va como T^3 en muchos sólidos. Cuantizando el hamiltoniano clásico que describe las vibraciones armónicas del cristal por medio de la introducción de operadores de creación y destrucción: a y a^\dagger llegamos a que las autoenergías del hamiltoniano a $T=0$ son:

$$E = \sum_{\mathbf{k},s} (n_{\mathbf{k}s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{k}), \text{ es decir, la suma de las energías de cada uno de los } 3N$$

($s=1,\dots,3$ y \mathbf{k} puede tomar N valores independientes) osciladores armónicos independientes que describen el cristal y la función de onda es el producto de las funciones de onda describiendo cada uno de los osciladores independientes. El espectro de excitaciones del cristal para cada modo de vibración \mathbf{k} y polarización s viene especificado por los números: $n_{\mathbf{k}s}=0, 1, 2, \dots$. De forma equivalente podemos introducir el fonón y especificar la excitación del cristal por el número, $n_{\mathbf{k}s}$, de fonones de polarización s y vector de onda \mathbf{k} que se encuentran al mismo tiempo en el cristal. Esto permite visualizar las excitaciones del cristal de una forma mucho más intuitiva y directa. A partir de las ecuaciones termodinámicas para la densidad de energía del sistema basadas en la estadística cuántica obtenemos que el valor medio de fonones especificados por \mathbf{k} y s presentes en el equilibrio térmico a temperatura

$$T: n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\mathbf{k})/T} - 1}. \text{ En el límite en que } T \rightarrow 0, \text{ el valor específico se comporta}$$

como: $Cv \propto T^3$ y a temperaturas altas recuperamos el límite clásico dado por la ley de Dulong y Petit, es decir, $Cv = 3nk_B$. La expresión cuántica del calor específico nos da el comportamiento con la temperatura en todo el rango de temperaturas. Debye introdujo un modelo sencillo para entender la región intermedia de temperaturas. Linearizando la dispersión de las 3 bandas acústicas y ópticas del cristal obtuvo una expresión para el calor específico en todo el rango de temperaturas recuperando la dependencia: $Cv \propto T^3$, a T baja y la ley de Dulong y Petit a T alta. La temperatura de Debye, Θ_D , separa la región de temperaturas $T < \Theta_D$, en la que la estadística cuántica es relevante de las temperaturas altas $T > \Theta_D$, en la que domina la estadística clásica. La escala de Debye es aproximadamente de 100 K, por tanto mucho más pequeña que T_F que es alrededor de 10000 K. Einstein introdujo otro modelo de interpolación para la contribución de los

modos ópticos al calor específico. En este caso, la rama óptica se sustituye por una única frecuencia ω_E independiente del momento lineal y la contribución al calor específico debida al modo óptico se va a cero exponencialmente cuando $T \rightarrow 0$, indicando la dificultad de excitar térmicamente los modos ópticos cuando $T \ll \Theta_E$, donde Θ_E es la temperatura de Einstein. Para $T > \Theta_E$, cada modo óptico contribuye nk_B como en la ley de Dulong y Petit. El modelo de Einstein predice una supresión demasiado rápida del calor específico a T bajas comparada con las observaciones experimentales. Esto se debe a que desprecia los modos acústicos de baja energía que, por el contrario, tiene en cuenta el modelo introducido por Debye. A pesar de la crudeza del modelo (fue la primera aplicación de la mecánica estadística cuántica a los sólidos llevada a cabo por Einstein), explicaba la desviación respecto a la ley de Dulong y Petit en el límite $T \rightarrow 0$. El calor específico de un metal real contiene contribuciones de los fonones y los electrones. La escala de temperaturas a la cual el comportamiento $C_V \propto T$ dominado por los electrones se convierte en $C_V \propto T^3$, dominado por los fonones es: $T_0 \approx 1K$. Esto explica por qué en muchos metales el comportamiento lineal del calor específico debido a excitaciones electrónicas sólo se observa a temperaturas muy bajas: $T < 1 K$.

Tema 7.1 Cuantización del cristal armónico: fonones.

Hemos visto como la teoría clásica de los sólidos no reproduce la dependencia con la temperatura observada experimentalmente del calor específico ya que, en el cristal clásico, C_V no depende de la temperatura

Esta dependencia se puede explicar a partir de una teoría cuántica de los sólidos. El hamiltoniano del cristal armónico tridimensional que queremos cuantizar es:

$$H_{arm} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{P(\mathbf{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu\nu} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}').$$

Para especificar los autoestados de energía del cristal armónico de N iones, lo describimos por 3N osciladores independientes (uno por cada grado de libertad) con frecuencias asociadas a cada uno de los 3N modos normales de vibración.

Cuantización del hamiltoniano armónico en una dimensión

Para un modo normal de vibración con frecuencia ω tenemos que el hamiltoniano clásico viene dado por:

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Kq^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2,$$

con la frecuencia: $\omega = \sqrt{K/m}$ y K la constante de vibración del modo normal.

Es conveniente introducir operadores de creación y destrucción en función del momento lineal y la posición:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}q + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p$$
$$a^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}q - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p$$

La condición de cuantización implica que el conmutador: $[q, p] = i\hbar$. A partir de esta condición llegamos a que los operadores creación y destrucción satisfacen las relaciones de conmutación: $[a, a^+] = 1$.

Podemos reexpresar el hamiltoniano del oscilador armónico en función de los operadores creación y destrucción como:

$$h = \hbar\omega\left(a^+ a + \frac{1}{2}\right)$$

obteniendo:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

donde n es número entero positivo o nulo. Los autoestados del sistema se denotan por $|0\rangle, \dots, |n\rangle$. Las energías obtenidas resultan de la relación: $a^+ a |n\rangle = n |n\rangle$, que nos

lleva a que: $h |n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) |n\rangle$.

Para un cristal armónico tri-dimensional, el hamiltoniano se diagonaliza inmediatamente extendiendo el caso de un oscilador a este caso más general. Tenemos que:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}),$$

donde s es la polarización. H no es más que la suma de $3N$ osciladores independientes, cada uno especificado por un vector \mathbf{k} y s . Para un sólo ión por celda unidad $s=1,\dots,3$.

La energía total del sistema armónico no es más que la suma de las energía de cada uno de los osciladores individuales contenidos en H :

$$E = \sum_{\mathbf{k},s} (n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\mathbf{k}),$$

y la función de onda es el producto de las funciones de onda de cada uno de los osciladores independientes.

Fonones

Los modos normales tienen un espectro de excitaciones especificados por los números, $n_{\mathbf{k}s}$, que nos dicen la excitación del modo normal del tipo \mathbf{k} con polarización s del cristal. Esto admite una interpretación que es físicamente más intuitiva y viene dado por el número de fonones del tipo \mathbf{k}, s que se encuentran en el cristal. La descripción en términos de fonones es formalmente equivalente a la definición más convencional.

Tema 7.2 Calor específico del cristal armónico cuántico

A partir de la densidad de energía térmica podemos calcular el calor específico del cristal armónico.

La densidad de energía es:

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \text{ con } \beta = 1/kT.$$

Esta expresión se puede obtener de manera alternativa a partir de la $f = \ln(\sum_i e^{-\beta E_i})/V$.

A partir de esta función podemos obtener la densidad de energía:

$$u = -\frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}},$$

introduciendo las energías de los modos normales de vibración en f obtenemos la expresión compacta:

$$f = \frac{1}{V} \ln \prod_{\mathbf{k},s} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}},$$

y la densidad de energía térmica queda finalmente:

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right),$$

donde encontramos que:

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1}.$$

Esta cantidad nos mide el valor medio de los fonones del tipo \mathbf{k}, s que se encuentran presentes en el equilibrio térmico a una temperatura dada T .

Llegamos, por lo tanto, a la expresión cuántica de la energía térmica que se escribe como:

$$u = u^{eq} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1},$$

que es muy diferente de la energía clásica que depende linealmente con T.

El calor específico del sistema se puede ahora calcular a partir de esta energía, simplemente derivando respecto a la temperatura, es decir:

$$C_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \right).$$

Para comparar con la Ley de Dulong y Petit consideremos dos límites del calor específico:

(i) Temperaturas altas: Cuando todos los fonones están en estados excitados a energías altas de forma que la temperatura es mucho mayor que las energías de excitación, es decir, $x = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{kT} \ll 1$, podemos expandir en serie de Taylor:

$$\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \dots + O(x^3) \right).$$

Si nos quedamos con el primer término de la expansión obtenemos al ley de Dulong-Petit, es decir, $C_V = 3nk$ (con $n=N/V$).

El segundo término de la expansión no contribuye ya que es constante. El tercer término lineal en x corrige la ley clásica disminuyendo su valor en:

$$C_V \approx 3nk - \frac{1}{V} \frac{1}{kT^2} \frac{\hbar^2}{12} \sum_{\mathbf{k}s} \omega_s(\mathbf{k})^2,$$

en buen acuerdo con observaciones experimentales.

(ii) Temperaturas bajas: En este límite, los modos normales que cumplen la condición

$$x = \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{kT} \ll 1, \text{ contribuyen muy poco dado que el integrando se hace}$$

exponencialmente pequeño. Los únicos modos que contribuyen a la integración que aparece en el calor específico son los modos acústicos ya que se cumple que:

$$\omega_s(\mathbf{k}) \rightarrow 0 \text{ cuando } \mathbf{k} \rightarrow 0. \text{ Teniendo esto en cuenta evaluamos el calor específico}$$

despreciando los modos ópticos y aproximando los modos acústicos por:

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k.$$

En el límite de temperatura baja, $T \rightarrow 0$, el calor específico queda:

$$C_V \approx \frac{2\pi^2}{5} k \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3,$$

recuperando el límite de temperaturas bajas que se observa experimentalmente.

Tema 7.3 Modelos de Debye y Einstein del calor específico

Modelo de Debye

La dependencia exacta del calor específico con T se podría obtener integrando numéricamente. Conocida la dependencia con T en los límites de temperatura altas y bajas, nos interesa tener una forma sencilla de interpolar entre estos dos límites.

Debye introdujo un modelo muy sencillo de las vibraciones del cristal con este objetivo.

Este modelo se basa en tomar la misma dispersión lineal para las tres ramas acústicas e introducir un *cut-off* en la integración en vez de integrar en todo el rango de momentos.

Evaluamos la integración sobre una esfera de radio k_D , que se escoge de manera que contenga un número N de vectores de onda (N \equiv número de átomos del cristal).

Introducimos la frecuencia y la temperatura de Debye: ω_D y Θ_D . La temperatura de Debye nos da la escala de temperaturas por encima de la cual los modos normales comienzan a excitarse. Por debajo de la temperatura de Debye los modos comienzan a congelarse. Es decir, es la escala que nos separa el comportamiento cuántico a bajas temperaturas del comportamiento clásico a temperaturas altas.

El modelo de Debye predice, para $T < \Theta_D$, para el calor específico:

$$C_V = 234nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3,$$

mientras que para temperaturas altas, $T \gg \Theta_D$, el calor específico se reduce a la ley de Dulong y Petit:

$$C_V \approx 3nk_B.$$

Los valores experimentales de la temperatura de Debye en metales típicos es de:

$\Theta_D \approx 100K$. En el diamante se encuentran temperaturas de Debye mucho más grandes del orden de 1900 K. La escala de Debye, en cualquier caso es órdenes de magnitud más pequeña que la temperatura de Fermi que es aproximadamente $T_f \sim 10000$ K.

Modelo de Einstein

En un cristal con una base poliatómica el modelo de Debye lineariza las 3 bandas acústicas y también las ópticas hasta un radio del vector de ondas k_D que se fija para que contenga el mismo número de estados que las dos zonas (si es un cristal diatómico) de Brioullin.

Una descripción alternativa es en términos de la aproximación de Debye para las ramas acústicas y la aproximación de Einstein para la rama óptica. Las ramas acústicas se linearizan hasta un radio k_D que contenga el mismo número de estados que la primera zona de Brillouin, mientras que la rama óptica se sustituye por una rama constante de frecuencia, ω_E independiente del vector de ondas.

La contribución a la densidad de energía debida a la excitación del modo de Einstein es:

$$u_E = \frac{n\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}} - 1},$$

y la contribución al calor específico:

$$C_V = pnk \frac{\left(\frac{\hbar\omega_E}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_E}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega_E}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Definimos la temperatura de Einstein como $\Theta_E = \hbar\omega_E / k_B$.

Para temperaturas, $T > \Theta_E$, recuperamos la ley de Dulong y Petit:

$$C_V \approx pnk_B,$$

es decir, cada modo óptico contribuye nk como en la ley clásica de Dulong y Petit, mientras que a temperaturas bajas, $T < \Theta_E$

$$C_V \approx pnk \left(\frac{\hbar\omega_E}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_E}{kT}},$$

indicando la supresión exponencial de la contribución de los modos ópticos al calor específico indicando la dificultad de excitarlos térmicamente en el límite de $T \rightarrow 0$.

Dado que aparte de las contribuciones de las vibraciones de la red al calor específico también hay que tener en cuenta las contribuciones debidas a los electrones, es interesante conocer la escala de temperaturas, T_0 , por debajo de la cual se recupera el régimen lineal del calor específico.

Esta temperatura se puede calcular igualando el calor específico debido a los fonones y el debido a los electrones en metales típicos. Esto ocurre cuando:

$$T_0 = \sqrt{\frac{5}{24\pi^2}} \sqrt{\frac{Z\Theta_D}{T_F}} \Theta_D \approx 1K.$$

Sólo a temperaturas muy bajas se puede observar el régimen lineal del calor específico:

$C_V \approx \gamma T$, que domina sobre la contribución de fonones que va como T^3 .

8. MODELO SEMICLÁSICO DE LA DINÁMICA DE ELECTRONES EN METALES.

Resumen

El límite semiclásico de la dinámica de los electrones consiste en tratar los campos eléctricos y magnéticos externos clásicamente en las ecuaciones que describen la posición y el momento del electrón si los campos externos varían en una escala mucho más grande que el parámetro de red, a . La velocidad de grupo del paquete de ondas que describe la trayectoria del electrón viene dado por (en 1-D): $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}}$, para la velocidad de un electrón en una determinada banda en el estado \mathbf{k} , con la extensión natural al gradiente de $\epsilon(\mathbf{k})$ en el caso 3-D. Por el contrario, el potencial de la red se trata de forma cuántica ya que varía en la escala del parámetro de red.

Uno de los grandes éxitos de la teoría cuántica de sólidos es la explicación de por qué algunos sólidos son aislantes, otros semiconductores y otros metálicos. Esto es debido a la existencia de una estructura de bandas con zonas energéticamente prohibidas.

Es fácil demostrar que si todos los estados de una zona de Brillouin se encuentran separados energéticamente de los estados correspondientes a las demás zonas por un “gap”, entonces la corriente total debida a estos electrones (dentro de la zona llena) es siempre nula. Esto es lo que ocurre en los aislantes que debido a que tienen un número par de electrones por celda unidad del cristal en una misma zona de Brillouin, existe el mismo número de electrones moviéndose en un sentido que en otro. En los semimetales ocurre que a pesar de tener un número par de electrones, éstos están distribuidos en distintas zonas de Brillouin, comportándose como los metales. En una zona de Brillouin parcialmente llena puede ocurrir que haya más electrones moviéndose en un sentido que en otro, de forma que la corriente neta no se anula, como ocurre en los conductores convencionales.

La presencia del potencial de la red (a través de la existencia de la estructura de bandas) modifican la descripción clásica de la conducción en metales propuesta en el modelo de Drude: (i) los portadores efectivos de la conducción no tienen por que ser los electrones y (ii) la masa de los portadores no tiene por que ser la masa del electrón. Estos son los dos puntos fundamentales que trataremos de discutir en el presente capítulo.

A partir de las ecuaciones semiclásicas en presencia de un campo eléctrico constante, encontramos que el vector de ondas del electrón aumenta uniformemente con el tiempo.

La aceleración del electrón en 1-D es: $a = eE / m_{eff}$, donde $1 / m_{eff} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2}$, con su

trivial extensión al caso 3-D. Para una banda muy estrecha la masa efectiva: $m_{eff} \rightarrow \infty$

y la aceleración producida por el campo externo E es muy pequeña. Esto se puede entender a partir del hecho de que los átomos de la red están muy lejos unos de otros en este límite llevando a los electrones mucho tiempo saltar de un átomo a otro. De forma que dependiendo del grado de dispersión de la banda tendremos una mayor o menor inercia al movimiento. El número de portadores efectivos viene dado por (en el caso 1-

D) por: $N_{eff} = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \Big|_{k=k_F}$. Esta expresión tan sencilla nos indica de forma automática

que, para una banda llena (es decir $k_F=k_{máx}$), el número de portadores efectivo se anula y el sistema no conduce. Además nos indica que para una banda de electrones renormalizada, el número de portadores efectivos es menor que el correspondiente a electrones libres. Dado que la corriente asociada a una banda llena en una zona de Brillouin es nula, se deduce que la corriente debida a los electrones de carga (e) que ocupan una serie de niveles es la misma que la producida por ese mismo conjunto de niveles desocupado y el resto de los niveles estuvieran ocupados pero con carga opuesta (-e). Podemos por tanto definir partículas ficticias que ocupan los niveles vacíos de las bandas: los huecos. La existencia de huecos de carga positiva aparece, por tanto, como consecuencia natural de la existencia de las bandas. En presencia de un campo magnético uniforme, el movimiento semiclásico es tal que tanto la componente del momento lineal paralela al campo, k_z (si el campo magnético $H=H_z$) como la energía, $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$ son constantes del movimiento. Esto define las trayectorias de los electrones como el resultado de la intersección de las superficies de energía constante con planos perpendiculares al campo magnético. El sentido del movimiento a lo largo de la

trayectoria viene dado por el producto vectorial de la velocidad: $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon(\mathbf{k})$, que no

es más que el vector perpendicular a la superficie de energía constante, y el campo magnético. A partir del periodo de las órbitas cerradas podemos deducir una masa

efectiva, denominada masa efectiva ciclotrón y viene dada por: $m^*(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon}$

y mide el efecto de la periodicidad de la red en la masa efectiva de los electrones. A partir del periodo de las oscilaciones que se observa en las propiedades de transporte del metal (el efecto de Haas-van Alphen) de los metales, es posible obtener la forma de la superficie de Fermi. Para entender el origen de las oscilaciones es necesario, en primer lugar, cuantizar las energías de las órbitas que vienen dadas

por: $\varepsilon_\nu(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + \hbar\omega_c(\nu + 1/2)$, donde los números cuánticos k_z y ν (niveles de

Landau) especifican el estado de movimiento en la dirección paralela al campo y el estado de movimiento en el plano perpendicular al mismo, respectivamente (con la

frecuencia ciclotrón dada por: $\omega_c = \frac{eH}{mc}$). Los estados cuánticos están altamente

degenerados para un valor dado de k_z (del orden de 10^{10} estados por nivel de energía)

dado que las coordenadas x e y que especifican el movimiento del electrón son

arbitrarias alrededor del eje- z . Para niveles de Landau suficientemente altos

(típicamente $\nu \sim 10^4$ para energías cerca del nivel de Fermi) se puede demostrar que las

áreas de las órbitas están cuantizadas en la forma: $A(\varepsilon_\nu(k_z), k_z) = (\nu + \lambda)\Delta A$,

donde $\Delta A = \frac{2\pi eH}{\hbar c}$. Cuando el campo magnético es tal que una órbita extremal satisface

la condición de cuantización, la densidad de estados al nivel de Fermi se hace muy

grande debido a la alta degeneración de los estados y se observa un incremento en las

propiedades de transporte dado que éstas dependen fundamentalmente de lo que ocurre

alrededor del nivel de Fermi. Por lo tanto se observa un comportamiento oscilatorio con

periodo dado por la condición: $(\nu + \lambda)\Delta A = A_e(\varepsilon_F)$, donde $A_e(\varepsilon_F)$ es el área de la órbita

extremal, es decir, en intervalos regulares en $1/H$: $\Delta(1/H) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A_e(\varepsilon_F)}$.

Tema 8.1 Dinámica de los electrones en presencia de la red iónica

En este tema estudiamos el movimiento de los electrones descritos por la teoría de bandas bajo la acción de un campo externo que puede ser eléctrico o magnético.

La descripción semiclásica consiste en construir un paquete de ondas Bloch cuya

extensión, ΔR , es mucho mayor que el parámetro de red del cristal dado que, por el

principio de incertidumbre de Heisenberg se cumple, $\Delta R \approx 1/\Delta k \gg a$, ya que la

indeterminación en el momento debe ser siempre menor que el momento de la primera

zona de Brillouin (ya que sino no tendríamos ondas coherentes Bloch), es decir:

$\Delta k \ll k_{1ZB} \propto 1/a$. Este hecho nos permite asumir en lo modelo semiclásico lo siguiente:

- (i) Dado que el paquete de ondas se extiende en una región mucho mayor que el parámetro de red, el potencial periódico de la red se debe tratar cuánticamente.
- (ii) Los campos externos pueden tratarse clásicamente si estos varían en una escala mucho mayor que la extensión del paquete de ondas.

A partir de las consideraciones anteriores podemos construir una descripción semiclásica de la dinámica del electrón.

Velocidad de un electrón en un estado Bloch de la red

Consideremos, por simplicidad, un estado de un electrón descrito por el vector de onda k de la red.

En presencia de un potencial periódico finito, la velocidad de un electrón viene dada por la velocidad de grupo, que viene dada por

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k}.$$

La contribución a la corriente debida a un electrón en una determinada banda viene dada por:

$$j = -|e| v = -\frac{|e|}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k}.$$

Y análogamente para un electrón en tres dimensiones. La velocidad del electrón para una banda “tight-binding” se anula en el borde inferior y superior de la banda y para $k=0$.

Aceleración de electrones por un campo eléctrico constante

Supongamos un campo eléctrico \mathbf{E} que actúa sobre un electrón con vector de ondas \mathbf{k} y energía ε_k . En un intervalo de tiempo, δt , el vector de onda cambia de \mathbf{k} a $\mathbf{k}+\delta\mathbf{k}$. En el caso de una dimensión el cambio en la energía del electrón asociado a este cambio de momento es (quitando vectores):

$$\delta\varepsilon_k = \frac{\partial\varepsilon_k}{\partial k} \delta k.$$

Por otro lado, el cambio de energía debe ser equivalente al trabajo realizado por el campo externo en ese mismo intervalo de tiempo, es decir:

$$\delta\varepsilon_k = -|e| E v \delta t.$$

Igualando ambas expresiones y usando la ecuación para la velocidad de grupo

$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial\varepsilon(k)}{\partial k}$, llegamos a una expresión para la variación del vector de ondas en

función del tiempo para electrones:

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{|e| E}{\hbar}.$$

Es decir, en presencia de un campo eléctrico, el vector de ondas del electrón aumenta uniformemente en la misma dirección y sentido opuesto al campo aplicado (en un sistema unidimensional o isotrópico).

La energía del electrón cambia a siguiendo el aumento del vector de ondas hasta que llega a las zonas prohibidas donde existe un gap y reaparecen en el extremo opuesto repitiéndose periódicamente el movimiento.

La aceleración del electrón en presencia del campo eléctrico puede obtenerse a partir del cambio de la velocidad con el tiempo en presencia del campo E . A partir de la segunda ley de Newton: $a = dv/dt = -|e| E/\hbar^2 (d^2\varepsilon/dk^2)$, vemos que la aceleración puede ser positiva o negativa dependiendo del vector de onda del electrón. Cerca de $k=0$, $a < 0$

mientras que en los bordes superiores de la banda, $a > 0$. De forma que la variación de k respecto al tiempo es contraria a la aceleración en los bordes de la banda.

Este efecto se puede interpretar a partir de la definición de la masa efectiva del electrón debido a la presencia de la red iónica:

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2}.$$

De esta expresión se deduce que:

- (i) Las masas efectivas pueden ser negativas.
- (ii) La masa efectiva se hace infinita en bandas muy estrechas.

El punto (ii) se puede interpretar físicamente como que, en este caso, los iones de la red se encuentran muy lejos de otros de forma que al electrón le lleva un tiempo muy largo saltar de un átomo al vecino. La inercia al movimiento es por tanto muy grande para electrones en bandas muy estrechas.

En general, en un sólido anisotrópico tridimensional, la aceleración del electrón no es proporcional al campo aplicado y la masa efectiva es un tensor que depende de la dirección en que se aplica el campo eléctrico.

En el caso particular, en que tengamos electrones con vector de ondas muy cercanos al fondo de la banda o al borde superior de la misma, se puede reemplazar el tensor de masa por su valor en el máximo o en el mínimo. Esto se debe a que los electrones tienen dispersión parabólica y, por lo tanto, se comportan como electrones libres. Este tipo de aproximación se usa para describir de forma precisa la dinámica de electrones en semiconductores.

Corriente eléctrica de electrones en bandas

La masa efectiva en una banda puede tomar valores muy distintos dando lugar a aceleraciones negativas, $a < 0$, cerca de $k=0$ y aceleraciones positivas $a > 0$ cerca de las zonas de Brillouin, $k = \pm\pi/a$.

Ahora nos queremos preguntar por la contribución a la corriente eléctrica de electrones con distintos valores del vector de ondas.

La corriente total asociada a una banda llena de electrones es:

$$\mathbf{j} = -|e| \int_{1BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \right).$$

Para un electrón con vector de onda \mathbf{k} que contribuye con una velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ a la corriente existe una contribución de un electrón con vector de onda $-\mathbf{k}$ con velocidad $\mathbf{v}(-\mathbf{k})$. Dado que, en los sistemas con simetría de inversión, $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(-\mathbf{k})$, para una banda llena tenemos el resultado importante:

$$\mathbf{j} = \mathbf{0},$$

es decir la densidad de corriente se anula. Es decir, las bandas llenas no contribuyen a la corriente. En una banda parcialmente llena, por el contrario no se da esta cancelación ya que el campo eléctrico redistribuye la ocupación de los estados electrónicos rompiendo la simetría del sistema, dando lugar a una corriente distinta de cero.

Tema 8.2 Conductores, aislantes y semiconductores. Número efectivo de portadores de carga efectivos: electrones y huecos.

Hemos visto que en una zona de Brillouin que se encuentra parcialmente llena, puede ocurrir que haya más electrones moviéndose en un sentido que en otro dando lugar a una densidad de corriente de carga neta. A partir del llenado de las bandas por lo tanto podemos conocer si el sistema conduce o no carga eléctrica. Atendiendo al llenado de las bandas podemos tener que un cristal se comporte como:

- (i) Aislante: dado que el número de electrones es par igual a $2N$ donde N es el número de celdas unidad del cristal, estos sistemas tienen las bandas completamente llenas o completamente vacías. En este caso, la corriente neta es nula, el sistema no conduce y por lo tanto se comporta como un aislante.
- (ii) Semi-metal: en un sistema con un número par de electrones por celda unidad del cristal, puede existir una densidad de corriente muy pequeña dado que hay un número pequeño de estados que están llenos en el fondo de la

banda inferior que se encuentra prácticamente vacía y vacíos en el borde superior de la banda prácticamente llena.

- (iii) Metal: Un sistema con un número de electrones impar por celda unidad tiene algunas bandas parcialmente llenas dando lugar a una densidad de corriente distinta de cero. El sistema es metálico.
- (iv) Semiconductor: Algunos sistemas tienen una zona de Brillouin completamente llena separada de la siguiente zona por un gap muy pequeño. A $T=0$, se comportan como un aislante ya que la corriente se anula. A bajas temperaturas, se inducen excitaciones a través del gap y aparece una corriente distinta de cero que aumenta con la temperatura.

Número efectivo de portadores: electrones y huecos.

La contribución a la corriente eléctrica y térmica inducida en un metal en presencia de un campo eléctrico, viene dada por:

$$\mathbf{j} = -2 |e| \int \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

$$\mathbf{j}_{\varepsilon} = 2 \int \varepsilon(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

Para simplificar la discusión estudiemos el caso de un sistema unidimensional. La variación de la corriente con el tiempo viene dada por:

$$\frac{dj}{dt} = -2 |e| \int \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \frac{dk}{2\pi} = \frac{e^2 E}{\hbar^2} \frac{1}{\hbar} \int \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} dk,$$

que para el caso de electrones libres se reduce a $dj/dt = \frac{e^2 E}{m} N$, donde N es el número de electrones que contribuyen a la corriente.

En analogía con el caso de electrones libres, definimos el número de portadores efectivos del metal por unidad de volumen como:

$$N_{eff} = \frac{1}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \int_{-k_{m\acute{a}x}}^{k_{m\acute{a}x}} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} dk ,$$

donde la integración se realiza sobre los estados ocupados del cristal. Integrando por partes llegamos al resultado:

$$N_{eff} = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{d\epsilon}{dk} \right)_{k=k_{m\acute{a}x}} .$$

A partir de la expresión anterior vemos como para una banda llena, el número efectivo de portadores se anula ya que en el borde de la banda la derivada es nula. Esto coincide con la ausencia de corriente en bandas llenas tal y como encontramos más arriba y tenemos un aislante.

Electrones y huecos

Uno de los grandes avances introducidos por la teoría semiclásica de los sólidos es el poder entender el signo anómalo del coeficiente Hall en algunos metales. Debemos tener en cuenta los puntos siguientes para entender como los electrones en una banda pueden dar lugar a corrientes que sugieren la presencia de portadores de carga positivos. Teniendo en cuenta que la corriente asociada a una banda llena es nula, tenemos que:

(i) Dado que la contribución de los electrones en una banda a la densidad de corriente es:

$$\mathbf{j} = -|e| \int_{ocupados} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \epsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} ,$$

donde la zona ocupada se refiere a los niveles de energía ocupados en presencia del campo eléctrico, es decir, fuera del equilibrio que no tiene por qué coincidir con la distribución de Fermi en el equilibrio.

Teniendo en cuenta que una banda llena no conduce, tenemos que

$$0 = -|e| \int_{1BZ} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} = -|e| \int_{ocupados} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} - |e| \int_{vacíos} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}$$

esto implica que podemos reescribir la corriente de los electrones en una banda como:

$$\mathbf{j} = -|e| \int_{ocupados} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} = +|e| \int_{vacíos} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3},$$

es decir, la corriente producida por los electrones ocupando una serie de niveles en una banda es igual a la corriente que produciría si ese conjunto de niveles estuviera desocupado y los otros niveles de la banda estuvieran ocupados pero con la carga opuesta ($+|e|$).

Por lo tanto, a pesar de que sólo tenemos electrones como portadores de la carga, podemos, a conveniencia nuestra considerar la corriente como transportada íntegramente por partículas ficticias de carga positiva que ocupan los niveles de la banda desocupadas por electrones. Estas tienen, por lo tanto, carga opuesta al electrón y las llamaremos huecos.

Si decidimos describir la corriente como transportada por huecos positivos en vez de electrones negativos, los electrones se pueden considerar como la ausencia de huecos. Hay que insistir en que las dos descripciones en términos de electrones y huecos no deben mezclarse en una misma banda dada: si usamos los electrones como portadores de carga entonces los huecos en los niveles desocupados no realizan ninguna contribución a la corriente y si usamos los huecos, entonces los electrones en los niveles ocupados no contribuyen.

(ii) Los niveles desocupados en una banda evolucionan en el tiempo bajo la influencia de campos aplicados exactamente igual que si estuvieran ocupados por electrones pero con carga $+|e|$.

(iii) Podemos por lo tanto concentrarnos en analizar la respuesta de electrones a campos externos para entender lo que le ocurre a los huecos. En presencia de un campo eléctrico, encontramos que en el borde de la banda la aceleración de los electrones es contraria a dk/dt , es decir, a la variación del vector de ondas con respecto al tiempo. Esto significa que los electrones se comportan como cargas positivas libres ante la presencia de un campo eléctrico externo.

Ocurre para niveles de energía desocupados que la aceleración, $dv(\mathbf{k})/dt$, para un vector de ondas de un nivel desocupado es contraria a $d\mathbf{k}/dt$. Esto es así dado que típicamente los niveles desocupados se encuentran en el borde superior de las bandas donde la banda es cóncava hacia abajo y por tanto la aceleración es:

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{\hbar}{m^*} \frac{d\mathbf{k}}{dt},$$

es decir, la aceleración es opuesta a la variación de \mathbf{k} .

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación de movimiento clásica, encontramos que:

$$\mathbf{a} = +|e| \frac{\mathbf{E}}{m^*},$$

que corresponde a la aceleración de una carga positiva en presencia de un campo externo. Dado que la respuesta de un electrón a campos externos en un nivel desocupado es igual a la de un hueco, hemos completado la demostración que los huecos se comportan exactamente igual que cargas positivas ordinarias.

Tema 8.3 Electrones en presencia de una campo magnético uniforme

Analizemos ahora la dinámica de los electrones en presencia de una campo magnético uniforme. Las ecuaciones semiclásicas para la posición y el momento de los electrones en este caso se reducen a:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}},$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{|e|\hbar c}{\hbar} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}$$

En presencia de un campo magnético paralelo al eje z, el vector de ondas del electrón sólo varía con el tiempo en el plano x-y mientras que en la dirección z, $k_z = \text{cte}$, es decir es una constante del movimiento.

Por otro lado, encontramos a partir de la primera ecuación y la segunda que:

$$\frac{d\varepsilon(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = 0,$$

dado que la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ y $d\mathbf{k}/dt$ son perpendiculares por la segunda ecuación de más arriba.

De manera que el movimiento de un electrón en presencia de un campo magnético dirigido en la dirección z, es tal que la energía, $\varepsilon(\mathbf{k})$, y k_z son constantes del movimiento. Teniendo en cuenta este resultado, obtenemos que los electrones se mueven en trayectorias del espacio de momento que son el resultado de la intersección de superficies de energía constante con los planos perpendiculares al campo magnético. El sentido del movimiento en estas órbitas viene dado por el vector gradiente de la dispersión que apunta de energías más bajas a energías más altas. Si uno se mueve en una trayectoria del espacio de momento con la cabeza apuntando en la dirección positiva del eje z, las energías más altas se encuentran a la derecha del movimiento, y la dirección de variación $d\mathbf{k}/dt$ es perpendicular a \mathbf{v} y \mathbf{H} .

Masa efectiva ciclotrón

Considerando la sección de una órbita del electrón, podemos calcular el tiempo que tarda el electrón en que su vector de onda cambie de \mathbf{k}_1 a \mathbf{k}_2 . El tiempo transcurrido viene dado por:

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{\left| \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\perp} \right|},$$

donde el denominador dentro del integrando es la velocidad en la dirección perpendicular a una órbita. La integración no es más que el área infinitesimal entre dos órbitas subtendida entre \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 .

Podemos reescribir la ecuación anterior, para el caso de órbitas cerradas como:

$$T(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon}.$$

Por comparación con el caso de electrones libres en el que: $T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi}{eH} mc$.

Podemos, por lo tanto, definir una masa efectiva ciclotrónica que viene dada por:

$$m^*(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon}.$$

La masa ciclotrónica difiere en general de las masas obtenidas de formas alternativas tales como a partir del calor específico.

Midiendo la superficie de Fermi

La superficie de Fermi se puede obtener a partir del efecto de Haas van Alphen. Esto se puede hacer dado que la susceptibilidad magnética tiene una dependencia periódica con el campo magnético. Existen oscilaciones cuyo periodo es inversamente proporcional al área extremal de la superficie de Fermi en un plano perpendicular al campo magnético. Las áreas extremales son aquellas que satisfacen que: $\frac{dA(k_z)}{dk_z} = 0$.

A partir de este comportamiento oscilatorio podemos por lo tanto reconstruir la superficie de Fermi completamente. Las oscilaciones aparecen siempre y cuando aparezcan órbitas cerradas perpendiculares al campo magnético aplicado. Para poder entender el comportamiento oscilatorio descrito es necesario cuantizar las energías de movimiento perpendiculares al campo magnético aplicado que estudiamos más adelante.

Electrones libres en presencia de un campo magnético uniforme

Las energías orbitales de electrones en un cubo de lado L se encuentran determinadas en presencia de un campo magnético a lo largo del eje-z como:

$$\varepsilon_\nu(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + \hbar\omega_c \left(\nu + \frac{1}{2}\right),$$

donde la frecuencia ciclotrón es: $\omega_c = \frac{eH}{mc}$, $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$.

Dos números cuánticos, ν y k_z determinan las energías orbitales del sistema. Cada nivel energético está altamente degenerado dados que las órbitas pueden tener coordenadas x , y arbitrarias alrededor del eje-z, todas con la misma energía. La degeneración de cada nivel es $2eHL^2/hc$. Dado que $hc/2e=2.068 \times 10^{-7}$ G-cm². Para un campo aplicado $H=1$ kG y $L=1$ cm, la degeneración es de aproximadamente 10^{10} estados por nivel de energía.

Dado que en la dirección z no hay aceleración y por lo tanto no hay fuerza aplicada, la energía en la dirección z no se ve afectada por el campo y no es mas que la de una partícula libre como muestra el primer término de la ecuación anterior. Por el contrario, perpendicularmente al campo eléctrico la energía no es la de una partícula libre sino más bien viene cuantizada en unidades de $\hbar\omega_c$. Los niveles de Landau vienen determinados por el número cuántico ν .

Las trayectorias de electrones clásicos en presencia de un campo magnético son espirales alrededor del eje que apunta a lo largo del campo magnético.

Electrones Bloch en campos magnéticos uniformes

Un nivel de energía del orden de la energía de Fermi corresponde a un nivel de Landau

de: $\nu = \frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_c} \approx 10^4$ para un campo típico de 10^4 Gauss.

Los niveles de energía para estos estados de Landau tan altos pueden calcularse con precisión a partir del principio de correspondencia de Bohr:

$$\varepsilon_{\nu+1}(k_z) - \varepsilon_\nu(k_z) = \frac{h}{T(\varepsilon(k_z), k_z)}.$$

Donde $T(\varepsilon, k_z)$ es el periodo del movimiento semiclassical especificado por la energía y k_z , que viene dado por:

$$T(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial A(\varepsilon, k_z)}{\partial \varepsilon}.$$

Sustituyendo T en la expresión de Bohr y teniendo en cuenta que para niveles de Landau altos la distancia entre dos niveles es del orden de $10^{-4} \varepsilon_F$ podemos sustituir la

derivada por:

$$\frac{\partial A(\varepsilon_\nu)}{\partial \varepsilon} = \frac{A(\varepsilon_{\nu+1}) - A(\varepsilon_\nu)}{\varepsilon_{\nu+1} - \varepsilon_\nu} = \frac{2\pi eH}{\hbar c}$$

de forma que la variación del área de una órbita a otra es:

$$\Delta A = \frac{2\pi eH}{\hbar c}.$$

Esto implica que el área de las órbitas está cuantizada de la forma:

$$A(\varepsilon_\nu(k_z), k_z) = (\nu + \lambda)\Delta A.$$

donde λ es constante.

El comportamiento oscilatorio observado aparece cuando el campo magnético externo hace que una órbita extremal en la superficie de Fermi satisfaga la condición de cuantización anterior, ya que en este caso la densidad de estados diverge como consecuencia de la gran degeneración de los niveles. Tenemos por lo tanto que:

$$(\nu + \lambda) \frac{2\pi eH}{\hbar c} = A_e(\varepsilon_F),$$

donde: $A_e(\varepsilon_F)$ es el área de la órbita extremal. A intervalos regulares de H en los que se cumple esta condición de cuantización hay un comportamiento oscilatorio de todas las cantidades que dependan de la densidad de estados al nivel de Fermi.

Los intervalos de regulares de $1/H$, en los que aparecen las oscilaciones vienen dadas por la expresión:

$$\Delta(1/H) = \left(\frac{2\pi e}{\hbar c} \right) \left(\frac{1}{A_e(\epsilon_F)} \right).$$

9. TEORÍA SEMICLÁSICA DEL TRANSPORTE EN METALES

Resumen

La ecuación de Boltzmann da una descripción semiclásica de la conducción de electrones en cristales que sufren colisiones debido a la presencia de impurezas o defectos en el cristal (que dominan en el límite $T \rightarrow 0$) y/o desviaciones de la periodicidad perfecta que dominan la dispersión a temperatura ambiente. La cantidad fundamental a conocer en la ecuación de Boltzmann es la función de distribución de los electrones fuera del equilibrio, $g(\mathbf{k})$. La probabilidad de que un electrón en el estado \mathbf{k} sufra una colisión por unidad de tiempo, $1/\tau(\mathbf{k})$, depende de la función $g(\mathbf{k})$. La determinación de $g(\mathbf{k})$ viene dada por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{col},$$
 donde F es la fuerza ejercida por el campo eléctrico

externo y la derivada parcial de g , que aparece en el segundo miembro de la ecuación, describe la variación de la función distribución debida a las colisiones que sufren los electrones. A partir de la ecuación de Boltzmann usando la “aproximación del tiempo de relajación” podemos obtener la función de distribución $g(\mathbf{k})$. Esta aproximación supone que la distribución fuera del equilibrio, $g(\mathbf{k})$, se relaja a la función de distribución en el equilibrio, $f(\mathbf{k})$, debido a las colisiones en el tiempo de relajación. A partir de $g(\mathbf{k})$ podemos obtener los coeficientes de transporte del metal tales como: la conductividad eléctrica (asociada con la corriente debida a un campo eléctrico externo pequeño constante), la conductividad térmica (asociada con la corriente debida a un gradiente de temperatura pequeño) y el poder termoeléctrico (asociado con el campo eléctrico debido a la presencia de un gradiente de temperaturas pequeño en el metal). Se desprende del tratamiento semiclásico que se cumple la ley de Wiedemann-Franz (la conductividad térmica y la eléctrica son proporcionales a la temperatura), el poder termoeléctrico es proporcional a la temperatura a temperaturas pequeñas. El coeficiente Hall puede tener signo positivo debido a que los portadores de carga efectivos son huecos en vez de electrones, resolviendo una de las graves deficiencias del modelo de Drude.

Tema 9.1 La ecuación de Boltzmann y la aproximación del tiempo de relajación

El mecanismo de transporte en sólidos involucra dos mecanismos característicos que tienen efectos opuestos:

- (i) La fuerza debida a los campos externos aplicados
- (ii) El efecto disipativo de los defectos y fonones en la dinámica de los electrones.

La ecuación de Boltzmann describe la competencia entre estos efectos de manera adecuada asumiendo una descripción semiclásica del electrón. La ecuación de Boltzmann nos permite conocer como la distribución de los portadores de carga en el equilibrio se ve alterado por la presencia de las fuerzas externas y las colisiones.

En el equilibrio térmico la distribución de los electrones es la distribución de Boltzmann:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu)}{kT}} + 1},$$

para un sistema homogéneo sin campos ni gradientes de temperatura aplicados.

Fuera del equilibrio la distribución g es una función de la posición y el instante de tiempo t de un electrón que se ve modificado por los procesos de dispersión con defectos y por los campos aplicados, pero asumimos equilibrio local en una región de posiciones mucho más grande comparada con las dimensiones atómicas.

(i) *Efecto debido a campos externos en la función de distribución:* Consideremos el cambio de $g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ debido a un campo o fuerza externa entre $t-dt$ y t sin colisiones.

Usando las ecuaciones de la dinámica clásica encontramos que todo electrón que esta en $t-dt$ con coordenadas $\mathbf{r} - \mathbf{v}dt$ y vector de ondas, $\mathbf{k} + e\mathbf{E}dt / \hbar$, llega a \mathbf{r}, \mathbf{k} en un instante posterior t . Esto implica:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}dt, \mathbf{k} + e\mathbf{E}dt / \hbar, t - dt).$$

(ii) *Dispersión debida a los defectos, colisiones:* Dado que en el camino recorrido entre el instante $t-dt$ y t , los electrones sufren colisiones, debemos corregir la trayectoria clásica anterior e incluir sus efectos. Algunos electrones no llegan a \mathbf{r} con vector de ondas \mathbf{k} en el instante t , ya que se verán desviados por las colisiones y algunos electrones que originalmente no se encontraban en $\mathbf{r} - \mathbf{v}dt$ con momento $\mathbf{k} + e\mathbf{E}dt / \hbar$ en el instante $t-dt$, llegarán a \mathbf{r} con momento \mathbf{k} debido a las colisiones. Debido al efecto de las colisiones debemos corregir la ecuación para la función de distribución que queda:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}dt, \mathbf{k} + e\mathbf{E}dt / \hbar, t - dt) + dt \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{col}.$$

Expandiendo en Taylor en el límite $dt \rightarrow 0$, tenemos que:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} g - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \nabla g = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{col}.$$

El término del miembro de la derecha de la ecuación anterior codifica el efecto de las colisiones sacando o metiendo los electrones de las trayectorias clásicas.

Dado que la ecuación anterior es una ecuación integro-diferencial muy complicada es conveniente realizar alguna aproximación.

Tema 9.2 Conductividad eléctrica. Corriente en metales y aislantes.

Con el objeto de calcular la corriente eléctrica en un sólido, calculamos ahora a partir de la ecuación de Boltzmann como se redistribuyen los electrones en presencia de un campo eléctrico externo, \mathbf{E} . Calculemos, en primer lugar, la función de distribución estacionaria, $g(\mathbf{k})$, en presencia de un campo eléctrico, \mathbf{E} . Asumimos que $g(\mathbf{k})$ no depende de la posición, \mathbf{r} , de forma que describe una distribución homogénea de electrones y no depende explícitamente del tiempo: $\frac{\partial g(\mathbf{k})}{\partial t} = 0$, ya que el sistema se encuentra en el régimen estacionario.

La ecuación de Boltzmann dentro de la aproximación en el tiempo de relajación queda:

$$-\frac{|e|}{\hbar} \mathbf{E} \nabla_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) = -\frac{g - f}{\tau},$$

lo cual es equivalente a:

$$g(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) + \frac{|e|}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \nabla_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}).$$

Esta ecuación se puede resolver iterativamente dando, al orden más bajo (orden lineal):

$$g(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) + \frac{|e|}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}),$$

reescribiendo la expansión llegamos a una expresión sencilla para la distribución:

$$g(\mathbf{k}) \approx f\left(\mathbf{k} + \frac{|e|}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E}\right).$$

Por lo tanto, el efecto de un campo eléctrico es desplazar la esfera de Fermi por una cantidad que es proporcional a \mathbf{E} .

Estamos ahora en situación de obtener la corriente eléctrica. Sustituyendo la distribución de los electrones en presencia del campo eléctrico en la expresión para la densidad de corriente:

$$\mathbf{j} = -2 |e| \int_{\text{1BZ}} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}),$$

obtenemos:

$$\mathbf{j} = \left[\frac{e^2}{4\pi^3} \int_{\text{1BZ}} d\mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k})^2 \left(-\frac{\partial f(\varepsilon(\mathbf{k}))}{\partial \varepsilon} \right) \tau(\varepsilon(\mathbf{k})) \right] \mathbf{E},$$

donde la cantidad entre corchetes (a partir de la ley de Ohm) es la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica a $T=0$, se simplifica dado que, en este caso:

$$-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F),$$

de forma que podemos evaluar a la energía de Fermi: $\tau(\varepsilon(\mathbf{k})) = \tau(\varepsilon_F)$, y sacar la

dependencia con la energía fuera de la integración:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \tau(\varepsilon_F) \int_{1BZ} d\mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k})^2 \left(-\frac{\partial f(\varepsilon(\mathbf{k}))}{\partial \varepsilon} \right).$$

Usando la relación que satisface cualquier función periódica:

$$\int_{1BZ} \nabla F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 0,$$

donde la integración se realiza sobre la celda primitiva. Teniendo en cuenta que $-\mathbf{v}(\mathbf{k})^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}$, si tomamos: $F(\mathbf{k}) = f(\varepsilon(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k})$, podemos reescribir la expresión para la conductividad como:

$$\sigma = \frac{e^2 \tau(\varepsilon_F)}{4\pi^3 \hbar^2} \int d\mathbf{k} f(\varepsilon(\mathbf{k})) \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{e^2 \tau(\varepsilon_F)}{4\pi^3 \hbar^2} \int_{\text{ocup}} d\mathbf{k} \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2}.$$

La expresión anterior se puede escribir en términos de los niveles desocupados cambiando de signo la expresión.

Dado que σ es un tensor, tomamos la componente x del mismo. Asumiendo el caso típico de un semiconductor con la banda de valencia casi-llena o la banda de conducción casi-vacía, podemos aproximar la dispersión de la banda en esta situación por la

expresión de electrones libres: $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, con $m^* > 0$ para electrones y $m^* < 0$ para

huecos. La conductividad en un semiconductor se reduce a la expresión de tipo Drude:

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau(\varepsilon_F)}{4\pi^3} \frac{1}{m^*} \int_{\text{ocup}} d\mathbf{k} = \frac{ne^2 \tau(\varepsilon_F)}{m^*},$$

donde n es la ocupación de niveles ocupados (electrones) con masas efectivas $m^* > 0$.

La expresión para la conductividad en términos de los niveles desocupados queda:

$$\sigma_{xx} = -\frac{e^2 \tau(\varepsilon_F)}{4\pi^3} \frac{1}{m^*} \int_{\text{desocup}} d\mathbf{k} = -\frac{n_h e^2 \tau(\varepsilon_F)}{m^*},$$

donde n_h es ahora densidad de huecos del sólido y $m^* < 0$.

En conclusión, un tratamiento semiclásico de la conducción de electrones Bloch en un sólido recupera la fórmula de tipo Drude para la conductividad eléctrica con la masa efectiva reemplazada por la masa efectiva de la banda, m^* , y la densidad electrónica reemplazada por la densidad de portadores efectiva.

Tema 9.3 Conductividad térmica y la ley de Wiedemann-Franz. Poder termoeléctrico

Consideremos ahora el caso de un metal sobre el que actúa un gradiente de temperatura, $\frac{dT}{dx}$ y un campo eléctrico en la dirección x , E_x . Si la función $f(\mathbf{k})$ es la distribución de Fermi cuando se alcanza el estado estacionario, la corriente eléctrica y térmica vienen dadas por:

$$j_x = -2 |e| \int_{1BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} v_x(\mathbf{k}) g(\mathbf{k})$$

para la corriente eléctrica y para la corriente térmica de calor:

$$Q_x = -2 |e| \int_{1BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} v_x(\mathbf{k}) \varepsilon(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}).$$

La variación de la distribución, g , en presencia del campo eléctrico y el gradiente de temperaturas es, a primer orden:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{\partial f}{\partial k_x} \frac{\partial k_x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t},$$

donde f es la función de Fermi-Dirac en el equilibrio. El cambio en la función de distribución debido al campo eléctrico viene dado por el primer término del miembro de la derecha de la ecuación anterior mientras que el segundo término nos da el cambio espacial debido al gradiente de temperatura.

Teniendo en cuenta que: $\frac{\partial k_x}{\partial t} = -\frac{eE_x}{\hbar}$ y $\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}$, y que la variación espacial de la

función de distribución, f , debida al gradiente de temperaturas viene dada por:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{(\varepsilon - \mu(T(x)))}{T(x)} \frac{\partial T}{\partial x} \right],$$

entonces el cambio temporal de la distribución viene dado por:

$$\frac{dg}{dt} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \left\{ eE_x - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right\}.$$

Usando la ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación, igualamos el cambio temporal a la variación temporal debida a las colisiones:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{g - f}{\tau},$$

que nos permite obtener la función de distribución fuera del equilibrio:

$$g \approx f + \tau(\mathbf{k}) \frac{dg}{dt},$$

donde debemos sustituir dg/dt por la variación temporal encontrada anteriormente. El tiempo de relajación no depende del gradiente de temperatura aplicado. Si introducimos la función de distribución en la expresión para la corriente, j_x , nos queda sólo el término proporcional al tiempo de relajación (la integración sobre la distribución en equilibrio se anula). Finalmente, obtenemos para la corriente eléctrica:

$$j_x = \left\{ eE_x - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right\} K_0 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_1$$

y para la corriente o flujo de calor:

$$Q_x = \left\{ eE_x - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right\} K_1 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_2$$

donde las integrales de transporte se escriben como:

$$K_n = -\frac{2}{\hbar^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \varepsilon^n(\mathbf{k}) \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \tau(\mathbf{k}).$$

La conductividad térmica relaciona la corriente térmica con el gradiente de temperatura cuando la corriente eléctrica neta es nula (dado que se compensa con el gradiente).

Poniendo $j_x=0$, en las ecuaciones anteriores llegamos a la expresión para la corriente de calor:

$$Q_x = \left(\frac{K_1^2}{K_0} - K_2 \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Usando la expansión de Sommerfeld para K_n a orden $O(kT)^2$:

$$\frac{K_1^2}{K_0} - K_2 \approx -\frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \phi(\mu),$$

donde la función: $\phi(\varepsilon) = \frac{2}{\hbar^2} \int d\mathbf{k} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \right)^2 \tau(\mathbf{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})).$

La conductividad térmica finalmente queda:

$$\kappa = -\frac{Q_x}{\frac{\partial T}{\partial x}} = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \phi(\mu).$$

La conductividad eléctrica en la dirección-x es, anulando el gradiente de temperaturas:

$$\sigma = e^2 \phi(\mu).$$

Dividiendo la conductividad térmica por la eléctrica llegamos a la ley de Wiedemann-Franz:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T,$$

y el número de Lorenz es:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2.$$

La ley de Wiedemann-Franz es válida para cualquier tipo de banda. Por lo tanto, el tensor de conductividad térmica es proporcional al tensor de conductividad eléctrica. Desviaciones encontradas a esta ley se deben a que para $T < \Theta_D$ las vibraciones cuánticas de la red son importantes y por lo tanto no podemos asumir una red rígida. También en metales en los que $kT/\mu \gg 1$ (como en metales de transición donde las energías de Fermi son muy pequeñas), hay desviaciones ya que las ecuaciones son sólo válidas a orden lineal en kT/μ . Las impurezas y defectos no producen desviaciones de la ley apreciables en ningún rango de temperaturas. Los fonones si dan lugar a desviaciones de la ley.

10. EFECTOS DE LA INTERACCIÓN ELECTRÓN-ELECTRÓN: TEORÍA DE LANDAU DEL LÍQUIDO DE FERMI

Resumen

En los capítulos anteriores hemos despreciado los efectos de la interacción electrón-electrón, a pesar de que la repulsión Coulomb se encuentra presente. En metales convencionales esta es una buena aproximación, ya que la interacción efectiva Coulomb entre los electrones es débil. A pesar de todo, hay efectos que son inherentes a la mecánica cuántica de sistemas de muchas partículas. Por ejemplo, debido al principio de exclusión de Pauli, la interacción Coulomb introduce la interacción de intercambio que no tiene análogo clásico.

Debido a la enorme dificultad que introduce la interacción Coulomb entre los electrones en la resolución de la ecuación de Schrödinger, es necesario comenzar con aproximaciones drásticas a la interacción Coulomb. Comenzamos, por tanto, con la aproximación Hartree, que es equivalente a tomar el campo medio de la interacción Coulomb que sobre un electrón actúa, debido a la presencia del resto de los electrones del metal. Por tanto, la interacción Coulomb original de dos cuerpos se aproxima por el potencial efectivo que siente un electrón debido a la presencia del resto de los electrones. La aproximación Hartree viola el principio de exclusión de Pauli, que obliga a la función de onda total del sistema a ser antisimétrica. Esta deficiencia se corrige introduciendo determinantes de Slater para describir la función de onda del metal. Los determinantes de Slater contienen, por construcción, el principio de exclusión de Pauli. A través del principio variacional podemos minimizar la energía, encontrando las ecuaciones autoconsistentes Hartree-Fock. Estas contienen, aparte del campo medio Coulomb debido a la presencia del resto de los electrones (contribución Hartree), el campo de intercambio (contribución Fock). El campo de intercambio es muy complicado de tratar ya que es un campo no-local, al contrario que el campo local Hartree. Sólo en el caso de metales, en los que los electrones se describen en términos de ondas planas, el término de intercambio puede calcularse exactamente. Los dos efectos introducidos por el intercambio son: (a) corrimiento de los niveles energéticos a energías más bajas, (b) aumento de la anchura efectiva de la banda. También se concluye que la contribución a la energía del sistema debida a la interacción de intercambio es comparable al término de energía cinética en metales típicos, indicando que, en general, no se puede despreciar.

Uno de los efectos importantes fundamentales introducidos por la interacción electrón-electrón es el del apantallamiento de la interacción Coulomb debido a la presencia del resto de los electrones del gas. Para analizar el apantallamiento se introduce una carga en el gas de electrones y se estudia como el gas responde al potencial externo creado por esta carga. El cálculo de la susceptibilidad de carga puede hacerse de manera sencilla a partir de dos métodos: el de Thomas-Fermi y el de Lindhard. El primero es un método clásico a nivel Hartree que requiere que el potencial externo introducido en el gas varíe muy lentamente en el espacio. El método de Lindhard es puramente cuántico al nivel Hartree que requiere que el campo aplicado sea lo suficientemente débil para que la carga inducida sea lineal con el campo. Al contrario del método de Thomas-Fermi, el de Lindhard es válido para cualquier variación espacial del potencial externo por rápida que sea. Ambos métodos predicen un potencial efectivo Coulomb de corto alcance debido al apantallamiento.

Tanto en el método de Hartree como Hartree-Fock, las excitaciones elementales del sistema son partículas (que aparecen a energías mayores que la del nivel de Fermi) y huecos (por debajo del nivel de Fermi). Landau introdujo el concepto de cuasipartículas y cuasiagujeros para describir las excitaciones de un líquido de Fermi. Éstas dejan de ser simples partículas y huecos para convertirse en entes complejos que contienen la complicada dinámica del resto de los electrones debido a la interacción Coulomb. Se pueden, por tanto, visualizar en el espacio real como partículas o huecos que llevan consigo una nube de electrones debida al apantallamiento y la interacción de intercambio con el resto de los electrones del gas. De alguna manera, el electrón se encuentra distribuido en todo un rango de energías y no en una única energía debido a la interacción electrón-electrón. Landau estableció una correspondencia uno a uno entre las excitaciones del gas de Fermi y el líquido de Fermi, por tanto, las cuasipartículas se clasifican también por medio del momento, k , y el spín, σ . La noción de cuasipartícula y su clasificación tiene sentido únicamente si tienen una vida media suficientemente larga. Esto ocurre únicamente cerca del nivel de Fermi, ya que se puede demostrar que debido al principio de exclusión de Pauli y al principio de conservación de la energía, un electrón de energía ε_1 sólo puede decaer debido a procesos de “scattering” con electrones que tienen energías en el rango $\varepsilon_1/\varepsilon_F$ por debajo del nivel de Fermi que los excitan a energías por encima del nivel de Fermi en el mismo rango. Esto nos lleva a la importante conclusión de que: $\tau \propto 1/(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2 \rightarrow \infty$, cuando $\varepsilon_1/\varepsilon_F$ tiende a cero. Es

decir, la vida media de las cuasipartículas se hace infinito a medida que las energías de las cuasipartículas se acercan al nivel de Fermi. Esto implica que las cuasipartículas sólo tienen sentido muy cerca del nivel de Fermi. Teniendo estas importantes consideraciones en cuenta, la teoría de Landau del líquido de Fermi tiene una gran importancia ya que permite analizar y hacer predicciones de propiedades de los metales a partir de tres parámetros (los parámetros de Landau) que se pueden obtener a partir de medidas experimentales del calor específico, velocidad del sonido y susceptibilidad magnética. También ha tenido un gran éxito en la descripción de las propiedades del He³. En la actualidad, la teoría del líquido de Fermi introducida por Landau es el punto de partida para la exploración de las propiedades de nuevos materiales con fuerte interacción Coulomb.

10.1 Electrones interactuando débilmente: aproximación Hartree y Hartree-Fock

El hamiltoniano completo de un sistema de N electrones en un metal viene dado por:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - Ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|},$$

donde la interacción ión-electrón es:

$$U_{\text{ión-electrón}}(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|},$$

y la electrón-electrón es :

$$U_{\text{electrónelectrón}}(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Este término es muy difícil de tratar. La aproximación Hartree consiste en reemplazar este término por el campo medio que ve un electrón debido a la presencia del resto de los electrones:

$$U_{\text{electrón}}(\vec{r}) = -e \int \frac{d\vec{r}' \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|},$$

donde la densidad promedio del resto de los electrones viene dada por:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2,$$

siendo i un nivel de energía ocupado del metal.

Por lo tanto, en la aproximación Hartree la función de onda del electrón satisface una ecuación de Schrödinger que contiene el campo efectivo de los iones y del resto de los electrones: $U_{\text{eff}}(\vec{r}) = U_{\text{ión-electrón}}(\vec{r}) + U_{\text{electrón}}(\vec{r})$.

Dado que el campo efectivo depende de la densidad electrónica, esto da lugar a un sistema de ecuaciones autoconsistentes Hartree que tienen la expresión:

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + U_{\text{ión-electrón}}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left(e^2 \sum_j \frac{d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}),$$

que requiere métodos numéricos (iterativos) para su resolución.

Ecuaciones Hartree-Fock

Las ecuaciones Hartree descritas no incorporan el principio de exclusión de Pauli inherente a la mecánica cuántica y por ello son, en cierto sentido, ecuaciones semiclásicas. El principio de exclusión de Pauli no tiene análogo clásico y debe introducirse en la función de onda del sistema de muchos electrones para tener en cuenta los efectos de intercambio o canje correctamente.

Para comprender el efecto del principio de exclusión de Pauli, usamos el método variacional, es decir, queremos encontrar la función de onda que hace mínima la energía del sistema:

$$\langle H \rangle_{\psi} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0,$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental del sistema. El denominador es la normalización de la función de onda.

Las ecuaciones autoconsistentes Hartree se obtienen a partir del principio variacional anterior asumiendo una función de onda del tipo:

$$\psi = \psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) \psi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N),$$

donde las ψ_i forman un conjunto de funciones de onda unielectrónicas ortonormales. Esta función de onda de muchas partículas no cumple el principio de exclusión de Pauli, dos electrones pueden estar en el mismo estado cuántico (incluyendo el espín) y la función de onda es distinta de cero.

Usando determinantes de Slater podemos incluir la condición de antisimetría de los fermiones que automáticamente incorpora el principio de exclusión de Pauli.

En este caso la minimización de la energía nos lleva a las ecuaciones Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + U_{ión-electrón}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left(e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{\psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

El cuarto término del miembro de la izquierda es el término de Fock que es, en general, difícil de tratar debido a que es un término local. Veremos que sólo en el caso del gas de electrones libres es posible tener una solución exacta a las ecuaciones Hartree-Fock.

Teoría Hartree-Fock del gas de electrones libre

El gas de electrones libre se puede resolver exactamente a partir de los autoestados del gas que son un conjunto de ondas planas de momento bien definido:

$$\psi_{\vec{k}, \sigma}(\vec{r}) = f_{\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

El estado fundamental del sistema consiste en llenar estados con electrones de determinado momento y espín (dos electrones con distinto spin pueden estar en un

mismo estado de momento según el principio de exclusión de Pauli), hasta completar una esfera de radio $|\bar{k}_f|$.

El término de interacción electrostática se trata considerando que la interacción electrón-ión cancela exactamente la contribución electrostática o Hartree a la interacción electrón-electrón, es decir:

$$U_{\text{ión-electrón}}(\bar{r}) + \left(e^2 \sum_j \int \frac{d\bar{r}' |\psi_j(\bar{r}')|^2}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \right) = 0,$$

de forma que sólo sobrevive el término de intercambio en las ecuaciones Hartree-Fock.

Para tratar el término de intercambio o Fock de las ecuaciones Hartree-Fock, primero expresamos la interacción Coulomb en el espacio de momentos:

$$\frac{e^2}{|\bar{r} - \bar{r}'|} = 4\pi e^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\bar{q}(\bar{r} - \bar{r}')}}{q^2}.$$

Esta expresión se puede obtener a partir de la ecuación de Poisson expresada transformando Fourier, en el espacio de momento.

Introduciendo esta expresión para el potencial Coulomb en la expresión para el término de Fock y usando las ondas planas para las funciones de onda uno llega a una ecuación de Schrödinger con unos nuevos niveles energéticos de la forma:

$$\varepsilon(\bar{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k' < k_f} \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\bar{k} - \bar{k}'|} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_f F\left(\frac{k}{k_f}\right),$$

donde:

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|.$$

A partir del análisis anterior se deduce lo siguiente:

- (i) La solución a las ecuaciones Hartree-Fock son ondas planas con energías corridas a energías más bajas por el efecto del intercambio.
- (ii) El intercambio introduce también un cambio en la dispersión con un aumento efectivo en la anchura de la banda aumentando un factor 2.33 de la banda sin interacción.

La energía total del sistema es la suma de todas las energías unielectrónicas ocupadas por dos electrones de distinto spín ocupadas hasta el momento de Fermi:

$$E = 2 \sum_{k < k_f} \varepsilon(\vec{k}).$$

Esta energía se puede evaluar explícitamente convirtiendo las sumas en integrales, obteniendo la energía por electrón final:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_f - \frac{3 e^2 k_f}{4 \pi} = \left[\frac{3}{5} (k_f a_0)^2 - \frac{3 (k_f a_0)}{2 \pi} \right] \frac{e^2}{2 a_0} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right].$$

En metales los valores típicos de $r_s/a_0 \sim 2-6$ indican que la contribución debida al intercambio es comparable a la energía cinética. Por lo tanto, no se pueden despreciar completamente los efectos de la interacción electrón-electrón en metales. Aparte del intercambio existen contribuciones que no están contenidos en el tratamiento Hartree-Fock y se conocen como contribuciones a la energía de correlación.

10.2 Apantallamiento en metales: métodos de Thomas-Fermi

Los niveles energéticos encontrados anteriormente dentro de la aproximación Hartree-Fock a la interacción Coulomb, $\epsilon_{\text{HF}}(\mathbf{k})$, tienen una singularidad en la derivada, dado que:

$$\left[\frac{\partial F}{\partial k} \right]_{\frac{k}{k_f} \rightarrow 1} \rightarrow \infty.$$

Esta singularidad en el momento de Fermi: $k=k_f$, tiene que ver con la divergencia de la interacción Coulomb en el espacio de momento: $V(k)=4\pi e^2/k^2$, que se corregiría si el potencial fuera de la forma: $V(k)=4\pi e^2/(k^2+k_0^2)$. De hecho, es esta forma del potencial Coulomb entre los electrones la que aparece en el apantallamiento de la interacción entre los electrones dentro de un metal.

Apantallamiento de una carga positiva en un metal: la constante dieléctrica

Supongamos una carga positiva inmersa en un gas de electrones libre. La carga atrae carga del signo contrario (electrones) produciendo una nube electrónica que la apantalla reduciendo de manera efectiva la carga neta añadida. Este efecto da lugar a una reducción del campo original creado por la carga positiva.

Estudiemos este importante fenómeno con más detalle.

El campo externo creado por una carga positiva únicamente satisface una ecuación de Poisson de la forma:

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = 4\pi \rho^{\text{ext}}(\vec{r}),$$

que relaciona el campo externo con la densidad de carga de la carga introducida en el gas. Por otro lado, el potencial completo debido a la carga externa y la contribución de los electrones que la apantallan satisface:

$$-\nabla^2\phi(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}),$$

donde la densidad de carga completa es:

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{ext}(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r}),$$

donde el segundo término describe la carga inducida por el apantallamiento.

La deducción del potencial total dentro del gas, $\phi(\mathbf{r})$, se puede realizar en analogía con la respuesta de un medio dieléctrico a un campo eléctrico aplicado. El vector desplazamiento en un dieléctrico satisface la ecuación:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \vec{E}(\vec{r}').$$

En analogía con esta situación, el potencial externo se relaciona con el campo inducido dentro de un gas a través de la expresión:

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}'),$$

asumiendo que el gas es espacialmente uniforme. Transformando Fourier esta expresión tenemos el campo total dentro del metal dado por:

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})}.$$

Es decir, el potencial total dentro del gas debido a la presencia de la carga externa no es más que el potencial externo reducido en un factor dado por la constante dieléctrica del gas de electrones. El problema se reduce por tanto a obtener la constante dieléctrica de un gas de electrones.

Apantallamiento de una carga en un gas de electrones: carga inducida y susceptibilidad

En el régimen lineal cuando los campos aplicados son suficientemente pequeños podemos asumir en buena aproximación que la carga inducida dentro del gas es proporcional al campo total dentro del gas, es decir:

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \int \chi(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}') d\vec{r}'$$

o en espacio de Fourier:

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}).$$

A partir de las ecuaciones de Poisson para la carga externa y la total:

$$\begin{aligned} -\nabla^2 \phi^{ext}(\vec{r}) &= 4\pi \rho^{ext}(\vec{r}) \\ -\nabla^2 \phi(\vec{r}) &= 4\pi \rho(\vec{r}) \end{aligned}$$

expresadas en el espacio de momento (transformando Fourier):

$$\begin{aligned} q^2 \phi^{ext}(\vec{q}) &= 4\pi \rho^{ext}(\vec{q}) \\ q^2 \phi(\vec{q}) &= 4\pi \rho(\vec{q}) \end{aligned}$$

restando una de otra obtenemos la siguiente ecuación:

$$q^2 (\phi(\vec{q}) - \phi^{ext}(\vec{q})) = 4\pi (\rho(\vec{q}) - \rho^{ext}(\vec{q})),$$

a partir de la cual se satisface la siguiente relación entre el potencial externo y el potencial total:

$$\phi(\vec{q}) = \frac{\phi^{ext}(\vec{q})}{1 - 4\pi\chi(\vec{q})/q^2} = \frac{\phi^{ext}(\vec{q})}{\epsilon(\vec{q})},$$

de forma que la constante dieléctrica tiene una expresión exacta, en el caso de que el campo aplicado sea lo suficientemente pequeño:

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}).$$

Cálculo de la susceptibilidad de carga: la aproximación de Thomas-Fermi

Para obtener una expresión de la función dieléctrica de un gas de electrones necesitamos realizar grandes aproximaciones. La aproximación de Thomas-Fermi asume:

- (i) Los electrones son objetos clásicos dentro de la aproximación Hartree.
- (ii) El potencial dentro del gas de electrones varía lentamente en función de r , es decir, $\phi(r) \approx ct\epsilon$, en la escala de la longitud de Fermi del electrón, λ_F . Esto restringe la validez de la aproximación a momentos $q \ll k_F$, mucho menores que el momento de Fermi del gas o longitudes de onda mucho mayores que la longitud de onda de Fermi.
- (iii) Los niveles energéticos del gas se aproximan, teniendo en cuenta, las consideraciones anteriores por un corrimiento rígido de la forma:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}).$$

Las hipótesis anteriores permiten obtener la carga inducida dentro del metal en una aproximación semiclásica. La densidad de carga dentro del metal viene dada por:

$$n(\vec{r}) = 2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\varepsilon(\vec{k}) - \mu} + 1},$$

con los niveles energéticos siendo los del gas de electrones libre.

Podemos ahora deducir la densidad de carga inducida como:

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e(n(\mu + e\phi(\vec{r})) - n(\mu)).$$

En el límite lineal podemos aproximar la densidad inducida por:

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \phi(\vec{r}),$$

lo cual nos permite extraer la constante dieléctrica del gas en la aproximación lineal:

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n}{\partial \mu}.$$

Definiendo el vector de onda de Thomas-Fermi:

$$\kappa_{TF}^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu}.$$

Podemos ahora obtener el potencial total apantallado dentro del gas de electrones al añadir una carga.

Dado el potencial externo producido por una carga, q_{ext} :

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \frac{q_{ext}}{r},$$

la transformada Fourier del potencial externo es:

$$\phi^{ext}(\vec{q}) = \frac{4\pi q_{ext}}{q^2},$$

y las componentes Fourier del campo dentro del gas vienen dadas por:

$$\phi(\vec{q}) = \frac{\phi^{ext}(\vec{q})}{\varepsilon(\vec{q})} = \frac{4\pi q_{ext}}{q^2 + \kappa_{TF}^2}.$$

Transformando Fourier obtenemos el potencial y su dependencia con la distancia:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{q_{ext}}{r} e^{-\kappa_{TF} r}.$$

Este potencial es el potencial apantallado Coulombiano y es un potencial de Yukawa que aparece también en física nuclear. Es un potencial de corto alcance ya que se anula para distancias mayores que: $r=1/\kappa_{TF}$.

Bibliografía

Textos recomendados:

- *Solid State Physics*, N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, (Thomson Learning, 1976).
- *Introducion to Solid State Physics*, C. Kittel, 7^a Edición (John Wiley 1996).
- *Solid State Physics*, H. Ibach y H. Luth (Springer-Verlag 1991).
- *Principles of the theory of solids*, J. M. Ziman (Cambridge 1972).

Textos complementarios:

- *The Theory of the properties of metals and ions*, N. F. Mott y H. Jones (Dover 1958).
- *Solid State Theory*, W. A. Harrison, (McGraw-Hill, 1970).
- *Quantum theory of solids*, C. Kittel (J. Wiley, 2^a edición 1987).
- *Quantum theory of solids*, R. L. Peierls (Oxford University Press, 1955).
- *Statistical Mechanics*, R. P. Feynman, (Addison-Wesley, 13^a Edición, 1990).
- *Theory of interacting Fermi systems*, P. Nozières, (Addison-Wesley, 1997).
- *The Theory of Quantum Liquids I*, D. Pines and P. Nozières, (W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1966).
- *Basic notions of condensed matter physics*, P. W. Anderson (Addison-Wesley, 1997).

