

Física del Estado Sólido I

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Introducción

¿Qué interacción es responsable de la cohesión en los cristales?

- La interacción **magnética** tiene un efecto débil en la cohesión
- La interacción **nuclear fuerte** es responsable de la cohesión de los núcleos atómicos, pero es nula fuera de ellos
- La interacción **nuclear débil** tampoco interviene fuera del núcleo
- La interacción **gravitatoria** es despreciable frente a la electrostática

La responsable es la **interacción electrostática** atractiva entre las cargas negativas de los electrones y las cargas positivas de los núcleos.

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

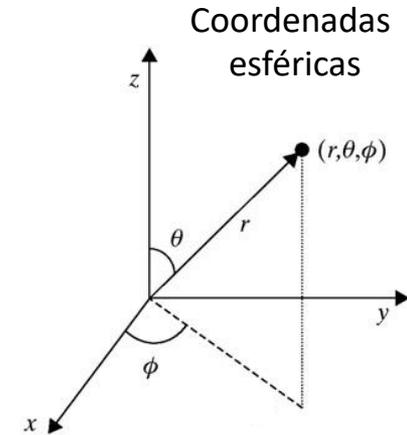
Niveles electrónicos en el átomo de hidrógeno aislado

Con la ecuación de Schrödinger estacionaria se calculan los niveles de energía, E , asociados a las distintas funciones de onda (*f.d.o.*), ψ

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi = E\psi$$

Potencial electrostático de Coulomb: (simetría esférica)

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



En este caso las *f.d.o.* dependen de tres números cuánticos: n , l y m_l

$$\psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$$

Cada *f.d.o.* está definida por los números cuánticos y el espín.

n es el número cuántico principal, l determina esencialmente la forma

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Niveles electrónicos en el átomo de hidrógeno aislado

En física cuántica, el módulo al cuadrado de las f.d.o. proporciona la **probabilidad** de encontrar el electrón en un pequeño volumen alrededor de cada punto del espacio

$$P(\vec{r}) \propto |\psi(\vec{r})|^2$$

Las *f.d.o.* son en general funciones complejas: poseen parte real y parte imaginaria

$$\psi(\vec{r}) = \underbrace{\text{Re}(\psi(\vec{r}))}_{\substack{\text{Parte real} \\ \text{(función real)}}} + i \underbrace{\text{Im}(\psi(\vec{r}))}_{\substack{\text{Parte imaginaria} \\ \text{(función real)}}$$

Se define su complejo conjugado:

$$\psi^*(\vec{r}) = \text{Re}(\psi(\vec{r})) - i \text{Im}(\psi(\vec{r}))$$

El módulo al cuadrado se calcula:

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \sqrt{[\text{Re}(\psi(\vec{r}))]^2 + [\text{Im}(\psi(\vec{r}))]^2} = \psi(\vec{r}) \cdot \psi^*(\vec{r})$$

Es siempre un número real

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Niveles electrónicos en el átomo de hidrógeno aislado

A partir de las *f.d.o.*, podemos analizar dos aspectos que nos van a interesar para analizar los enlaces:

La **localización en el espacio** del electrón y la **energía del nivel** para cada *función de onda*

Ambas se obtienen de la ecuación de Schrödinger:

- La energía y la *f.d.o.* se obtienen directamente de la ecuac. estacionaria $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi = E\psi$
- La localización en el espacio se obtiene a partir de la probabilidad $P(\vec{r}) \propto |\psi(\vec{r})|^2$

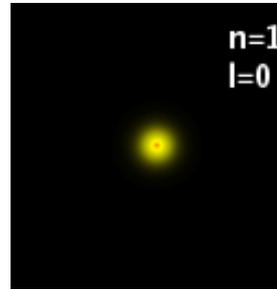
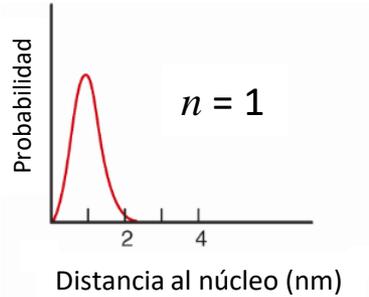
En el átomo de hidrógeno la energía sólo depende de n el nº cuántico principal

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \psi_n(\vec{r})$$

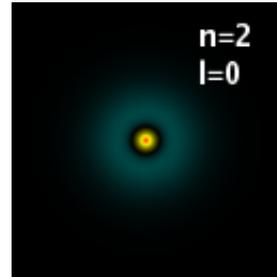
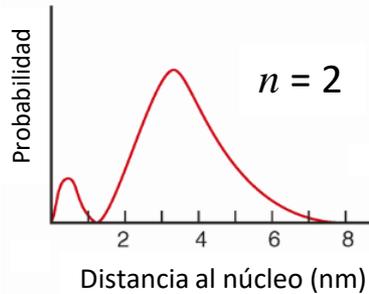
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Niveles electrónicos en el átomo de hidrógeno al variar n , su número cuántico principal

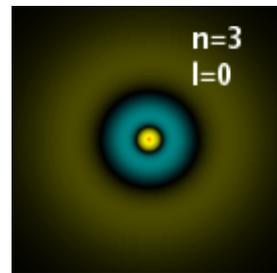
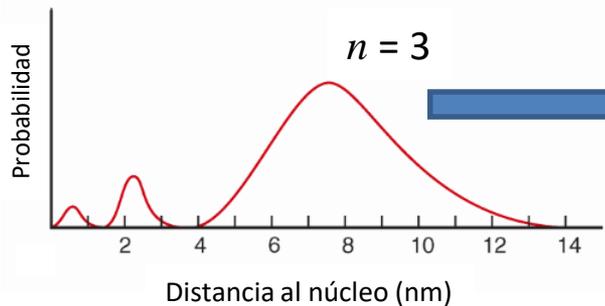
Localización:



Más cercano al núcleo → más ligado
(energía más negativa)



Menos cercano al núcleo
→ menos ligado que $n = 1$



Menos cercano al núcleo aún
→ menos ligado que $n = 2$

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

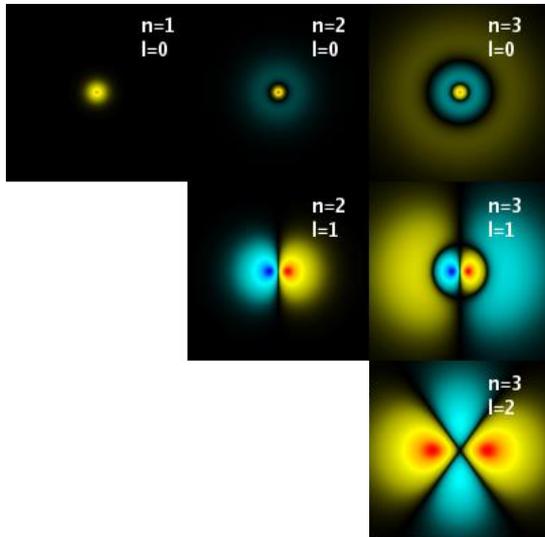
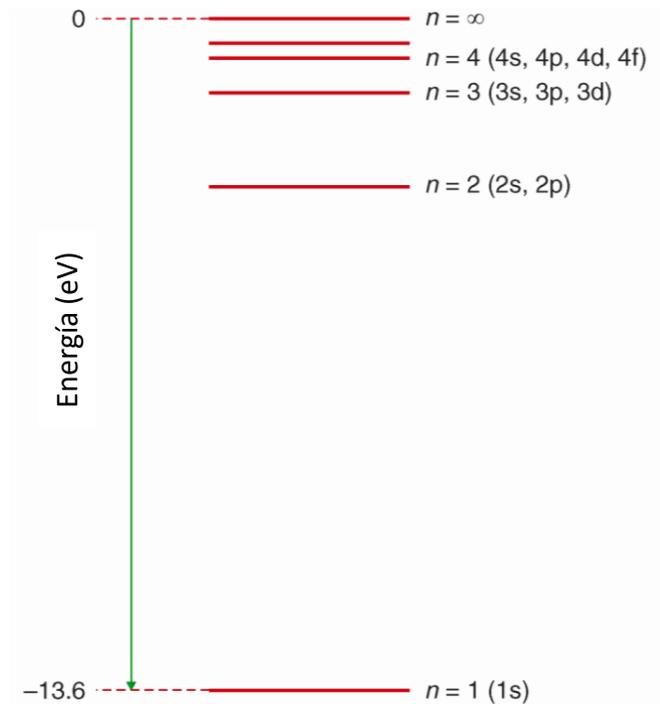
Niveles electrónicos en el átomo de hidrógeno aislado

Energía de los niveles $E_n = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV}$

La energía del nivel electrónico no depende de l ni de m_l (hay degeneración de niveles)

La función de onda, por tanto la probabilidad de encontrar al electrón, sí depende de n, l, m_l

Un nivel de energía positiva corresponde a un electrón no ligado, libre



Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

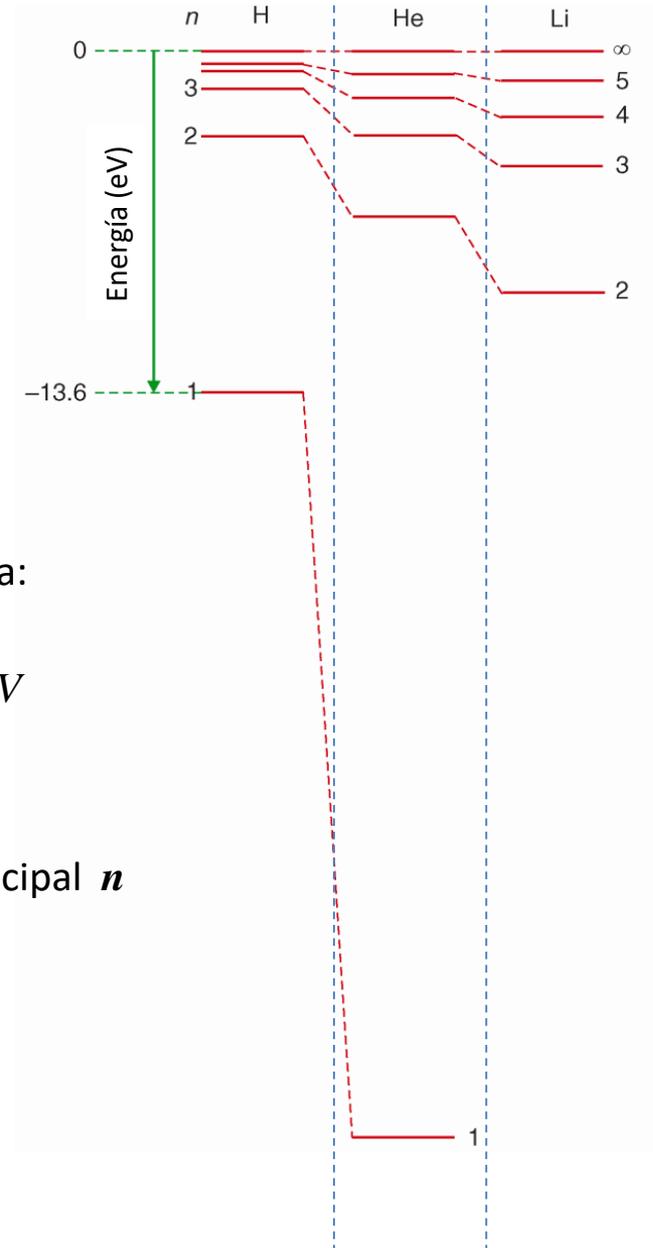
Niveles electrónicos en otros átomos

Según vamos aumentando el número de protones Z en el núcleo, la energía de ligadura aumenta muy rápidamente

Si tuviera un único electrón, éste estaría ligado con una energía:

$$E_n = \frac{-Z^2 \cdot 13.6}{n^2} \text{ eV}$$

Que sigue dependiendo únicamente del número cuántico principal n



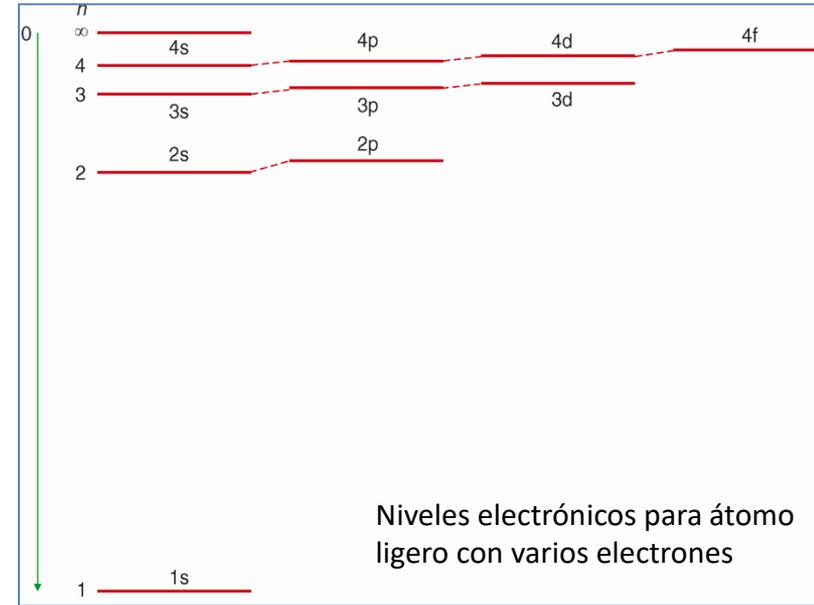
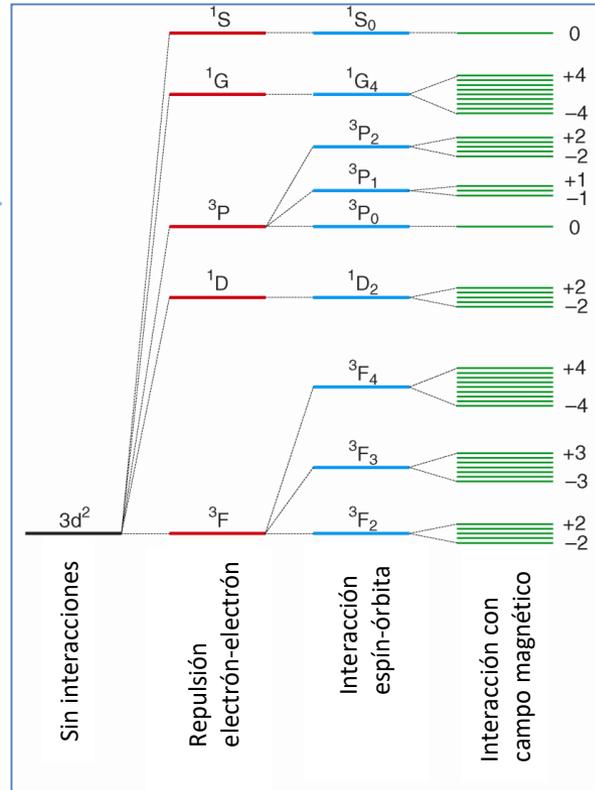
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Niveles electrónicos en átomos con más electrones

Al incluir más electrones los niveles degenerados se desdoblan

Los cálculos se complican cada vez más, teniendo en cuenta:

- repulsión electrón-electrón
- interacción espín-órbita
- campo magnético



!!!Las escalas de energía son muy diferentes!!!

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

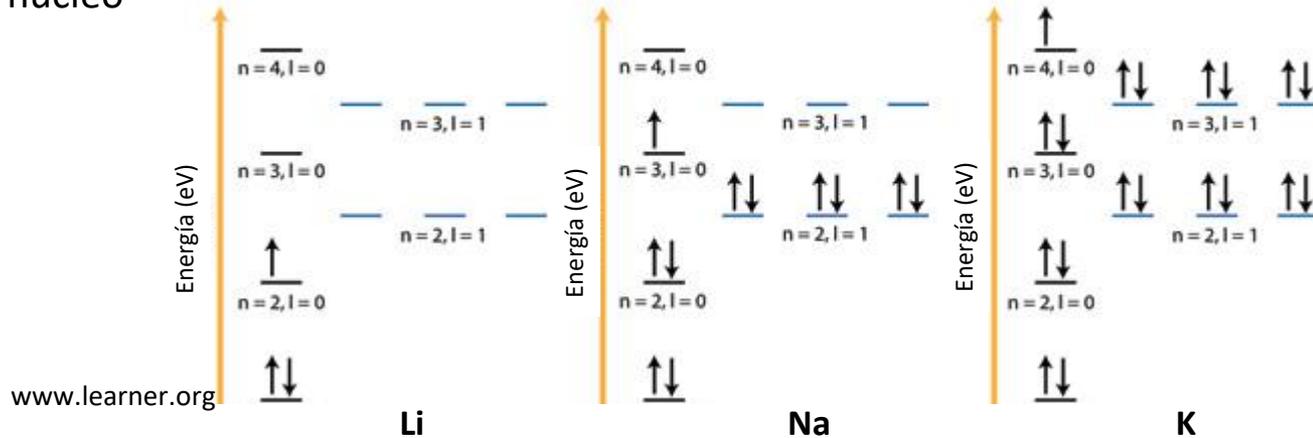
Ocupación de los niveles electrónicos en los átomos

Los electrones son *fermiones* (están regidos por la estadística de Fermi-Dirac).

Esto implica que dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos (principio de exclusión de Pauli)

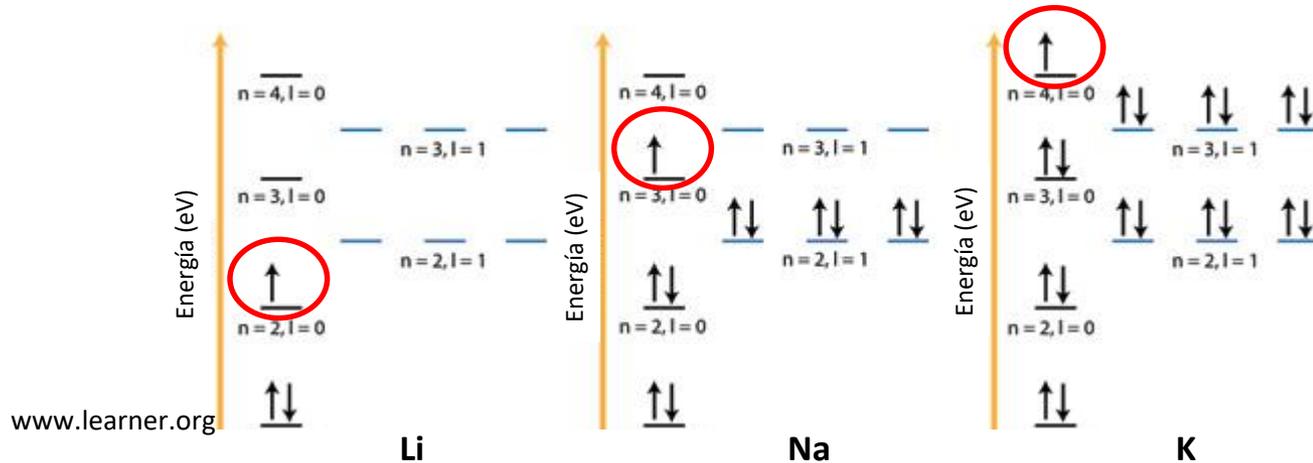
Por tanto, en el estado fundamental, los electrones van ocupando los niveles electrónicos del átomo/ión, empezando por el de menor energía (2 electrones, espín arriba y espín abajo), luego el siguiente con menos energía (2 electrones), el siguiente...

Los electrones con mayor energía, los menos ligados, normalmente poseen la localización más alejada del núcleo



Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Para analizar los enlaces que dan lugar a la materia condensada, nos interesan los “electrones externos” o electrones de valencia, los que poseen menor energía de ligadura (menos negativa)



Para analizarlo, es necesario utilizar la mecánica cuántica.

Las funciones de onda que debemos analizar son las correspondientes a los niveles ocupados de mayor energía.

Por tanto, las **diferencias observadas** entre las formas de la materia condensada se deben a **diferencias en la distribución de los electrones con menor energía de ligadura y de los núcleos iónicos formados por el resto del átomo**

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Tipos de enlace

- *Van der Waals*

interacción dipolo-dipolo, no se debe a los electrones de valencia

- *Iónico*

e^- de valencia asociados firmemente a los núcleos atómicos. Enlace por atracción de Coulomb entre iones

- *Covalente*

e^- de valencia compartidos en orbitales extendidos sobre varios núcleos

- *Metálico*

e^- de valencia prácticamente libres por todo el material. La mayoría de los elementos de la tabla periódica son metales

Salvo los cristales de gases inertes (van der Waals), todos los materiales presentan enlaces que se pueden considerar predominantemente iónico, covalente o metálico.

A menudo, las relaciones estructura-propiedades necesitan considerar combinaciones de más de un tipo de enlace.

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Definiciones importantes sobre la energía de un cristal

Para que se produzca enlace entre los átomos que forman un cristal, se tiene que reducir la energía del sistema. Esto ocurre de varias formas, dependiendo del tipo de enlace cristalino

Energía de cohesión de un cristal: energía que debe añadirse al cristal para separar sus componentes en átomos libres neutros en reposo, a separación infinita, con la misma configuración electrónica.

Energía de la red o energía reticular (de cristales iónicos): energía que debe añadirse al cristal para separar sus iones componentes en iones libres en reposo a una distancia de separación infinita.

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace de van der Waals

Es el enlace responsable de la formación de cristales de gases inertes.

Algunas características de los gases inertes:

- energía de ionización muy elevada
- capas electrónicas exteriores están completas
- distribución electrónica con simetría esférica

Son cristales aislantes, transparentes, débilmente ligados y con temperaturas de fusión bajas (de 24 a 160 K)

Estructura cristalina FCC (salvo He³ y He⁴)

La interacción de van der Waals se debe a un efecto cuántico de los momentos dipolares inducidos entre unos átomos y otros, que producen **energías atractivas** con la forma:

$$\Delta U = -\frac{B}{r^6}$$

donde r es la distancia entre los átomos

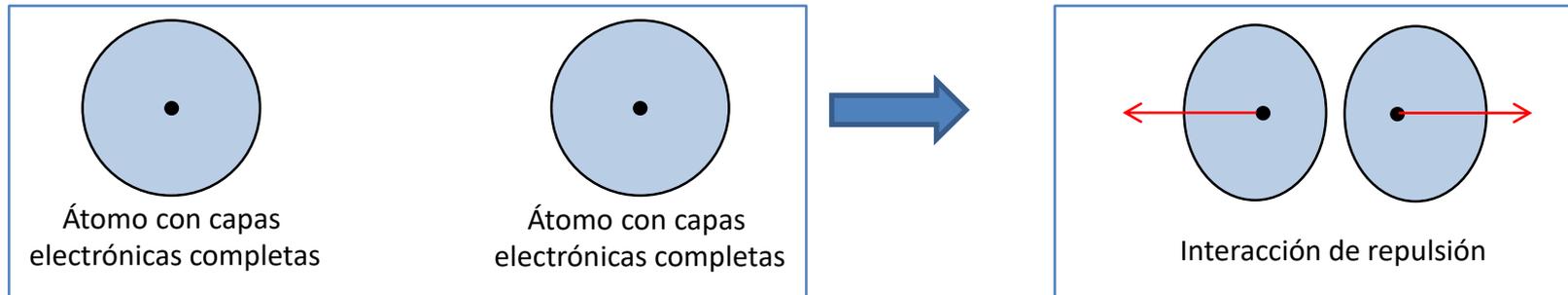
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace de van der Waals

Además de la interacción (energía) atractiva, aparece a **muy cortas distancias una interacción repulsiva**. Veamos por qué:

Son gases inertes, por tanto, tienen todas sus capas electrónicas completas.

La repulsión aparece por que los electrones son fermiones → el principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos de ellos tengan todos los números cuánticos idénticos ocupando el mismo espacio



Al no poder ocupar los electrones la región entre los núcleos, hay repulsión electrostática entre los núcleos.

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace de van der Waals

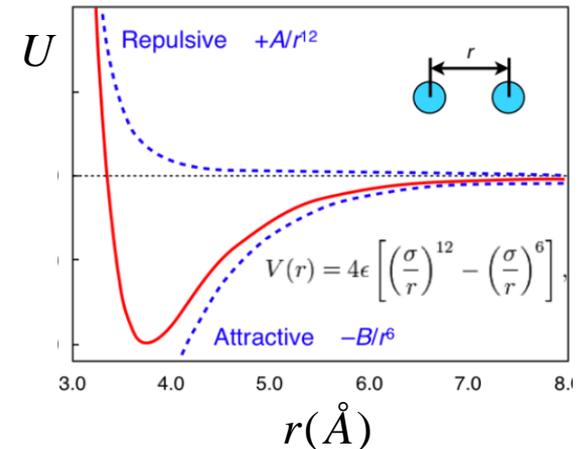
Esta interacción repulsiva se puede ajustar muy bien mediante un potencial de forma $\frac{A}{r^{12}}$ donde B es una constante positiva.

Por tanto, la interacción total entre dos átomos separados por una distancia r es:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\underbrace{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}}_{\text{Repulsivo}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6}_{\text{Atractivo}} \right]$$

Siendo ϵ y σ dos constantes que dependen de las constantes atómicas.

Este es el potencial de Lennard-Jones.



Este modelo de interacción (potencial de Lennard-Jones) permite calcular:

- la posición o constante de equilibrio (r_0 , valor de r para el cual la energía total es mínima)
- la energía de cohesión (energía total para r_0) de los cristales de gases inertes.

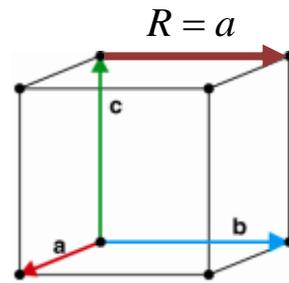
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace de van der Waals

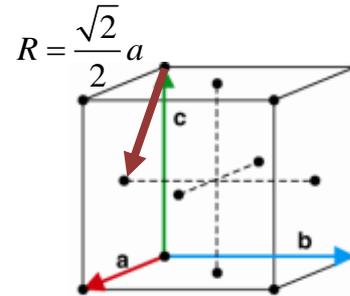
La energía total de un cristal con N átomos se puede expresar

en función de R : separación entre vecinos más próximos

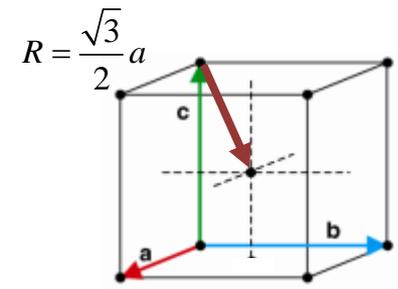
Ejemplo, en redes cúbicas:



Cúbica simple



FCC



BCC

Con esta definición de R , la energía total se expresa así:

$$U_{total} = \frac{1}{2} N \cdot 4\varepsilon \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right] = \frac{1}{2} N \cdot 4\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12} - \frac{\sigma^6}{R^6} \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6} \right]$$

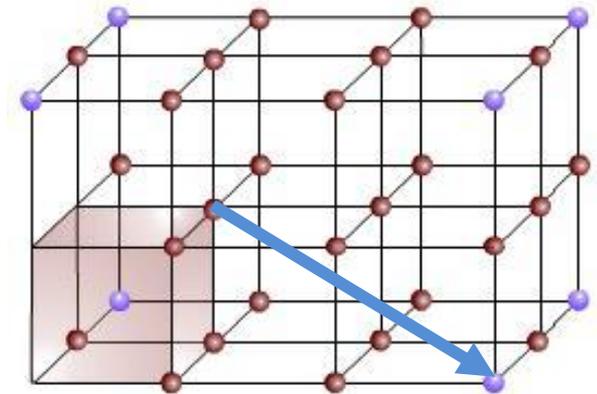
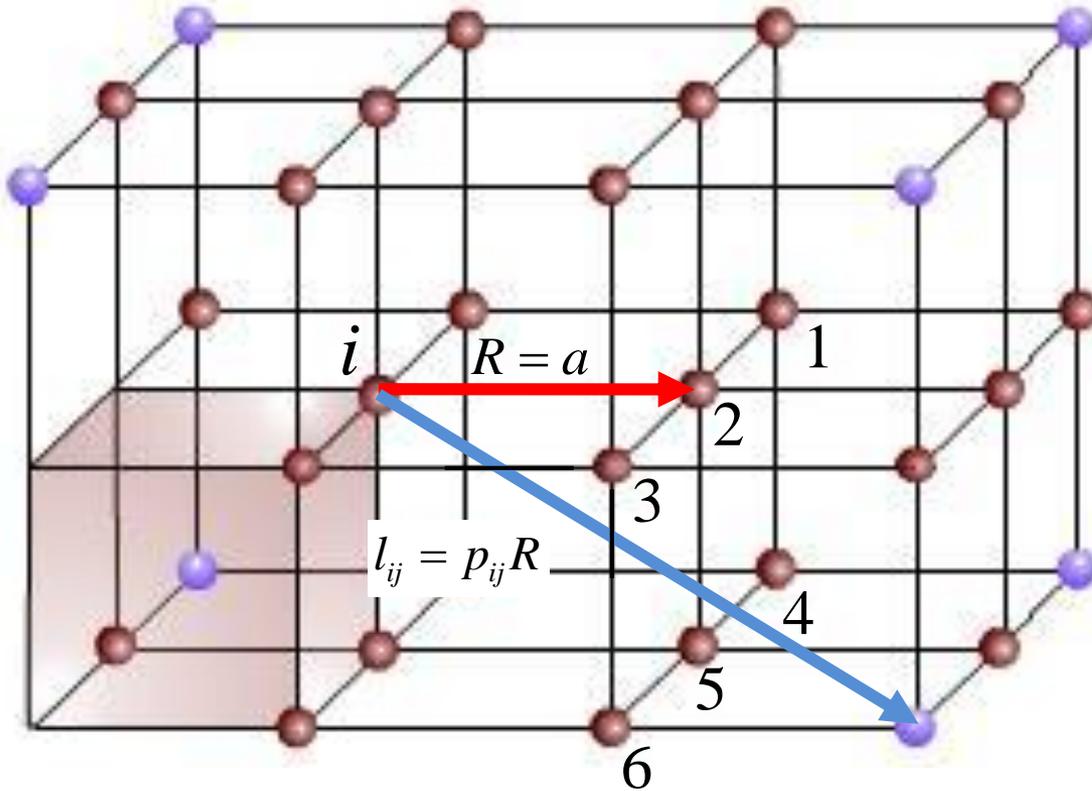
Siendo $p_{ij}R$ la distancia entre el átomo de referencia i y otro átomo j , expresada en función de R

La suma se hace para todos los átomos del cristal (infinitos), salvo el átomo de referencia (i)

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace de van der Waals

Ejemplo de cálculo de términos p_{ij}



Será idéntico en otro cristal con parámetro de red distinto pero misma estructura cristalina

(a completar en clase)

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace de van der Waals

Para una red cristalina dada, los términos $\sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12}$ y $\sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6}$

no cambian, son independientes del parámetro de red

Ejemplo: para la estructura cristalina de los gases inertes (FCC):

$$\sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12} = 12.13188 \quad \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6} = 14.45392$$

A partir de ello, se calcula la **posición de equilibrio**, el valor de R que minimiza la energía del Sistema, R_0 , imponiendo un mínimo de la energía

(a completar en clase)

Obteniéndose: $R_0/\sigma = 1,09$ y $U_{total}(R_0) = -2.15(4N\varepsilon)$

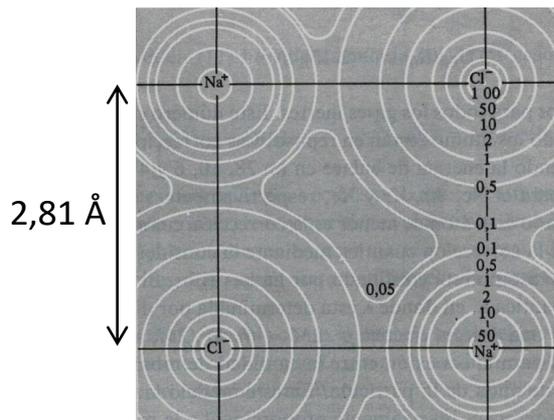
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Ciertos átomos tienden a ionizarse, cediendo electrones (cationes) o aceptando electrones (aniones). Así minimizan su energía, ya que quedan con una configuración electrónica de capas electrónicas completas.

El enlace iónico se basa en la atracción electrostática (de Coulomb) entre iones positivos y negativos. Es una interacción fuerte, de largo alcance, no direccional. Para iones, domina completamente sobre la de van der Waals.

Las configuraciones electrónicas de los iones, con capas electrónicas completas (tipo gases inertes), tienen simetría muy aproximadamente esférica.



Distribución de densidad electrónica en el plano base de NaCl

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Queremos estimar la energía de la red y la constante de equilibrio en los cristales iónicos, igual que hicimos para los gases inertes

La interacción coulombiana entre los iones domina y su forma matemática explícita para dos iones con cargas $\pm q$ a una distancia r :

$$U_{coulomb} = \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Además, existen otras interacciones, cuyo resultado es esencialmente de repulsión.

La **energía de la red o reticular** es la suma de las interacciones debidas a todos los iones del cristal sobre un ion de referencia.

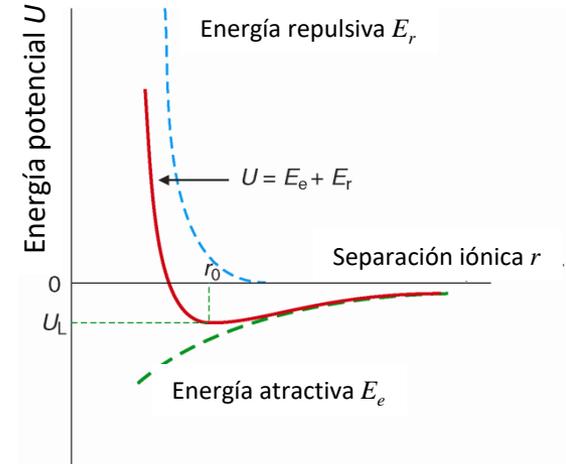
La **energía de Madelung** es la energía electrostática de un cristal iónico (sin tener en cuenta el resto de interacciones).

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Llamamos U_{ij} a la energía de interacción entre dos iones i y j

Hay una posición de equilibrio, r_0 en que se compensan la atracción coulombiana y la repulsión



La energía total de un ion i es la suma:
$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

Conocemos la expresión de Coulomb. El resto de interacciones se pueden incluir en un término, E_r .

E_r es de repulsión y también depende de la distancia

U_i se escribe entonces:

$$U_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\pm q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + E_{r,ij} \right)$$

¿Qué forma matemática tiene la interacción repulsiva, E_r ?

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Hay dos formas habituales de estimar matemáticamente el término de repulsión E_r :

- función exponencial decreciente:

$$E_r(r) = \lambda \cdot e^{-r/\rho}$$

ρ es la constante que indica el alcance de la interacción. Es del orden de 0,3 Å (muy corto alcance)
 λ es una constante empírica

Por tanto, **esta interacción de repulsión es de mucho menor alcance que la atracción coulombiana.**

Utilizaremos esta función exponencial

- función polinomial:

$$E_r(r) = \frac{\lambda}{r^n}$$

λ y n son constantes empíricas. n puede ser 9, 12,...

Esta es la forma de la función de repulsión que utilizamos para los gases inertes, con $n = 12$

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Como la interacción repulsiva es de muy corto alcance, para simplificar, sólo tenemos en cuenta la energía de repulsión de los primeros vecinos.

z es el número de primeros vecinos para cada ion.

R es la separación entre vecinos más próximos en el cristal (como en el enlace de *van der Waals*).

$$U_{ij} = \begin{cases} E_r(r) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{para los vecinos más próximos (están a distancia } R \text{ del ion de referencia)} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{para el resto de iones. Se utiliza el } \underline{\text{signo + si } i \text{ y } j \text{ son iones iguales}} \end{cases}$$

$R_{ij} = p_{ij}R$ se ha expresado en función de la distancia R entre vecinos más próximos. Los coeficientes p_{ij} dependen de la forma particular de estructura cristalina.

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

La suma sobre todos los iones es:

$$U_{total} = NU_i = N \sum_{j \neq i} U_{ij} = N \left(\sum_{\substack{\text{vecinos mas} \\ \text{próximos}}} \lambda \cdot e^{-R/\rho} - \sum_{j \neq i} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R p_{ij}} \right)$$

Y por tanto, queda

$$U_{total} = N \left(z\lambda \cdot e^{-R/\rho} - \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)$$

donde:

$$\alpha \text{ es la constante de Madelung: } \alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

El valor de la constante de Madelung es esencial para la teoría de cristales iónicos.

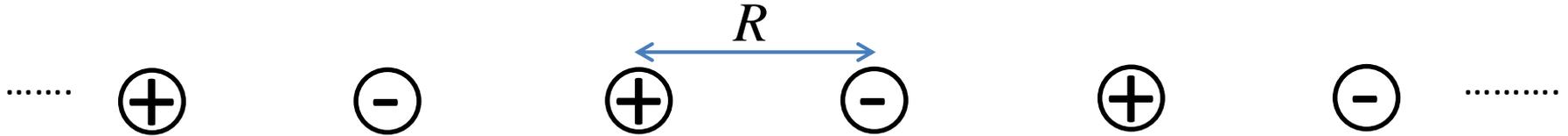
Propiedades:

- α es independiente de si el ion de referencia i es positivo o negativo.
- α es independiente de dónde está ese ion (salvo si está próximo a la superficie).

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Ejemplo de cálculo de la constante de Madelung en una red unidimensional infinita:



(a completar en clase)

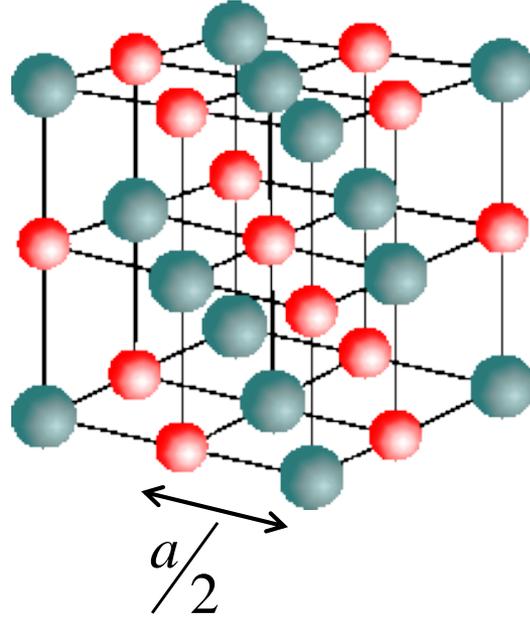
Por tanto, para esta cadena unidimensional, la energía total es:

(a completar en clase)

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Ejemplo de los primeros términos de la constante de Madelung en la red NaCl:



$R = a/2$ es la separación entre vecinos más próximos en el cristal

$$\alpha =$$

(a completar en clase)

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

- **Separación de equilibrio:** R_0 , el valor de r que minimiza la energía total

$$\left. \frac{dU_{total}}{dR} \right|_{R_0} = N \left(-\frac{z\lambda}{\rho} e^{-R_0/\rho} + \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} \right) = 0$$

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \alpha \cdot \rho \frac{q^2}{z\lambda 4\pi\epsilon_0}$$

- Sustituyendo esta expresión para R_0 en la expresión de la energía total de la estructura del cristal (3 diapositivas atrás), obtenemos la energía en función de R_0

(a completar en clase)

Ya vimos que la interacción de repulsión es de muy corto alcance, $\rho \approx 0.1R_0$

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace iónico

Como vemos, los cálculos de estructura de cristales iónicos se hacen en función de la cte. de Madelung.

En 3 dimensiones el cálculo puede ser muy complicado. Algunos valores:

