

*Problemas de FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO*

**Cuarto curso del Grado en Física (UNED)**

J. E. Alvarellos Bermejo

20 de mayo de 2015

### ● Problema 1.

Demostrar que toda función  $f(\mathbf{r})$ , en general no periódica en la red, puede desarrollarse en serie de Fourier extendida a los vectores de onda  $\mathbf{k}$  compatibles con las condiciones de contorno de Born – von Karman, esto es que se cumple que

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Supongamos que podemos desarrollar la función  $f(\mathbf{r})$  como  $f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . Multiplicamos por  $e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$  e integramos en todo el cristal,

$$\int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = \int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{k}} \left( f_{\mathbf{k}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \right) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} I_{\mathbf{k},\mathbf{k}'},$$

donde hemos definido la integral  $I_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$ .

● Consideremos primero que  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ . En ese caso, podemos escribir

$$I_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = I_1 I_2 I_3$$

con

$$I_1 = \left[ \frac{1}{i(k_x - k'_x)} e^{i(k_x - k'_x)x} \right]_{x=0}^{x=N_1 a_1} = \frac{1}{i(k_x - k'_x)} \left( e^{i(k_x - k'_x)N_1 a_1} - 1 \right)$$

(e de forma similar para  $I_2$  e  $I_3$ ).

Los números  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$  son el número de celdas del cristal en las direcciones correspondientes a  $\mathbf{a}_i$ . Como los valores de  $\mathbf{k}$  están cuantizados por las condiciones de contorno de Born – von Karman,

$$k_x - k'_x = \frac{m_1}{N_1} b_1 \quad m_1 \in \mathbb{Z}$$

nos queda

$$\left( e^{i(k_x - k'_x)N_1 a_1} - 1 \right) = e^{i \frac{m_1}{N_1} b_1 N_1 a_1} - 1 = e^{2\pi i n} - 1 = 0.$$

ya que  $b_1 a_1 = 2\pi$ .

Por lo tanto,

$$I_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = 0 \quad \text{para } \mathbf{k} \neq \mathbf{k}'.$$

● Si  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ , se tiene que

$$\int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = f_{\mathbf{k}'} \int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} = f_{\mathbf{k}'} V_{\text{cristal}}.$$

En resumen, el desarrollo pedido  $f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  es el correspondiente a las componentes Fourier

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V_{\text{cristal}}} \int_{\text{cristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

**Nota:** Si se aplican las c.c. de Born – von Karman, estamos construyendo un «supercristal» periódico. Si nos fijamos en ese «supercristal», los vectores  $\mathbf{G}$  de su red recíproca son los vectores  $\mathbf{k}$  que verifican las c.c. de Born – von Karman.

## ● Problema 2.

Demostrar las siguientes propiedades de las sumas sobre la red:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}} \\ \text{b)} \quad & \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{R}$  es un vector de la red directa,  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca,  $N$  es el número de celdas del cristal y  $V$  es el volumen del cristal.

a) Según las c.c. de Born - von Karman, un vector  $\mathbf{k}$  que representa un electrón en un cristal periódico se escribe como

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 g_j \mathbf{b}_j,$$

donde  $g_j = n_j/N_j$ , con  $n_l \in \mathbb{N}$  y  $N_j$  es el número de celdas en la dirección  $j$ .

Usamos ahora que  $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 R_i \mathbf{a}_i$  y que  $\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi\delta_{ij}$ . Entonces

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \prod_{j=1}^3 \left( \sum_{n_j=1}^{N_j} e^{2\pi i(n_j/N_j)R_j} \right)$$

donde el paréntesis es la suma de una progresión geométrica de razón igual a  $r = e^{2\pi i R_j/N_j}$ . Si llamamos  $c_1$  al primer término de la progresión, la expresión para esa suma es  $c_1(r^n - 1)/(r - 1)$ .

Así, en el caso en que  $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$ , nos queda el sumatorio

$$\frac{e^{2\pi i R_j N_j/N_j} - 1}{e^{2\pi i R_j/N_j} - 1} = \frac{e^{2\pi i R_j} - 1}{e^{2\pi i R_j/N_j} - 1} = 0$$

ya que sabemos que  $R_j \in \mathbb{Z}$ .

Si tenemos que  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ , el sumatorio resulta ser la suma de  $N = N_1 N_2 N_3$  unos, pues  $e^0 = 1$ .

En resumen,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} &= 0 & \text{si } \mathbf{R} \neq \mathbf{0} \\ \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} &= N & \text{si } \mathbf{R} = \mathbf{0} \end{aligned}$$

b)

Tenemos que  $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \prod_{j=1}^3 \left( \sum_{R_j=1}^{N_j} e^{2\pi i n_j R_j/N_j} \right)$  pues  $R_j$  barre toda la red y toma valores de 1 hasta  $N_j$ .

De forma parecida a lo que hemos hecho en el apartado (a), podemos entonces evaluar el valor del paréntesis, que es

$$\text{Si } \mathbf{k} \neq \mathbf{0}, \quad \frac{e^{2\pi i n_j N_j/N_j} - 1}{e^{2\pi i n_j/N_j} - 1} = \frac{e^{2\pi i R_j} - 1}{e^{2\pi i R_j/N_j} - 1} = 0 \quad \implies \quad \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0$$

Si  $\mathbf{k} = \mathbf{G} \in \text{RR}$ , tenemos una suma de  $N$  unidades (pues  $e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{G}} = 1$ ), así que  $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N$ .

● Problema 3.

La estructura de una aleación de níquel y plata puede describirse mediante átomos de níquel situados en centros de cubos, y átomos de plata en los vértices.

- a) Obténgase la *composición química* de la aleación
- b) Indíquese la red y la base de la estructura.

a) Los ocho átomos de Ag se comparten, cada uno, entre ocho cubos como el de la figura. Por otra parte, el átomo de Ni está enteramente en el interior del cubo.

Por tanto, la *composición química* es AgNi.

b) La red es una red cúbica simple (SC) y la base es doble, situada en los puntos  $(0, 0, 0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , de manera que la estructura es la del CsCl.

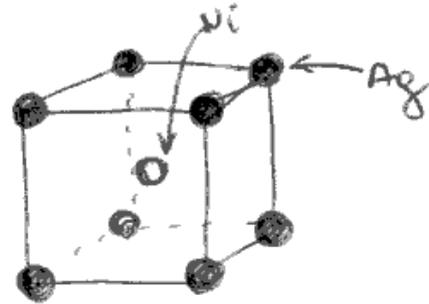


FIGURA Aleación de Ni y Ag

● Problema 4.

Demostrar que los únicos ejes de giro compatibles con la simetría traslacional de una red son los ejes 1, 2, 3, 4, 6.

Para ello, puede partirse de dos nudos adyacentes (A y B en la figura) sobre los que se hace operar el eje en sentido opuesto (uno en el sentido de las agujas del reloj, otro en el sentido contrario), dando lugar a los puntos A' y B', respectivamente.

Como se sugiere, consideremos dos puntos contiguos A y B de una red cualquiera.

Giramos B alrededor de A un ángulo  $-\varphi$  y giramos A alrededor de B un ángulo  $\varphi$ .

Por construcción, la recta B'A' es paralela a la AB y si  $\varphi$  es un ángulo posible de giro de la red, los puntos A' y B' deben formar parte de la misma.

Si eso ocurre, la distancia de B' a A' ha de ser  $n$  veces la distancia  $a$  de A a B. Así:

$$d = a - 2a \cos \varphi = a(1 - 2 \cos \varphi) = na \quad n \in \mathbb{Z}.$$

Por consiguiente, ha de cumplirse que  $\cos \varphi = (1 - n)/2$ .

En resumen,

para  $n = 0$ ,  $\varphi = 60^\circ$  (giro de orden 6)

para  $n = 2$ ,  $\varphi = 120^\circ$  (giro de orden 3)

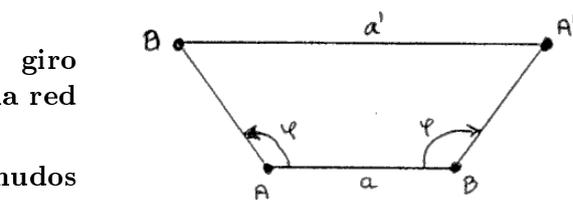
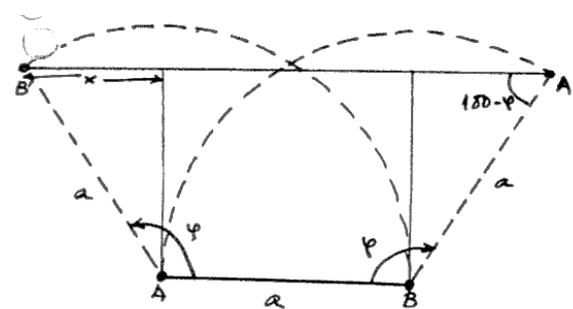


FIGURA Giros permitidos



$$x = a \cos(180 - \varphi) = -a \cos \varphi$$

### ● Problema 5.

Comprobar que la máxima proporción del volumen disponible que se puede llenar con esferas duras situadas en las posiciones de la red es:

red cúbica simple (SC): 0,52

red BCC: 0,68

red FCC: 0,74

En las tres redes, cada posición de la red tiene alrededor conjuntos equidistantes de puntos de la red.

El conjunto de puntos equidistantes más próximos son los llamados *primeros vecinos*.

La red cúbica simple tiene seis primeros vecinos a una distancia  $a$ .

La red BCC tiene ocho primeros vecinos a una distancia  $\sqrt{3}a/2$ .

La red FCC tiene doce primeros vecinos a una distancia  $a/\sqrt{2}$ .

Para llenar al máximo el espacio, la esfera dura que se coloque en cada posición de la red ha de ser tangente a las esferas duras centradas en los primeros vecinos. Esto nos indica que el radio de las esferas ha de ser la mitad de la distancia entre primeros vecinos.

El volumen por cada punto de la red cristalina es  $a^3$  en el SC,  $a^3/2$  en el BCC y  $a^3/4$  en el FCC, de manera que las proporciones pedidas son

$$\text{SC: } \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0,5236$$

$$\text{BCC: } \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3/2} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,6802$$

$$\text{FCC: } \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3}{a^3/4} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,7405$$

### ● Problema 6.

Factor de estructura del diamante.

En la estructura del diamante, si se toma como celda unidad una celda cúbica, la base de esta estructura es de ocho átomos.

a) Calcular el factor de estructura de esta base.

b) Encontrar los ceros del factor de estructura y demostrar que las reflexiones permitidas de rayos X para esta estructura son aquellas para las que:

–  $h, k$  y  $l$  son todos pares

– o satisfacen la ecuación  $h + k + l = 4n$ , con  $n$  un entero, siendo  $h, k$  y  $l$  todos pares.

La estructura del diamante se puede considerar como una red cúbica simple, de parámetro  $a$ , con una base de ocho átomos situados en

$$\begin{aligned} & (0, 0, 0) \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

Como todos los átomos son iguales, su factor de estructura se puede escribir como

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j e^{i\sigma_j \cdot \mathbf{G}} = f \sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

donde  $(h, k, l)$  son las coordenadas de  $\mathbf{G}$  y  $(x_j, y_j, z_j)$  las de  $\sigma_j$ .

Sustituyendo las coordenadas que hemos detallado en (1) nos queda

$$S_{\mathbf{G}} = f \left[ 1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+k+3l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)} \right]$$

que se puede escribir como

$$S_{\mathbf{G}} = f \left( 1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right) \left[ 1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)} \right]$$

Observamos que si  $h, k$  y  $l$  tienen la paridad mezclada, el segundo corchete es nulo.

Por tanto, para que haya reflexiones de rayos X permitidas  $h, k$  y  $l$  han de ser todos pares o todos impares.

- Todos impares,  $h + k + l = \text{impar}$ ,  $S_{\mathbf{G}} = 4f[1 \pm i]$ , y por consiguiente  $|S_{\mathbf{G}}|^2 = 32f^2$ .
- Son todos pares,  $h + k + l = \text{par}$  y tenemos dos opciones.
  - (i)  $\frac{h+k+l}{2} = \text{impar}$  y nos queda  $S_{\mathbf{G}} = 0$ .
  - (ii)  $\frac{h+k+l}{2} = \text{par}$  y entonces  $S_{\mathbf{G}} = 8f$ . Y esto solamente es posible si  $h+k+l = 4n$ , con  $n \in \mathbb{Z}$ .

● Problema 7.

**Demostrar que si un plano reticular corta los ejes en los puntos  $x_1\mathbf{a}_1, x_2\mathbf{a}_2, x_3\mathbf{a}_3$ , siendo  $\mathbf{a}_i$  los vectores unitarios de la red de Bravais, entonces se cumple  $x_1 \propto 1/h, x_2 \propto 1/k$  y  $x_3 \propto 1/l$ , siendo  $h, k$  y  $l$  los índices de Miller del plano considerado.**

Un plano con índices de Miller  $(h, k, l)$  es perpendicular al vector  $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ .

Además, este plano se puede definir como el conjunto de puntos del espacio que verifican la ecuación  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = A$ , para un cierto valor de  $A$ .

Supongamos ahora que el plano  $(hkl)$  interseca los ejes en los puntos  $x_1\mathbf{a}_1, x_2\mathbf{a}_2, x_3\mathbf{a}_3$ , con  $x_i \in \mathbb{Z}$ . Esos puntos pertenecen a los ejes y además verifican la ecuación del plano, esto es, cumplen que  $x_i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_i = A$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Pero  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k$  y  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l$ , de manera que  $x_1 = A/(2\pi h), x_2 = A/(2\pi k)$  y  $x_3 = A/(2\pi l)$ , que es lo que se quería demostrar.

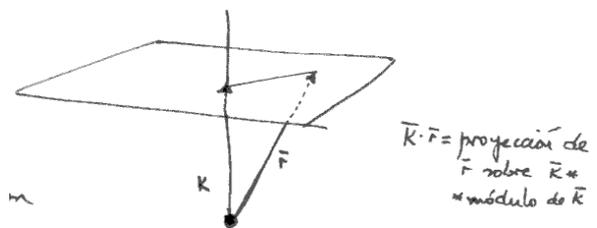


FIGURA Plano perpendicular a un vector

### ● Problema 8.

Supongamos un cristal cúbico. Demostrar que la dirección reticular  $[hkl]$  es perpendicular a los planos de la familia  $(hkl)$ .

Consideremos un plano de la familia  $(hkl)$ . Por definición de los índices de Miller, este plano (véase la figura) corta los ejes coordenados en los puntos  $M/h$ ,  $M/k$  y  $M/l$ .

Por otra parte, el vector  $\mathbf{N} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$  es paralelo a la dirección reticular  $[hkl]$ .

Teniendo en cuenta la figura, podemos ver que los dos vectores del plano ABC

$$\mathbf{V}_1 = \overrightarrow{OB} - \overrightarrow{OA} = \frac{M}{k}\mathbf{a}_2 - \frac{M}{h}\mathbf{a}_1$$

$$\mathbf{V}_2 = \overrightarrow{OA} - \overrightarrow{OC} = \frac{M}{k}\mathbf{a}_1 - \frac{M}{l}\mathbf{a}_3$$

son perpendiculares al vector  $\mathbf{N}$ , ya que cumplen que

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{V}_1 = Ma^2 \left( \frac{k}{k} - \frac{h}{h} \right) = 0$$

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{V}_2 = Ma^2 \left( \frac{h}{h} - \frac{l}{l} \right) = 0$$

Como conclusión, el vector  $\mathbf{N}$  es perpendicular al plano ABC y la dirección reticular  $[hkl]$  resulta ser perpendicular a los planos  $(hkl)$ .

### ● Problema 9.

Demostrar que la relación  $c/a$ , para un estructura hexagonal compacta (HCP) formada de bolas rígidas que se tocan, vale 1,633.

La HCP es una estructura construida a partir de una red hexagonal simple, a la que añadimos una base doble (dos bolas rígidas). Si la primera bola está situada en el punto  $(0, 0, 0)$ , la segunda bola de la base forma parte de la segunda capa, de manera que su tercera componente será  $c/2$  (usando un vector primitivo  $\mathbf{c} = \mathbf{a}_3$  perpendicular a las capas de esferas duras con las que construimos la HCP).

Esto quiere decir que en la dirección de  $\mathbf{c}$  la segunda bola de dicha base está en el medio del prisma hexagonal que constituye la red hexagonal simple.

Dado que es una estructura compacta, la segunda capa de bolas se coloca entre los intersticios de la primera capa de bolas.

Visto desde arriba, las bolas de la segunda capa están encima del hueco de tres bolas de la primera capa, apoyadas en ellas y formando un tetraedro.

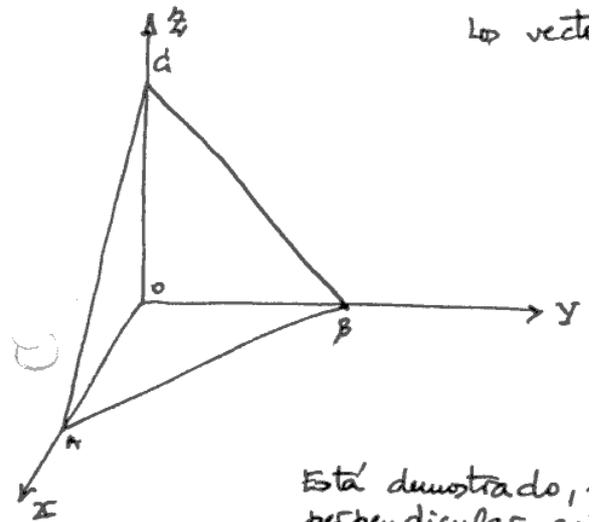


FIGURA Plano perpendicular a un vector

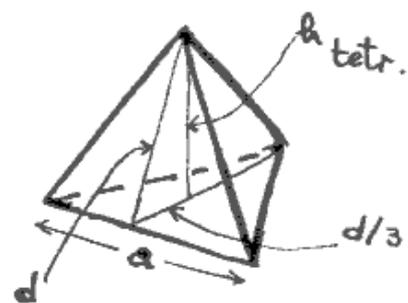


FIGURA Geometría de un tetraedro

Como resultado,  $c = 2h_{\text{tetr}}$ . En la figura se ha representado el tetraedro, con  $a$  la distancia entre los centros de las bolas y  $h_{\text{tetr}}$  la altura del mismo. De la figura (véase la nota) se obtiene que la altura del tetraedro,  $h_{\text{tetr}}$ , es  $a\sqrt{2/3}$ , de manera que, finalmente,

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}.$$

Nota: Teniendo en cuenta la figura, se pueden escribir las relaciones siguientes:

$$- d^2 = a^2 - \frac{a^2}{4} = \frac{3a^2}{4}$$

$$- h_{\text{tetr}}^2 = d^2 - \left(\frac{d}{3}\right)^2 = \frac{8}{9}d^2 = \frac{3a^2 \cdot 8}{4 \cdot 9} = \frac{2a^2}{3}$$

### ● Problema 10.

Supongamos un ión  $\text{Cs}^+$  en la posición  $(0,0,0)$  de una celda cúbica simple que se usa como celda convencional para la estructura del cloruro de cesio. Dar el número y las coordenadas de los primeros, segundos y terceros iones vecinos más próximos (los primeros vecinos son  $\text{Cl}^-$ , los segundos y terceros son iones  $\text{Cs}^+$ ; es más cómodo escoger el plano  $(110)$  para visualizar mejor los vecinos).

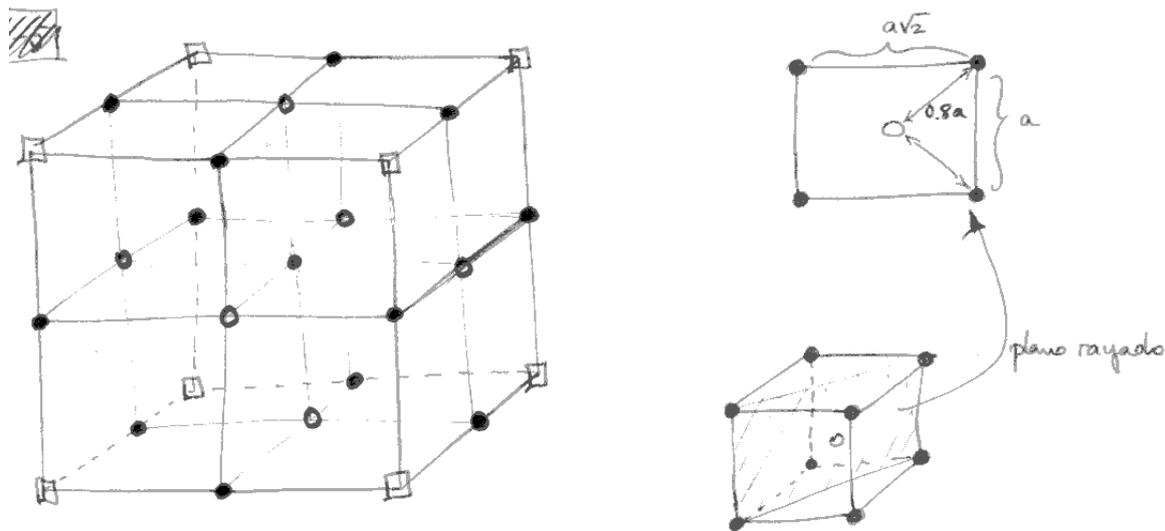


FIGURA Estructura del CsCl

Los vecinos más próximos son los ocho iones situados en el centro de los cubos que rodean el ión central, esto es,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  y sus combinaciones poniendo delante de las fracciones el signo  $\pm$ .

Los segundos vecinos más próximos son los seis iones denotados por un círculo abierto en la figura. Son los iones  $(\pm 1, 0, 0)$  y sus combinaciones  $(0, \pm 1, 0)$  y  $(0, 0, \pm 1)$ .

Los terceros vecinos más próximos se han marcado con un círculo negro cerrado en la figura: son doce iones  $(1, 1, 0)$ ,  $(1, 1, 1)$ , ... y sus combinaciones.

Los cuartos vecinos más próximos son ocho, que se han indicado con un cuadrado abierto.

En total, son 26 iones y el ión central: los 27 iones de los ocho cubos que se han incluido en la figura.

● Problema 11.

La estructura del hierro es BCC por debajo de 910° C y FCC por encima de esa temperatura. Si se supone que la distancia entre vecinos más próximos no se altera en la transición, determinar la relación entre las densidades de las dos estructuras.

Si  $d$  es la misma en ambos casos (véase la figura), lo que varía es el parámetro de red. En efecto,

$$d = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{BCC}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{FCC}}$$

y nos queda

$$a_{\text{FCC}} = \sqrt{3/2} a_{\text{BCC}}$$

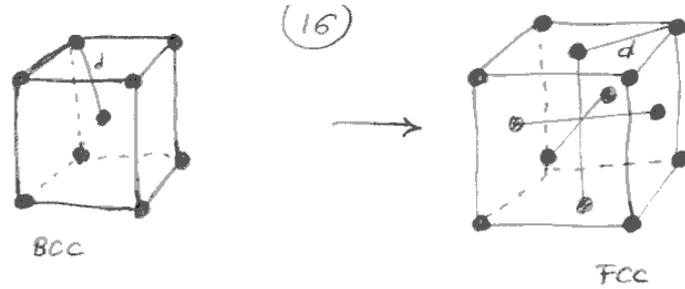


FIGURA Estructura del CsCl

La densidad de la red es el número de átomos que hay en un determinado volumen. En el caso de la BCC esa densidad es  $2/a^3$ , mientras que en una FCC es  $4/a^3$ .

Por consiguiente,

$$\frac{\rho_{\text{BCC}}}{\rho_{\text{FCC}}} = \frac{(3/2)^{3/2}}{2} = 0,9186$$

Por consiguiente, en las circunstancias del enunciado, la estructura BCC es menos densa que la FCC, con una diferencia relativa del 92 %.

● Problema 12.

La estructura cristalina de una cierta aleación de Cu y Ca puede describirse mediante la yuxtaposición de prismas hexagonales rectos con la siguiente distribución atómica:

- átomos de Cu en los vértices y en los centros de las caras laterales
- átomos de Ca en el centro de las caras basales.

Determinese la red y la base de la estructura cristalina.

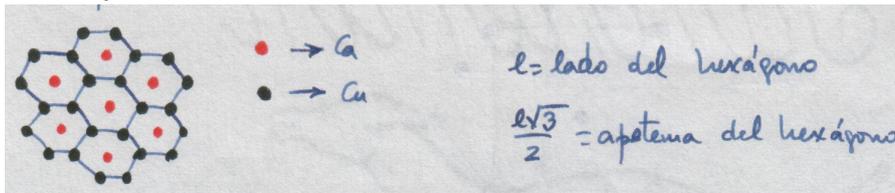
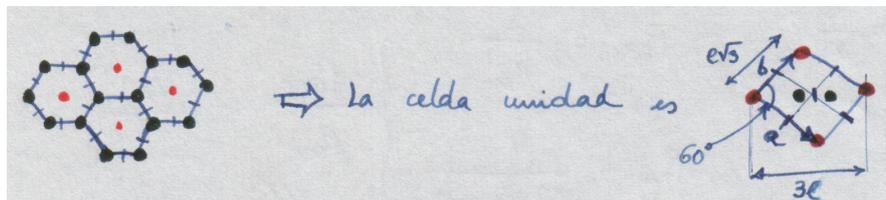
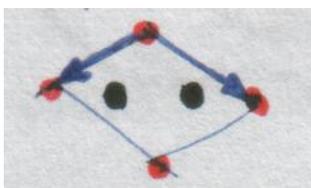


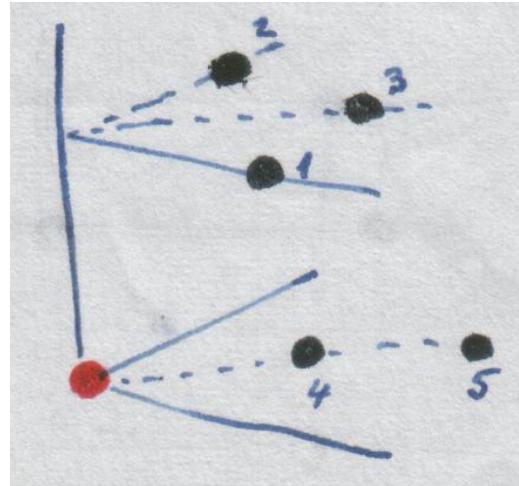
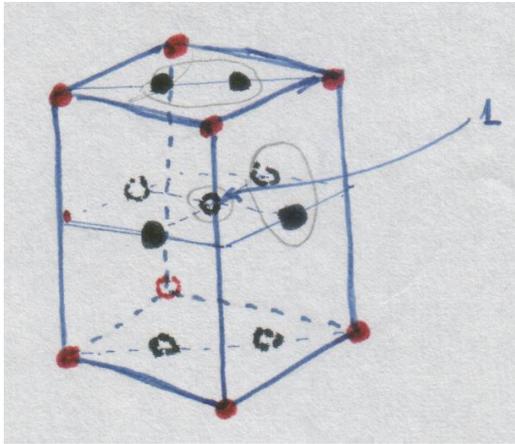
FIGURA Estructura de una aleación de CuCa

El plano basal de la estructura es de manera que bidimensionalmente se puede escoger como celda unidad la comprendida por cuatro átomos de Ca.

En tres dimensiones, los otros átomos de Cu se colocan en las caras laterales del hexágono, es decir en las marcas que se indican en los puntos medios de las aristas de la figura inferior, y por encima de ellas. Esto es, están sobre el centro de la cara y a la mitad de distancia a la que está el otro plano basal (que es idéntico al dibujado).



La celda unidad en dos dimensiones es la que se ha dibujado en la figura anterior (recuerde que  $l$  es el lado del hexágono).



En tres dimensiones, la celda unidad de la estructura es la de la figura de la izquierda. El átomo de Cu marcado con «1» pertenece enteramente a la celda dibujada. Los otros ocho átomos que aparecen se reparten en dos celdas cada uno de ellos.

Por consiguiente, la base del cristal es un átomo de Ca y cinco de Cu. Estos átomos se sitúan en las siguientes posiciones (véase la figura de la derecha):

– Ca : (0,00,0)

– Cu:

$$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \text{ átomo 1}; \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \text{ átomo 2}; \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \text{ átomo 3};$$

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0\right), \text{ átomo 4}; \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0\right), \text{ átomo 5}.$$

● **Problema 13.**

Como la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$  en un cristal es periódica, podemos desarrollar esta función en serie de Fourier,  $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} n(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ .

**Demostrar que los vectores  $\mathbf{K}$  que aparecen en la sumatoria son los vectores  $\mathbf{G}$  de la red recíproca, y solamente ellos.**

Por la periodicidad cristalina, ha de cumplirse que  $n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = n(\mathbf{r})$ , para todo  $\mathbf{R} \in \text{RD}$ .

Por tanto,

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} n(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}'} n(\mathbf{K}')e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}}$$

y eso solo es cierto si se cumple que  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$  para todo  $\mathbf{R} \in \text{RD}$ .

Por consiguiente,

$$\mathbf{K} = \mathbf{G} \in \text{RR}$$

y  $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ , donde  $\mathbf{G}$  recorre toda la RR.

Otra manera de ver esto es considerar que el conjunto de vectores de onda (correspondientes a ondas planas) con la periodicidad de la red coincide justamente con los vectores de la red recíproca, de manera que todas las funciones con la periodicidad de la RD han de tener la expresión anterior.

### Notas:

– Por otra parte,

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} n(\mathbf{r})$$

siendo  $\Omega$  el volumen de la celda primitiva y CP la celda primitiva (notar que el integrando es periódico y por lo tanto puede escogerse cualquier CP y por eso se extiende la integral solamente a la CP)

– Además, si una función se expresa como

$$\phi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{R}},$$

se tiene que

$$\phi_{\mathbf{R}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{\text{CP}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi(\mathbf{k})$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda de la RD.

– Finalmente, la amplitud de difracción viene definida por

$$\mathcal{A}_{\Delta\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r}\cdot\Delta\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{r}\cdot(\Delta\mathbf{k}-\mathbf{G})} = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} V \delta_{\Delta\mathbf{k},\mathbf{G}} = n_{\mathbf{G}} V \delta_{\Delta\mathbf{k},\mathbf{G}}$$

### ● Problema 14.

**Demostrar que la integral en una celda (en el espacio recíproco, en una zona de Brillouin) del gradiente de una función periódica es cero, esto es:**

$$\int_{\text{zona}} d\mathbf{k} \nabla(\text{función periódica}) = 0$$

Sea una función  $f$  cuya periodicidad es la de la red. Hagamos una integración sobre la celda primitiva (CP),

$$I(\mathbf{r}') \equiv \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

siendo  $\mathbf{r}'$  un vector cualquiera del espacio.

Si  $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$  no pertenece a la CP, existe un vector  $\mathbf{R} \in \text{RD}$  que hace que  $\mathbf{r} + \mathbf{r}' + \mathbf{R}$  sí esté en la CP.

Por lo tanto, ya que  $f(\mathbf{r} + \mathbf{r}' + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$ , la integración que queremos hacer en la CP significa una integración sobre todos los valores que toma  $f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$  en ella, y no depende del valor de  $\mathbf{r}'$ . En consecuencia,

$$\nabla' I(\mathbf{r}') = \nabla' \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = 0,$$

donde se ha usado  $\nabla'$  como  $\nabla_{\mathbf{r}'}$ .

Pero

$$\frac{\partial f(x+x')}{\partial x} = \frac{\partial f(x+x')}{\partial(x+x')} = \frac{\partial f(x+x')}{\partial x'} \quad \Rightarrow \quad \nabla' f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \nabla f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

y

$$0 = \nabla' \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} \nabla' f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} \nabla f(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

para cualquier  $\mathbf{r}'$ . En particular, para  $\mathbf{r}' = 0$ ,

$$\int_{\text{CP}} d\mathbf{r} \nabla' f(\mathbf{r}) = 0,$$

que es lo que se quería demostrar.

• Por otra parte,

$$\nabla'^2 I(\mathbf{r}') = \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} \nabla'^2 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{\text{CP}} d\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) = 0.$$

• En el espacio recíproco tendríamos (para una función  $g(\mathbf{k})$  que cumpliera que  $g(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  para todo  $\mathbf{G} \in \text{RR}$ )

$$\int_{\text{ZB}} d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = 0 \quad \int_{\text{ZB}} d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{k}}^2 f(\mathbf{k}) = 0.$$

• **Problema 15.**a) Determinar el valor del factor atómico de difusión (o factor de forma) para rayos X, en el caso de un átomo esférico de radio  $R$  y número atómico  $Z$ , suponiendo que tiene su densidad electrónica distribuida de manera constante en todo su volumen.b) Compruébese que, cuando  $R \rightarrow 0$ , entonces el factor de difusión  $f$  tiende a  $Z$ .

a) El factor de forma atómico es

$$f_j = \int d\mathbf{r}' c_j(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{r}' \cdot \Delta \mathbf{G}}$$

siendo  $c_j(\mathbf{r})$  la distribución electrónica del átomo.En nuestro caso, sabemos que dentro de la esfera de radio  $R$   $c_j(\mathbf{r}) = \text{cte} = C$ , cumpliendo que la carga del átomo es  $Z$ :

$$4\pi \int_0^R r^2 C dr = Z \quad \Rightarrow \quad C = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi R^3}.$$

Entonces,

$$f_j = \int r^2 dr \int d(\cos \theta) \int d\varphi C e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}} = 2\pi \int_0^R dr r^2 C \frac{e^{irG} - e^{-irG}}{irG}$$

donde se ha integrado en  $\cos \theta = \cos(\widehat{\mathbf{r}, \mathbf{G}})$ .

Por tanto,

$$f_j = 4\pi \int_0^R dr r C \frac{\sin(rG)}{G} = \frac{4\pi C}{G} \frac{1}{G^2} \int_0^{RG} dx x \sin x dx = \frac{4\pi C}{G^3} [\sin(RG) - RG \cos(RG)] \quad (1)$$

b) Cuando toda la carga está concentrada en un punto ( $R \rightarrow 0$ ) se tiene

$$f_j = \lim_{R \rightarrow 0} \left( 4\pi \int_0^R dr r^2 C \right) = Z$$

ya que  $\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sin Gr}{Gr} = 1$ .

- Para calcular la variación de  $f_j$  con  $G$ , para  $G$  grande, podemos ver cómo es la expresión (1) en el límite  $GR \gg 1$ .

$$f_j = \frac{3Z}{(GR)^3} [\sin(GR) - (GR) \cos(GR)] \simeq (\text{para } GR \gg 1) \simeq -\frac{3Z}{(GR)^2} \cos(GR)$$

y por lo tanto el factor de forma atómico disminuye como  $1/G^2$  (esa es una de las razones por las que la intensidad de los picos de difracción varía apreciablemente con  $G$ ).

### • Problema 16.

Se analizan muestras en polvo de tres cristales cúbicos con una cámara de Debye-Scherrer. Se sabe que una de las muestras es FCC, otra es BCC y la última tiene la estructura del diamante. La posición aproximada de los cuatro primeros anillos de difracción (ángulo  $2\theta$  en el dibujo, expresado en grados) es:

Muestra A	42.2	49.2	72.0	87.3
Muestra B	28.8	41.0	50.8	59.6
Muestra C	42.8	73.2	89.0	115.0

- Identificar la estructura cristalina de las muestras.
- Si la longitud de onda del rayo X incidente es  $1,5 \text{ \AA}$ , ¿cuál es la longitud del lado de la celda cúbica convencional en cada caso?
- Si la estructura del diamante fuera reemplazada por una de zinc-blenda (correspondiente a una celda cúbica de igual lado), ¿a qué ángulos aparecerían ahora los cuatro primeros anillos de difracción?



FIGURA Difracción Debye-Scherrer

- Por la condición de Bragg,  $|\mathbf{G}| = 2|k_x| \sin \theta$ , tenemos que  $|\mathbf{G}|^2 \propto \sin^2 \theta$

Caso A:

$\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta / \sin^2\theta_{\min}$	$a(h^2+k^2+l^2)$	(hkl)
21.1	0.1296	1	3	(111)
24.6	0.1732	1.325	$\approx 4$	(200)
36	0.3455	2.642	$\approx 8$	(220)
43.65	0.4764	3.643	$\approx 11$	(311)

}  $\rightarrow \times 3 \rightarrow$

↓  
FCC

Caso B:

$\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta / \sin^2\theta_{\min}$	$a(h^2+k^2+l^2)$	(hkl)
14.4	0.0618	1	1	(100)
20.5	0.1226	1.983	$\approx 2$	(110)
25.4	0.1840	2.975	$\approx 3$	(111)
29.8	0.2470	3.99	$\approx 4$	(200)

↓  
SG ó BCC (al multiplicar por 2)

Caso C:

$\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta / \sin^2\theta_{\min}$	$a(h^2+k^2+l^2)$	(hkl)
21.4	0.1331	1	3	(111)
36.6	0.3555	2.67	$\approx 8$	(220)
44.5	0.4913	3.69	$\approx 11$	(311)
57.5	0.7113	5.34	$\approx 16$	(400)

↓  
diamante

FIGURA Análisis de los datos de la difracción Debye-Scherrer

b) Como  $|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  (pues estamos trabajando con la celda unidad convencional) tenemos que

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{a^2}{\pi^2} k_x^2 \sin^2 \theta \implies k_x = 2\pi/\lambda \implies a^2 = \frac{\pi^2(h^2 + k^2 + l^2)\lambda^2}{4\pi^2 \sin^2 \theta}$$

$$a_A \approx 3,59\text{\AA} \quad a_A \approx 3,59\text{\AA} \quad a_A \approx 3,59\text{\AA}$$

(hemos usado solamente  $\theta_{\min}$ , pero podríamos haberlo hecho con todos los valores de  $\theta$ ).

c) El factor geométrico de estructura se puede calcular para la zinc-blenda (sulfuro de zinc ZnS) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\mathbf{G}} &= f_S \left[ 1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} \right] \\ &\quad + f_{Zn} \left[ e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} + e^{\frac{i\pi}{2}(h+3k+3l)} + e^{\frac{i\pi}{2}(3h+k+3l)} + e^{\frac{i\pi}{2}(3h+3k+l)} \right] \\ &= f_S \times (\text{hkl con la misma paridad}) + f_{Zn} \times (\text{hkl con la misma paridad}) \end{aligned}$$

resultado que es similar a una FCC.

Nota: La posición de los átomos es la que se da en la tabla.

S	(000)	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$
Zn	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$

Por lo tanto, el primer pico de difracción será el (111), el segundo el (200), el tercero es el (220) y el cuarto es el (311).

Como  $h^2 + k^2 + l^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta$ , y por tanto,  $\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right)$ , y como  $a = 7,12 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ , tenemos que

$\theta$	10.51	12.16	17.32	20.44
$\phi = 2\theta$	21.02	24.32	34.64	40.88

### ● Problema 17.

La ley de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) es válida tanto para la difracción de electrones como la de rayos X.

a) ¿Cuál es la diferencia de entre las esferas de Ewald de un mismo cristal en ambos tipos de difracción?

b) Demostrar que en un diagrama de un policristal, obtenido por difracción de electrones, se verifica aproximadamente que los radios de los anillos de difracción son inversamente proporcionales a las distancias interplanares.

a) Como  $\lambda_{\text{electrones}} \simeq 0,01\lambda_X$ , el radio de la esfera de Ewald de difracción de electrones será aproximadamente unas 100 veces mayor que el correspondiente a la difracción de rayos X.

b) El esquema de la difracción de electrones es el siguiente.

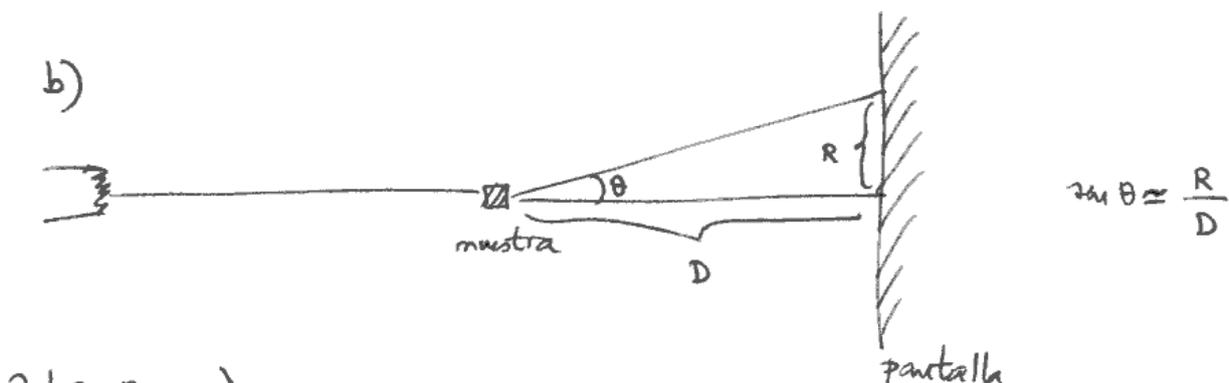


FIGURA Difracción de electrones

La ley de Bragg,  $2d \sin \theta = n\lambda$ , nos dice que si  $\lambda$  es muy pequeña también lo es  $\sin \theta$  y que, por lo tanto, se cumple que  $\sin \theta \simeq \theta$ .

Tenemos entonces que  $2d\theta \simeq n\lambda$ , y por consiguiente

$$d \propto \frac{1}{\theta} \quad \Rightarrow \quad d \propto R^{-1}.$$

● Problema 18.

Considérese una cadena lineal de átomos ABABAB..., siendo la distancia entre A y B igual a  $a/2$ . Los factores de forma atómicos respectivos los llamaremos  $f_A$  y  $f_B$ . Supongamos un rayo X incidiendo perpendicularmente a la cadena.

a) Demostrar que la condición de interferencia constructiva es  $n\lambda = a \cos \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre el rayo difractado y la línea de átomos.

b) Demostrar que la intensidad del haz difractado es proporcional a  $(f_A + f_B)^2$  para  $n = \text{par}$  y a  $(f_A - f_B)^2$  para  $n = \text{impar}$ .

c) Explicar lo que sucede cuando  $f_A = f_B$ .

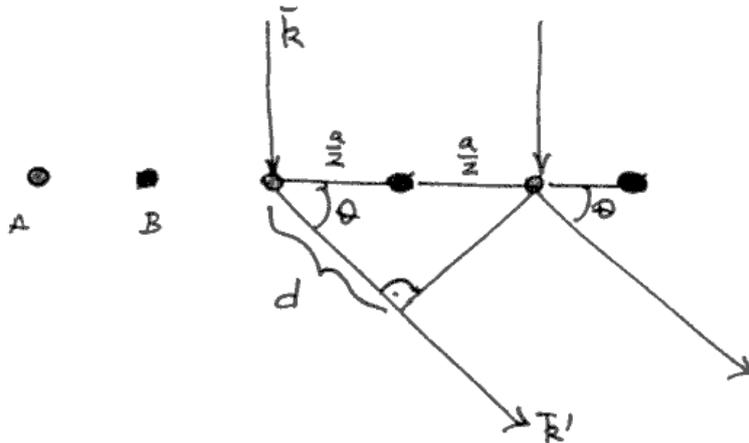


FIGURA Difracción en una cadena lineal

a) Para que la interferencia sea constructiva es necesario que la diferencia de recorridos de los rayos difractados por distintas celdas sea un múltiplo de la longitud de onda,

$$d = a \cos \theta = n\lambda$$

Nota: esto también se obtiene de las condiciones de von Laue. En efecto,

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a} = 2\pi n$$

y dado que  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{a}$  son perpendiculares,  $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a} = 2\pi n$ . Esto significa que  $k'a \cos \theta = 2\pi n$  y, por tanto,  $a \cos \theta = n\lambda$ .

b) El factor de estructura es

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j e^{i\sigma_j \cdot \mathbf{G}} = f_A + f_B e^{i\sigma_B \cdot \mathbf{G}} = f_A + f_B e^{i\pi n}$$

ya que  $\sigma_A = (0, 0, 0)$ ,  $\sigma_B = (0, a/2, 0)$  y por lo tanto  $\sigma_B \cdot \mathbf{G} = \frac{a}{2} n \frac{2\pi}{a} = \pi n$

En resumen, si

$$\begin{aligned} n = \text{par} : e^{i\pi n} &= 1 & S_{\mathbf{G}} &= f_A + f_B & \implies & I_{\mathbf{G}} \propto (f_A + f_B)^2 \\ n = \text{impar} : e^{i\pi n} &= -1 & S_{\mathbf{G}} &= f_A - f_B & \implies & I_{\mathbf{G}} \propto (f_A - f_B)^2 \end{aligned}$$

c) En este caso para  $n = \text{impar}$ ,  $I = 0$  y solamente aparece difracción para  $n = \text{par}$ .

Esto es debido a que si  $f_A = f_B$ , entonces la periodicidad se reduce a  $a/2$ , por lo que la red recíproca multiplica por dos su vector más pequeño: la difracción ocurre para valores de  $n$  iguales al doble que en el caso en que no se cumpla que  $f_A = f_B$ .

### ● Problema 19.

Utilizando la forma de Bloch para la expresión de las funciones de onda de electrones en un potencial periódico, demostrar que dos electrones, de cuasimomentos  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  antes de un proceso de colisión, y  $\mathbf{k}'_1$  y  $\mathbf{k}'_2$  después de la colisión (se supone, pues, que cuando los electrones están lo suficientemente separados se puede hablar del cuasimomento de cada electrón), verifican la relación de conservación

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + \mathbf{G}$$

siendo  $\mathbf{G}$  un vector de la red recíproca.

Sea  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  la función de onda del sistema de los dos electrones en interacción y supongamos que trasladamos las coordenadas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  un vector  $\mathbf{R} \in \mathbb{R}D$  (esto es, aplicamos un operador  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  que transforma  $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_1 + \mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}$ ). La función de onda solamente cambia en un factor de fase, ya que las posiciones relativas de los electrones no varían y el cristal se supone infinito, lo que hace que las posiciones  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_i + \mathbf{R}$  sean equivalentes:

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Si los electrones están suficientemente alejados, es de suponer que la función de onda sea factorizable

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

y, comparando,

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R} \quad \implies \quad \mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{G}'.$$

Lo mismo se puede argumentar para después de la colisión, donde podemos escribir que  $\mathbf{K} = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + \mathbf{G}''$ .

En resumen,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + \mathbf{G}.$$

### ● Problema 20.

Encontrar, en una dimensión, la condición que debe verificar el potencial cristalino que actúa sobre los electrones (en la aproximación de partículas independientes) cuando la energía y el momento de cada electrón se pueden definir simultáneamente.

En una dimensión, tenemos

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Aplicando el conmutador de  $H$  y  $p$  sobre una función de onda,

$$(\hat{H}\hat{p})f(x) = \hat{H}(\hat{p}f(x)) = \frac{\hbar}{i} \hat{H}f'(x) = \frac{i\hbar^3}{2m} f'''(x) + \frac{\hbar}{i} U(x)f'(x)$$

$$(\hat{p}\hat{H})f(x) = \hat{p}(\hat{H}f(x)) = \hat{p}\left(-\frac{\hbar^2}{2m} f''(x) + U(x)f(x)\right) = \frac{i\hbar^3}{2m} f'''(x) + \frac{\hbar}{i} U(x)f'(x) + \frac{\hbar}{i} U'(x)f(x).$$

Por tanto,

$$[\hat{H}, \hat{p}]f(x) = -\frac{\hbar}{i} U'(x)f(x)$$

de manera que  $U(x) =$  debe ser constante (o que  $U'(x) = 0$ ) para que  $[\hat{H}, \hat{p}]f(x) = 0$ .

**Nota:** Una demostración más elegante sería decir que  $p$  es el generador infinitesimal de la representación del grupo de traslaciones en el espacio de estados de una partícula. Como  $H$  no conmuta con cualquiera de los operadores de traslación, sino solamente con un subconjunto de ellos, es claro que  $[H, p] \neq 0$ .

### ● Problema 21.

Las superficies  $E(\mathbf{k})$  de energía tienen la simetría completa del cristal, es decir, si el vector  $\mathbf{k}_1$  se transforma en el  $\mathbf{k}_2$  mediante una operación de simetría, entonces  $E(\mathbf{k}_1) = E(\mathbf{k}_2)$ . Según esto, la relación  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$  se cumple cuando la red directa, y por consiguiente la recíproca, admite un centro de inversión.

Haciendo uso del operador  $\hat{C}$  que transforma una función en su compleja conjugada, demostrar que  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$  es una relación que se verifica en un caso más general, aunque el cristal no posea un centro de inversión.

**Nota:** no se tiene en cuenta el espín de los electrones.

Si aplicamos el operador  $C$  sobre los dos miembros de la ecuación de Schrödinger nos queda,

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}^* = E\psi_{\mathbf{k}}^*$$

ya que  $H$  es hermitico y  $E$  es un número real.

Esto quiere decir que  $\psi_{\mathbf{k}}$  y  $\psi_{\mathbf{k}}^*$  son funciones degeneradas, esto es, que tienen la misma energía.

Construyamos la función Bloch

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

y aplicamos el operador  $\hat{C}$ ,

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$$

y si llamamos  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  al operador que traslada las coordenadas de las partículas en un vector  $\mathbf{R}$  de la RD,

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{C}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Pero  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tiene la simetría traslacional de la red, y

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}).$$

Esta expresión es el teorema de Bloch para un vector de onda  $-\mathbf{k}$ , de forma que el número cuántico asociado a  $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$  es justamente  $-\mathbf{k}$  y podemos escribirlo como

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Ya hemos dicho que  $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$  es degenerada con  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , con lo que nos queda

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}).$$

## ● Problema 22.

Calcular la presión ejercida por un gas de electrones libres a  $T = 0$  K.

La presión que ejerce un gas se puede definir como  $p = -\partial E/\partial V$ , donde  $E$  es la energía total del gas y  $V$  es el volumen que ocupa.

Como la energía media por electrón en un gas de electrones es

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5}\varepsilon_F,$$

la energía total es

$$E = \frac{3N}{5}\varepsilon_F.$$

La energía de Fermi se puede escribir como  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ , y ya que  $\frac{N}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \frac{4}{3}\pi k_F^3$ , tendremos

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Por consiguiente, la energía total es

$$E = \frac{3N}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(3\pi^2\right)^{2/3} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}.$$

La presión resulta ser, pues,

$$p = -\partial E/\partial V = -\frac{3N}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 N\right)^{2/3} \frac{d}{dV} \left(V^{-2/3}\right) = \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \frac{\hbar^2 \left(3\pi^2\right)^{2/3}}{5m} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}.$$

Calculemos ahora la compresibilidad, o mejor su inverso, el módulo de compresibilidad (en inglés, «bulk modulus» o módulo de volumen),

$$B = \frac{1}{\kappa} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)$$

que en el caso de los electrones libres nos da<sup>1</sup>

$$B = \frac{5}{3}p = \frac{2}{3}n\varepsilon_F = \left(\frac{6,13}{r_s}\right)^5 \times 10^{10} \text{ dinas/cm}^2$$

$\times 10^{10}$ dinas/cm <sup>2</sup>	Li	Na	K	Rb	Cu	Ag	Al
B (electr. libres)	23,9	9,23	3,19	2,28	63,8	34,5	228
B (experim.)	11,5	6,42	2,81	1,92	134,3	99,9	76,0

Como se ve, la tabla nos indica que la contribución de los electrones libres a la compresibilidad resulta ser importante, aunque como es lógico no podemos olvidar los otros contribuyentes del sólido y sus interacciones para calcular la compresibilidad.

**Nota:** Como alternativa para el cálculo de la presión se puede considerar la siguiente. La función de Gibbs  $G = E - TS + pV$  se convierte en  $G = E + pV$  a  $T = 0$  K. Como el sistema está constituido

<sup>1</sup> Como, teniendo en cuenta que  $E$  depende de  $V$ , se tiene que  $\partial p/\partial V \propto -\frac{5}{3}V^{-8/3}$ .

por un solo tipo de partícula (los electrones) el potencial químico del sistema es  $\mu = G/N$  (véase por ejemplo el apartado 7.6 del libro de Reif *Física Estadística* (colección Berkeley, editorial Reverté) que se recomienda en las asignaturas de Termodinámica del tercer curso del Grado) y ha de coincidir con  $\varepsilon_F$  a  $T = 0$  K. Como  $E$  es la energía total del sistema,  $E = (3/5)N\varepsilon_F$ , y al despejar obtenemos  $p = (2/5)n\varepsilon_F$ .

### ● Problema 23.

En el modelo de Drude–Sommerfeld la probabilidad de que un electrón sufra una colisión en un intervalo infinitesimal de tiempo  $dt$  es  $dt/\tau$ .

(a) Demostrar que si elegimos al azar un electrón en un momento dado, este electrón no habrá colisionado en los  $t$  segundos precedentes con una probabilidad igual a  $e^{-t/\tau}$ . Demostrar que esa misma probabilidad será la que tenga de no colisionar en los siguientes  $t$  segundos.

(b) Demostrar que la probabilidad de que un electrón choque en el intervalo de tiempo entre  $t$  y  $t + dt$  es  $(dt/\tau)e^{-t/\tau}$ .

(c) Demostrar que, como consecuencia del apartado (a), el tiempo medio que ha transcurrido desde la última (o que transcurrirá hasta la próxima) colisión es  $\tau$ .

(d) Demostrar como consecuencia de (b) que el tiempo libre medio (esto es, el intervalo medio de tiempo entre dos colisiones) de un electrón es  $\tau$ .

(a) Llamamos  $P(t)$  a la probabilidad de que un electrón pase un tiempo  $t$  sin sufrir una colisión. Es claro que  $P(0) = 1$  y que si  $dt/\tau$  es la probabilidad de que un electrón sufra una colisión en el lapso  $dt$  entre  $t$  y  $t + dt$ , se tiene

$$P(t + dt) = P(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \quad (*)$$

y por tanto

$$P(t) + \frac{dP}{dt}dt = P(t) - P(t)\frac{dt}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dt} = -P(t)\frac{1}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P(t) = e^{-t/\tau}}$$

Otra manera de argumentar es la siguiente. Supongamos que estamos en el momento  $t = t^*$  y escogemos un electrón al azar. La probabilidad de que ese electrón no colisione entre  $t^*$  y  $t^* + dt$ , esto es, de que llegue al instante  $t^* + dt$  sin colisionar es  $P(t^* + dt) = P(t^*) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)$  y por lo tanto,  $P(t) = P(t^*)e^{-(t-t^*)/\tau}$ . La probabilidad  $P(t^*)$  no la conocemos, pero sí podemos normalizar  $P$  a esta probabilidad, y escribir  $P(t)/P(t^*) = e^{-(t-t^*)/\tau}$  y  $P(\Delta t) = P(t_{\text{inic}}) e^{-\Delta t/\tau}$ . Como la probabilidad de que un electrón colisione tiene a cero si  $t \rightarrow 0$ , es claro que  $P(t_{\text{inic}}) = P(t^*) = 1$ .

El argumento que hemos utilizado en (\*) es que  $P(t^*)$  es la probabilidad de que el electrón no choque desde  $t = 0$  a  $t = t^*$ . Para calcular la probabilidad de que el electrón no colisione en los siguientes  $t$  segundos posteriores a  $t = t^*$  llamamos ahora  $P_1(t_1)$  a la probabilidad de que un electrón no colisione para  $t = t^* + t$  y le aplicamos el mismo cálculo de antes.

(b) El electrón llega a  $t = t^*$  sin chocar con una probabilidad  $P(t) = e^{-t/\tau}$ , pero la probabilidad de que choque entre  $t^*$  y  $t^* + dt$  es  $dt/\tau$ . Por lo tanto, la probabilidad de que un electrón choque entre  $t^*$  y  $t^* + dt$  es

$$P(t^*)dt = e^{-t^*/\tau} \frac{dt}{\tau}.$$

(c) El tiempo medio que ha transcurrido desde la última colisión se calcula como

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty P(t)t dt}{\int_0^\infty P(t) dt} = \frac{\int_0^\infty e^{-t/\tau}t dt}{\int_0^\infty e^{-t/\tau} dt} = \frac{\tau^2}{\tau} = \tau$$

ya que  $P(t)$  es la probabilidad de que para el tiempo  $t$  no haya colisionado el electrón.

(d) Sabemos que  $\int_0^\infty P(t)dt = 1$  ya que el electrón acaba por colisionar alguna vez. El tiempo medio entre choques es, pues,

$$\bar{t} = \int_0^\infty P(t)t dt = \int_0^\infty e^{-t/\tau} t \frac{dt}{\tau} = \int_0^\infty e^{-u} u du \times \tau = \tau.$$

### ● Problema 24.

En el modelo de Drude–Sommerfeld, la energía no se conserva en las colisiones, ya que si sometemos el metal a un campo externo la velocidad de salida de los electrones después de una colisión no depende de la energía que los electrones adquieren de los campos externo.

Supongamos un metal a temperatura uniforme bajo un campo eléctrico uniforme y estático  $E$ .

Mostrar que la pérdida media de energía por  $\text{cm}^3$  y por segundo cedida por los electrones al metal es  $(ne^2\tau/m)E^2 = \sigma E^2$ .

Deducir entonces que la pérdida de potencia en un hilo de longitud  $L$  y sección  $A$  es  $I^2R$ , siendo  $I$  la intensidad de corriente y  $R$  la resistencia del hilo.

La energía cinética media (por electrón) que el campo cede al electrón entre un choque en  $t = 0$  y el tiempo  $t = t$  es

$$\mathbf{v}_e = -\frac{e\mathbf{E}t}{m} \quad \Rightarrow \quad v_e^2 = \frac{e^2 E^2 t^2}{m^2} \quad \Rightarrow \quad E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} \frac{e^2 E^2 t^2}{m}.$$

Ahora bien, en una colisión toda esa energía se disipa en forma de calor en el metal, ya que la velocidad media de salida del electrón después de una colisión es aleatoria.<sup>2</sup> En un intervalo  $(t, t + dt)$  la probabilidad de que la partícula choque es  $e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau}$  y, por tanto, la energía promediada que cede un electrón al metal en ese intervalo es

$$\int_0^\infty \frac{1}{2} \frac{e^2 E^2 t^2}{m} e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{e^2 E^2 t^2}{m} \tau \int_0^\infty e^{-u} u^2 du = \frac{e^2 E^2 \tau}{m}$$

y el conjunto de  $n$  electrones por  $\text{cm}^3$  da una energía cedida (por  $\text{cm}^3$ ) al metal de

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

Ahora bien, sabemos que

$$I^2 R = j^2 S^2 \frac{1}{\sigma S} = j^2 \frac{SL}{\sigma} = j^2 \frac{\text{volumen}}{\sigma}$$

y por unidad de volumen el resultado final es  $j^2/\sigma$ , que coincide con la fórmula anterior.

### ● Problema 25.

Calcular la variación relativa de la energía de Fermi de un gas de electrones libres como consecuencia de la dilatación térmica del gas. Aplicarlo al caso del cobre, cuyo coeficiente de dilatación térmica experimental es  $\alpha = 16,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , al calentarlo de 0 K a 300 K.

<sup>2</sup> Dado que la temperatura es uniforme, la velocidad media de salida es igual en todo el metal y por lo tanto no contribuye al intercambio de energía. Solamente se intercambia la energía que los electrones adquieren del campo externo.

La energía de Fermi del gas de electrones libres viene dada por  $\varepsilon_F = A V^{-2/3}$ , de forma que al dilatarse el cristal, aunque el número de electrones no varíe, cambia la  $\varepsilon_F$ .<sup>3</sup>

Así, pues,

$$\Delta\varepsilon_F = -\frac{2}{3}AV^{-5/3}\Delta V = -\frac{2}{3}\varepsilon_F \frac{\Delta V}{V} \implies \frac{\Delta\varepsilon_F}{\varepsilon_F} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V}$$

Como la dilatación se puede expresar por  $V = V_0(1 + \alpha\Delta T) \implies V - V_0 = \Delta V = V_0 \alpha\Delta T$  y si consideramos hasta primer orden en  $\Delta V$  nos queda

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha\Delta T$$

Sustituyendo,

$$\frac{\Delta\varepsilon_F}{\varepsilon_F} = -\frac{2}{3}\alpha\Delta T$$

y en el caso del cobre, para  $\Delta T = 300$  K, se obtiene que  $\Delta\varepsilon_F/\varepsilon_F = -3,3 \times 10^{-3} = -3\%$ .

Un cálculo alternativo es el siguiente. Dado que

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

tenemos que  $\varepsilon_F = \varepsilon_F(V, N)$ .

El coeficiente de dilatación térmica es

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

Calculamos el «coeficiente térmico» de  $\varepsilon_F$ ,

$$\Omega_F = \frac{\partial \ln \varepsilon_F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \right] - \frac{2}{3} \ln V \right)_{p,n} = -\frac{2}{3} \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{2}{3} \alpha.$$

Integrando de  $T_0$  a  $T$ ,

$$\ln \left( \frac{\varepsilon_F(T)}{\varepsilon_F(T_0)} \right) = -\frac{2}{3} \alpha (T - T_0) \implies \frac{\varepsilon_F(T)}{\varepsilon_F(T_0)} = e^{-\frac{2}{3} \alpha (T - T_0)} \simeq 0,9967.$$

## ● Problema 26.

Calcular la relación entre el calor específico electrónico (para electrones libres) y la constante de la red, en el caso de un metal con estructura BCC cuya esfera de Fermi es tangente a la primera zona de Brillouin.

El calor específico para un gas de electrones es

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

y teniendo en cuenta la relación entre la densidad  $n$  y  $k_F$ , y que  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ , nos queda que

$$c_v = \frac{m k_B^2 T}{3 \hbar^2} k_F.$$

<sup>3</sup> Debemos hacer notar que estamos asociando el cambio en la  $\varepsilon_F$  a una variación de volumen y no, en principio, de temperatura, de forma que esa variación de volumen se podría conseguir mediante otro procedimiento que no sea la dilatación térmica.

Para calcular  $k_F$  para el metal en cuestión, tenemos en cuenta que la red recíproca de una BCC es una FCC de parámetro de red  $4\pi/a$  (recuérdese que es la red recíproca). La distancia entre primeros vecinos en esa RR de la BCC es, pues,  $(4\pi/a)(\sqrt{2}/2)$ . Por consiguiente,  $k_F = \frac{1}{2}(4\pi/a)(\sqrt{2}/2) = \pi\sqrt{2}/a$  y

$$c_v = \frac{mk_B^2 T}{3\hbar^2} \frac{\pi\sqrt{2}}{a}.$$

### ● Problema 27.

a) Sabiendo que la energía de Fermi de la plata es 5,48 eV y que su temperatura de fusión es 1233,8 K, calcular la fracción de electrones que están excitados en el punto de fusión, dentro de la aproximación de los electrones libres y de una forma cualitativa.

b) Comparar la expresión del calor específico obtenida en (a) con la expresión clásica, obtenida con la distribución de Maxwell–Boltzmann.

(a) De manera aproximada, si  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  es la densidad de estados y  $f_0(\varepsilon)$  es la distribución de Fermi–Dirac a  $T = 0$  K,<sup>4</sup> podemos escribir que

$$\frac{n_{\text{excitados}}}{n_{\text{tot}}} \simeq \frac{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F - k_B T} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f_0(\varepsilon)}{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f_0(\varepsilon)}.$$

Dado que  $\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} (\varepsilon/\varepsilon_F)^{1/2}$  obtenemos

$$\frac{n_{\text{excitados}}}{n_{\text{tot}}} \simeq \frac{\varepsilon_F^{3/2} - (\varepsilon_F - k_B T)^{3/2}}{\varepsilon_F^{3/2}} \simeq (\varepsilon_F \gg k_B T) \simeq \frac{\varepsilon_F^{3/2} - (\varepsilon_F^{3/2} - \frac{3}{2} \varepsilon_F^{1/2} k_B T)^{3/2}}{\varepsilon_F^{3/2}} \simeq \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F}.$$

Para la plata,  $n_{\text{excitados}}/n_{\text{tot}} \simeq 0,03$ , esto es, un 3%.

(b) El calor específico es  $c_v = (\partial E / \partial T)_V$  y si utilizamos una estadística clásica para describir un gas de electrones libres cuyas energías vienen dadas por  $\varepsilon(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} m v^2$ ,

$$E = N \int d\mathbf{v} \varepsilon(\mathbf{v}) f_{MB}(\mathbf{v})$$

donde

$$f_{MB}(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_B T)}.$$

Entonces,

$$E = N \frac{m}{2} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty dv v^4 e^{-mv^2/(2k_B T)} = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Nota: Este resultado se podría haber obtenido directamente del teorema clásico de equipartición de la energía, que nos daría que cada electrón aumenta su energía en  $\frac{3}{2} k_B \Delta T$  al incrementar la temperatura en  $\Delta T$ . Entonces,

$$c_v^{\text{clasico}} = \frac{3}{2} N k_B.$$

Por otra parte, la estadística de Fermi–Dirac nos daría

$$E = E_0 + \frac{3}{2} k_B T n_{\text{excitados}} \quad \implies \quad c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{9}{2} N k_B^2 \frac{T}{\varepsilon_F}$$

Nota: aunque no afecta al resultado,  $E_0$  es la energía del gas de electrones a  $T = 0$  K, esto es,  $E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ .

<sup>4</sup> Esto es,  $f_0 = 1$  si  $\varepsilon \leq \varepsilon_F$  y  $f_0 = 0$  si  $\varepsilon > \varepsilon_F$ .

### ● Problema 28.

Dar las densidades de estados de electrones libres en una, dos y tres dimensiones.

Si llamamos  $\mathcal{N}(\varepsilon)$  al número de estados electrónicos existentes en el sistema hasta una energía  $\varepsilon$ , la densidad de estados viene dada por

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{d\mathcal{N}}{d\varepsilon} = \left. \frac{d\mathcal{N}}{dk} \right|_{\text{para } \varepsilon \text{ fija}} \times \frac{dk}{d\varepsilon}$$

En el caso de los electrones libres,

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

(a) En tres dimensiones,  $d\mathcal{N}$  es el número de estados electrónicos permitidos que quedan dentro de la corteza esférica de radio  $k$  y anchura  $dk$

$$\frac{d\mathcal{N}}{dk} = 4\pi k^2 \frac{2}{(2\pi)^3} = \frac{1}{\pi^2} k^2$$

y encontramos que  $d\mathcal{N}/dk \propto \varepsilon$ .

Por tanto,

$$\mathcal{D}(\varepsilon) \propto \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} = \sqrt{\varepsilon}$$

y la densidad de estados aumenta con la energía (es como si los estados se «apretaran» al aumentar la energía).

Si aplicamos la fórmula general para calcular la densidad de estados, obtenemos

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k \varepsilon|} = \frac{1}{4\pi^3} 4\pi k^2 \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{mk}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{2^{1/2} \varepsilon^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$

(b) En dos dimensiones,  $d\mathcal{N}$  es el número de estados electrónicos permitidos que quedan dentro de la corona circular de radio  $k$  y anchura  $dk$

$$\frac{d\mathcal{N}}{dk} = 2\pi k \frac{2}{(2\pi)^2} = \frac{k}{\pi}$$

y encontramos que  $d\mathcal{N}/dk \propto \sqrt{\varepsilon}$ . La densidad de estados es constante,

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

(c) En una dimensión hay que tener en cuenta que hay que sumar solamente los dos  $dk$  posibles (uno para  $+k$  y otro para  $-k$ ),

$$\frac{d\mathcal{N}}{dk} = \frac{2}{2\pi} \propto 1$$

y la densidad de estados es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la energía,

$$\mathcal{D}(\varepsilon) \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

y disminuye con ella, de acuerdo con la expresión

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{m^{1/2}}{2^{1/2} \hbar \pi} \frac{1}{\varepsilon^{1/2}}$$

### ● Problema 29.

Encontrar la expresión exacta del potencial químico de un gas de Fermi de dos dimensiones, en función de la temperatura.

El potencial químico viene fijado por la condición de que la suma de todos los estados electrónicos coincida con el número total de electrones.

Por tanto,

$$n = \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1}$$

Utilizando la densidad de estados para el sistema en dos dimensiones,

$$n = \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1}$$

Si hacemos el cambio de variables  $y = e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)}$ , tendremos que  $dy = \frac{d\varepsilon}{k_B T} e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)}$  y hay que resolver la integral

$$\int d\varepsilon \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1} = k_B T \int dy \frac{1}{y(y+1)}.$$

Pero

$$\int_0^\infty dy \frac{1}{y(y+1)} = \ln y - \ln(y+1),$$

de manera que finalmente

$$\int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1} = k_B T \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} - \ln \left[ e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1 \right] \right) \Bigg|_0^\infty = \mu + k_B T \ln \left( e^{-\mu/(k_B T)} + 1 \right).$$

Volviendo a la expresión primera,

$$\frac{n\pi\hbar^2}{mk_B T} = \frac{\mu}{k_B T} + \ln \left( e^{-\mu/(k_B T)} + 1 \right) \quad \Rightarrow \quad e^{n\pi\hbar^2/(mk_B T)} = e^{\mu/(k_B T)} \left( 1 + e^{-\mu/(k_B T)} \right)$$

y finalmente

$$\mu = k_B T \ln \left[ e^{\frac{n\pi\hbar^2}{mk_B T}} - 1 \right].$$

### ● Problema 30.

En un cierto metal monovalente, de estructura cúbica simple y parámetro de red  $a = 3 \text{ \AA}$ , la relación de dispersión para electrones en la banda de conducción es

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 5 - 0,84 \cos(ka)$$

con  $\varepsilon$  en eV.

(a) Dibujar la  $\varepsilon(\mathbf{k})$  a lo largo de la dirección [100].

(b) Determinar la energía de Fermi. Compararla con el valor que se obtendría para electrones libres.

La relación de dispersión solamente depende del módulo de  $\mathbf{k}$ , de modo que las superficies equienergéticas son esferas.

(a) Vamos a dibujar  $\varepsilon(\mathbf{k})$  a lo largo de la dirección del espacio recíproco que se pide.

Si  $k \rightarrow 0$  se tiene que  $\cos(ka) \simeq 1 - \frac{k^2 a^2}{2}$ , de modo que

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq 4,16 + 0,42 k^2 a^2 \quad (\text{en eV})$$

y en esa región la dispersión es parabólica, como la de electrones libres (se tiene que  $\lambda \gg a$ , de manera que el resultado es completamente lógico ya que el electrón no «ve» el potencial cristalino).

Por otra parte, para  $k = \pi/a$  se obtiene

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 5,84 \text{ eV}$$

Dando valores a  $k$  entre 0 y  $\pi/a$ , se tiene

$k$	0	0.25	0.5	0.75	$\pi/a$
$\varepsilon(k)$	4,16	4,39	4,94	5,53	5.84

de manera que el ancho de la banda es  $5,84 - 4,16 = 1,68 \text{ eV}$ .

(b) Si  $N$  es el número de electrones de cristal y  $V$  el volumen del cristal, se tiene que  $k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$  teniendo en cuenta que cada electrón ocupa un volumen del espacio recíproco igual a  $\frac{1}{2} \frac{8\pi^3}{V}$  (pues la superficie de Fermi en este caso es una esfera).

La densidad es  $N/V = 1/a^3 = 3,7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  y  $k_F \simeq 1,03 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} = 1,03 \text{ \AA}^{-1}$ .

Sustituyendo en la relación de dispersión,  $\varepsilon_F = 5 - 0,84 \cos(1,03 \times 3) = 5,84 \text{ eV}$ .

Y si los electrones fueran libres su energía de Fermi sería  $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m) + \varepsilon_{\mathbf{k}=0} = 8,20 \text{ eV}$ .

### ● Problema 31.

Sea un cristal unidimensional de parámetro de red  $a = \pi \text{ \AA}$ . Supongamos que el potencial creado por los iones puede expresarse por la función

$$U(x) = 0,3 + 0,2 \cos(2x)$$

donde si  $x$  se mide en  $\text{\AA}$ ,  $U$  resulta en eV.

a) Determinar la red recíproca del cristal.

b) Suponiendo que el potencial es pequeño, determinar el intervalo prohibido de energías.

c) Determinar la función de onda de un electrón cuyo momento cristalino es  $k = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

(a) La red recíproca viene definida por los vectores  $\mathbf{G}$  que cumplan  $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1, \forall \mathbf{R} \in \text{RD}$ .

En este cristal la red directa viene dada por  $\mathbf{R} = ma\hat{\mathbf{i}}$ , de modo que si escogemos el vector  $\mathbf{R} = a\hat{\mathbf{i}}$ , para que un vector  $\mathbf{G}$  sea de la red recíproca debe cumplirse que  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = aG_x = 2\pi n$ .

En resumen, la red recíproca es el conjunto  $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} n \hat{\mathbf{i}} = 2n \hat{\mathbf{i}} \text{ \AA}^{-1}$ .

(b) Podemos escribir el potencial como

$$U(x) = 0,3 + 0,2 \left( \frac{e^{2ix} + e^{-2ix}}{2} \right) = 0,3 + 0,1(e^{2ix} + e^{-2ix})$$

de manera que el coeficiente de Fourier (del potencial  $U(x)$ ) asociado a  $\mathbf{G}_1$  es  $U_{\mathbf{G}_1} = 0,1 = U_{-\mathbf{G}_1}$ .

El centro del intervalo prohibido de energías es

$$\varepsilon_{k(=1 \text{ \AA}^{-1})}^{(0)} = 0,3 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( k = 1 \text{ \AA}^{-1} \right)^2 = 0,3 + 3,81 = 4,11 \text{ eV}.$$

La anchura de dicho intervalo será  $2|U_{\mathbf{G}_1}| = 0,2 \text{ eV}$ , desde 4,01 eV hasta 4,21 eV.

(c) La función de onda del electrón viene determinada por la solución del sistema siguiente en la frontera de la PZB<sup>5</sup> (es la ecuación central):

$$(\varepsilon_k^{(0)} - \varepsilon_k) u_0 + U_{-G} u_{-G} = 0$$

$$U_{-G} u_0 + (\varepsilon_{k-G}^{(0)} - \varepsilon_k) u_{-G} = 0$$

Sabemos que  $\varepsilon_k = \varepsilon(k)^{(0)} \pm |U_G|$  y que  $\varepsilon(k+G)^{(0)} = \varepsilon(k)^{(0)}$ , con lo que obtenemos los dos casos siguientes.

Si  $\varepsilon_k = \varepsilon^+ = \varepsilon^{(0)}(k) + |U_{-G}|$ ,

$$\left. \begin{array}{l} -u_0 - u_{-G} = 0 \\ u_0 + u_{-G} = 0 \end{array} \right\} \quad u_0 = -u_{-G} \quad \Rightarrow$$

$$\psi^+(x) = C \left( e^{ikx} - e^{i(k-G)x} \right) = \left( k = \frac{1}{2}G \right) = C' \sin \left( \frac{Gx}{2} \right) = C' \sin x \quad (x \text{ en } \text{Å})$$

Si  $\varepsilon_k = \varepsilon^- = \varepsilon^{(0)}(k) - |U_{-G}|$ ,

$$\left. \begin{array}{l} u_0 - u_{-G} = 0 \\ u_{-G} + u_0 = 0 \end{array} \right\} \quad u_0 = u_{-G} \quad \Rightarrow$$

$$\psi^-(x) = C \left( e^{ikx} + e^{i(k-G)x} \right) = C'' \cos x \quad (x \text{ en } \text{Å})$$

### ● Problema 32.

En un cristal unidimensional, de parámetro de red  $a$ , se calculan las bandas correspondientes a los tres orbitales  $2p$ . Se sabe que la interacción entre orbitales  $p_x$  de átomos adyacentes valen  $\alpha = 1 \text{ eV}$ , y que las interacciones entre diferentes orbitales dentro del mismo átomo tienen el valor  $\beta = -2 \text{ eV}$ , pudiéndose despreciar todas las demás interacciones.

Calcular los niveles cristalinos correspondientes al borde de la zona, tomando como origen de energías el nivel atómico de los orbitales  $2p$ .

En la aproximación de ligaduras fuertes se busca una solución a la ecuación de Schrödinger para un electrón que sea del tipo

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

donde la sumatoria es sobre toda la red directa del cristal y  $\phi$  es una combinación lineal de orbitales atómicos.

En nuestro caso,

$$\phi(\mathbf{r}) = b_1 \varphi_1(\mathbf{r}) + b_2 \varphi_2(\mathbf{r}) + b_3 \varphi_3(\mathbf{r})$$

donde  $\varphi_i(\mathbf{r})$  han de ser los orbitales  $p_i$  del átomo.

Sustituimos ahora la función Bloch  $\psi(\mathbf{r})$  en la ecuación de Schrödinger, y se obtiene

$$\begin{aligned} [\varepsilon(k) - E_m] b_m &= -[\varepsilon(k) - E_m] \sum_n b_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \\ &+ \sum_n b_n \left( \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \end{aligned}$$

<sup>5</sup> Estamos en  $k = 1 \text{ Å}^{-1}$  y las fronteras están en  $\pm \frac{\pi}{a} = \pm 1 \text{ Å}^{-1}$ .

para cada uno de los distintos  $b_m$ . Las energías  $E_m$  son las energías de los niveles atómicos  $\varphi_m$ .

Si suponemos que las integrales de solapamiento son despreciables frente a la unidad y que la interacción solo es apreciable entre los orbitales de átomos adyacentes y los del mismo átomo (esto es, para  $\mathbf{R} = 0$  y  $\mathbf{R} = \pm a\hat{\mathbf{x}}$ ) nos queda:

$$\begin{aligned} [\varepsilon(k) - E_m] b_m = & \sum_n b_n \left( \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\ & + \sum_n b_n \left( \sum_{\mathbf{R}=\pm a\hat{\mathbf{x}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \end{aligned}$$

La integral en primer sumando del término de la derecha es sobre orbitales del mismo átomo.

Desarrollando para los distintos orbitales, para  $b_1$  tenemos

$$\begin{aligned} [\varepsilon(k) - E_1] b_1 = & b_2 \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + b_3 \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_3(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + b_1 e^{ika} \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{x}}) d\mathbf{r} + b_1 e^{-ika} \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r} + a\hat{\mathbf{x}}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

o lo que es igual,

$$[\varepsilon(k) - E_1] b_1 = b_2\beta + b_3\beta + 2\alpha b_1 \cos(ka).$$

Haciendo lo equivalente para  $m = 2$  y  $m = 3$  (recuérdese que en el enunciado se indica que solamente hay interacción entre los diferentes orbitales del mismo átomo y entre los orbitales  $p_x$ , correspondientes a  $m = 1$ , de átomos adyacentes) se obtiene

$$\begin{aligned} [\varepsilon(k) - E_2] b_2 &= b_1\beta + b_3\beta \\ [\varepsilon(k) - E_3] b_3 &= b_1\beta + b_2\beta \end{aligned}$$

Este sistema homogéneo de ecuaciones lineales en  $b_i$  se puede resolver si el determinante de los coeficientes es nulo, esto es, si

$$\begin{vmatrix} \varepsilon(k) - E_1 - 2\alpha \cos ka & -\beta & -\beta \\ -\beta & \varepsilon(k) - E_2 & -\beta \\ -\beta & -\beta & \varepsilon(k) - E_3 \end{vmatrix} = 0$$

y, como  $E_1 = E_2 = E_3$ , nos queda

$$[\varepsilon(k) - E_1]^2 [\varepsilon(k) - E_1 + 2\alpha \cos ka] - 2\beta^3 - \beta^2 [\varepsilon(k) - E_1 + 2\alpha \cos ka] - 2\beta^2 [\varepsilon(k) - E_1] = 0$$

y tomando el cero de energías en  $\varepsilon(k) = E_1$  llegamos a

$$\varepsilon(k)^2 [\varepsilon(k) + 2\alpha \cos ka] - 2\beta^3 - \beta^2 [\varepsilon(k) + 2\alpha \cos ka] - 2\beta^2 \varepsilon(k) = 0$$

En el borde de la zona de Brillouin,  $k = \pi/a$  y  $\cos ka = -1$ . Con los valores  $\beta = -2$  eV y  $\alpha = 1$  eV, nos queda (llamamos  $\varepsilon = \varepsilon(k = \pi/a)$ )

$$(\varepsilon - 2)(\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 2) = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \varepsilon = 2 \text{ eV} \\ \varepsilon = -2 \pm 2\sqrt{2} \text{ eV} \end{cases}$$

### ● Problema 33.

El potencial cristalino que actúa sobre los electrones de un cristal de dos dimensiones viene dado por:

$$U(x, y) = -10 + 0,1 \cos(\pi x) + 0,3 \cos(\sqrt{2}\pi y)$$

donde  $x$  e  $y$  están dados en  $\text{\AA}$  y las energías en eV.

- Dibujar las dos primeras zonas de Brillouin.
- Calcular las componentes del Fourier del potencial.
- Evaluar los intervalos prohibidos a lo largo de las direcciones  $[01]$  y  $[10]$ , dentro de la aproximación de los electrones cuasi-libres.
- Suponiendo que cada átomo aporta dos electrones a las bandas, calcular  $\varepsilon_F$  para electrones libres y dibujar el círculo de Fermi.
- En base al apartado (d), ¿cabe esperar electrones en la segunda zona de Brillouin de nuestro cristal?
- Calcular el gap a lo largo de la dirección  $[11]$ .

(a) Nuestro cristal tiene simetría rectangular, cuyos lados  $a_1$  y  $a_2$  se obtiene de manera directa a partir de la periodicidad del potencial.

$$\begin{array}{ll} \text{Eje } x & a_1 = 2 \text{ \AA} \\ \text{Eje } y & a_2 = \frac{2}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \text{ \AA} \end{array}$$

Los vectores base de la celda primitiva son entonces

$$\begin{array}{l} \mathbf{a}_1 = 2 \hat{\mathbf{x}} \\ \mathbf{a}_2 = \sqrt{2} \hat{\mathbf{y}} \end{array}$$

La red recíproca tiene también simetría rectangular y sus vectores base son

$$\begin{array}{ll} \mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{2} \hat{\mathbf{x}} = \pi \hat{\mathbf{x}} & \text{en } \text{\AA}^{-1} \\ \mathbf{a}_2^* = \sqrt{2}\pi \hat{\mathbf{y}} & \text{en } \text{\AA}^{-1} \end{array}$$

Las dos primeras zonas de Brillouin son las que se presentan en la figura (la primera, PZB, es el rectángulo, y la segunda es el conjunto de las regiones rayadas, que puede reducirse a la PZB «doblando» cada una de esas regiones para quedar finalmente según indican las líneas rojas).

(b) Si escribimos el potencial utilizando las expresiones de Euler para la función coseno, obtenemos

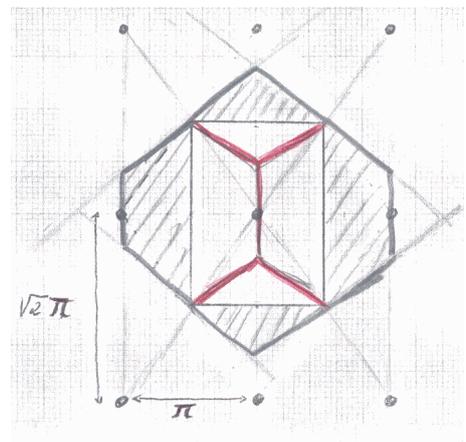
$$V(x, y) = -10 + \frac{0,1}{2} (e^{i\pi x} + e^{-i\pi x}) + \frac{0,3}{2} (e^{i\sqrt{2}\pi y} + e^{-i\sqrt{2}\pi y})$$

Debemos comparar con el desarrollo que el potencial cristalino tiene en la RR,

$$V(x, y) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

con

$$\begin{array}{l} \mathbf{r} = x \hat{\mathbf{x}} + y \hat{\mathbf{y}} \\ \mathbf{G} = h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* \end{array}$$



y  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = \pi h x + \sqrt{2}\pi k y$ .

Comparando ambas expresiones, los valores de  $V(\mathbf{G})$  son

$$\begin{aligned} V(0,0) &= -10,0 \text{ eV} \\ V(1,0) &= V(\bar{1},0) = 0,05 \text{ eV} \\ V(0,1) &= V(0,\bar{1}) = 0,15 \text{ eV} \\ V(h,k) &= 0 \text{ eV} \text{ en cualquier otro caso} \end{aligned}$$

A partir de ahora, y para simplificar la notación, se va a usar como origen de energías el valor constante del potencial,  $V(0,0)$ .

(c) Los intervalos prohibidos de energía en las direcciones [10] y [01], en las fronteras de zona correspondientes, que corresponden a los vectores

$$\begin{aligned} \text{Dirección [10]} \quad \mathbf{k}_1 &= \frac{1}{2}\mathbf{G}_1 = \frac{\pi}{2}(1,0) \\ \text{Dirección [01]} \quad \mathbf{k}_2 &= \frac{1}{2}\mathbf{G}_2 = \frac{\sqrt{2}\pi}{2}(0,1) = \frac{\pi}{\sqrt{2}}(0,1) \end{aligned}$$

Sabemos por la teoría que si el vector  $\mathbf{k}$  está sobre una FZB definida por el plano bisector de  $\mathbf{G} \in \text{RR}$ , tanto  $u_{\mathbf{k}}(0)$  como  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  van a ser grandes y la expresión

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \simeq \frac{V(\mathbf{G}')}{\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - \varepsilon^0(\mathbf{k})} = \frac{V(\mathbf{G}')}{\frac{\hbar^2}{2m}[(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - k^2]}$$

que nos da los valores de  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$  para  $\mathbf{G}' \neq 0$ , no va a ser válida para estos coeficientes. Las dos ecuaciones que hay que plantear son

$$\begin{aligned} \mathbf{G}' = 0 &\implies \left[ \frac{\hbar^2}{2m}k_{1,2}^2 - \varepsilon(\mathbf{k}_{1,2}) \right] u(0) + V(-\mathbf{G}_{1,2})u(\mathbf{G}_{1,2}) = 0 \\ \mathbf{G}' = \mathbf{G}_{1,2} &\implies \left[ \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_{1,2} + \mathbf{G}_{1,2})^2 - \varepsilon(\mathbf{k}_{1,2}) \right] u(\mathbf{G}_{1,2}) + V(\mathbf{G}_{1,2})u(0) = 0 \end{aligned}$$

Para que haya soluciones no triviales, el determinante de los coeficientes se debe anular y se obtiene que

$$\varepsilon(\mathbf{k}_{1,2}) = \frac{1}{2}(\varepsilon^0(\mathbf{k}_{1,2}) + \varepsilon^0(\mathbf{k}_{1,2} + \mathbf{G}_{1,2})) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon^0(\mathbf{k}_{1,2}) - \varepsilon^0(\mathbf{k}_{1,2} + \mathbf{G}_{1,2}))^2 + |V_{1,2}|^2}$$

correspondiendo a las dos bandas posibles de energía.

Teniendo en cuenta la degeneración de  $\varepsilon^0(\mathbf{k}_{1,2})$  y  $\varepsilon^0(\mathbf{k}_{1,2} + \mathbf{G}_{1,2})$  nos queda lo siguiente.

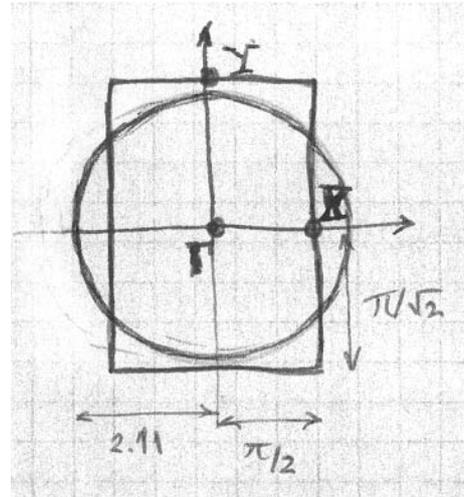
(i) Dirección [10]

$$\varepsilon(\mathbf{k}_1) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \pm |V_{\mathbf{G}_1}| = 9,40 \pm 0,05 \text{ eV}$$

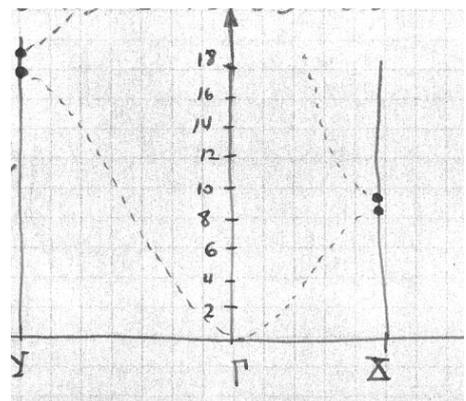
lo que nos indica que la anchura del gap es  $2|V(1,0)| = 0,1 \text{ eV}$ .

(ii) Dirección [01]

$$\varepsilon(\mathbf{k}_2) = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \pm |V_{\mathbf{G}_2}| = 18,8 \pm 0,15 \text{ eV}$$



PZB y círculo de Fermi (en  $\text{\AA}^{-1}$ )



lo que nos indica que la anchura del gap es  $2 |V(0, 1)| = 0,3$  eV.

(d) El valor de  $k_F$  es una gas de electrones bidimensional viene dado por  $k_F = \sqrt{2\pi n}$ , donde  $n$  es la densidad de electrones.

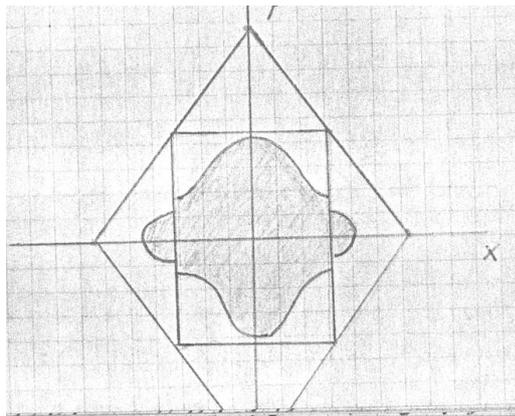
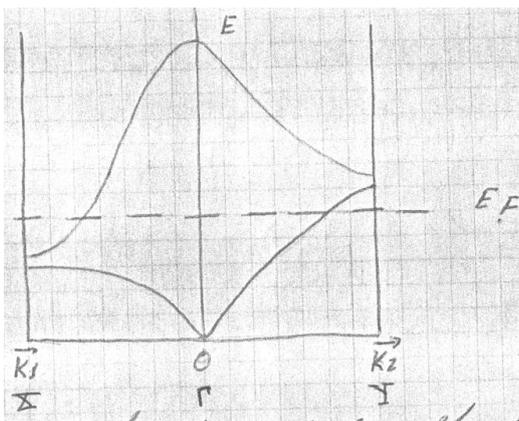
En nuestro caso sabemos que el área de la celda primitiva es  $2\sqrt{2} \text{ \AA}^2$ , y en cada celda primitiva hay un átomo que aporta dos electrones, de manera que  $n = \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ \AA}^{-2}$  y  $k_F = 2,11 \text{ \AA}^{-1}$ , que se ha representado en la figura anterior.

La energía de Fermi de este gas bidimensional de electrones libres es

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = 16,69 \text{ eV}$$

(e) Haciendo una descripción cualitativa, cabe esperar que en la segunda zona de Brillouin haya electrones. En efecto, la energía de Fermi  $\varepsilon_F$  es mayor que la energía de la banda de conducción (la de mayor energía en la figura) en el punto  $\mathbf{k}_1$ , pero es menor que el valor de la energía de la banda de valencia (la de menor energía en la figura) en el punto  $\mathbf{k}_2$ .<sup>6</sup>

De igual manera, si representamos los vectores  $\mathbf{k}$  del espacio recíproco ocupados obtendríamos la figura de la derecha.



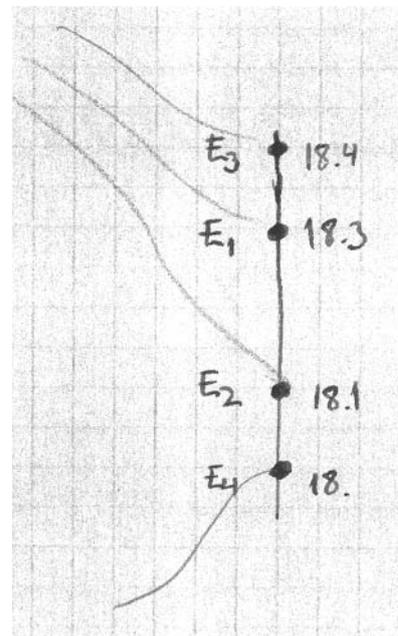
(f) Para calcular la estructura de bandas de energía en las cercanías de la FPZB en la dirección [11] (ese punto de la FPZB lo denotaremos por  $\mathbf{k}_{11}$ ), hay que tener en cuenta que ahora hay que considerar todos los vectores  $\mathbf{G}'$  que hacen que las energías  $\varepsilon^0(\mathbf{k}_{11})$  y  $\varepsilon^0(\mathbf{k}_{11} + \mathbf{G}')$  sean degenerados.

Y esos vectores son los cuatro siguientes:

- $\mathbf{G}' = \pi(0, 0),$
- $\mathbf{G}' = \pi(0, \sqrt{2}),$
- $\mathbf{G}' = \pi(1, 0),$
- $\mathbf{G}' = \pi(1, \sqrt{2}).$

En consecuencia, hay que solucionar el sistema conjunto de las cuatro ecuaciones correspondientes a dichos vectores,

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) \right] u(\mathbf{G}') + V(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) u(\mathbf{G}) = 0$$



<sup>6</sup> Estamos usando la  $\varepsilon_F$  de electrones libres, por eso la discusión es cualitativa.

De igual manera que antes, para que haya soluciones no triviales el determinante de los coeficientes se debe anular. Con esa condición se obtienen cuatro soluciones que corresponden a las cuatro bandas posibles de energía, que se muestran en la figura.

En esa figura,  $E_1$  y  $E_2$  corresponden a una rotura de la degeneración que existía en la FPZB,  $\varepsilon(\mathbf{k}_{11}) = 18,2$  eV, con un gap de 0,2 eV.

Las energías  $E_3$  y  $E_4$  aparecen como otra rotura de la degeneración en  $\varepsilon(\mathbf{k}_{11})$ , con un gap de 0,4 eV. El gap entre  $E_4$  y  $E_2$  es, pues, de 0,1 eV.

**NOTA:** Las ecuaciones a resolver son las siguientes (no se detalla la dependencia en  $\mathbf{k}_{11}$  de las energías  $\varepsilon^0$  y  $\varepsilon$  para simplificar la notación):

$$(\varepsilon^0 - \varepsilon) u_{00} + V_{10} u_{10} + V_{01} u_{01} + V_{11} u_{11} = 0$$

$$V_{\bar{1}0} u_{00} + (\varepsilon^0 - \varepsilon) u_{10} + V_{\bar{1}1} u_{01} + V_{01} u_{11} = 0$$

$$V_{0\bar{1}} u_{00} + V_{1\bar{1}} u_{10} + (\varepsilon^0 - \varepsilon) u_{01} + V_{10} u_{11} = 0$$

$$V_{\bar{1}\bar{1}} u_{00} + V_{0\bar{1}} u_{10} + V_{\bar{1}0} u_{01} + (\varepsilon^0 - \varepsilon) u_{11} = 0$$

De aquí hay que resolver para encontrar los valores de  $\varepsilon$  siguiendo el procedimiento que se ha indicado antes, esto es resolviendo los valores de  $\varepsilon$  que hacen cumplir la igualdad

$$\begin{vmatrix} \varepsilon^0 - \varepsilon & V_{10} & V_{01} & V_{11} \\ V_{\bar{1}0} & \varepsilon^0 - \varepsilon & V_{\bar{1}1} & V_{01} \\ V_{0\bar{1}} & V_{1\bar{1}} & \varepsilon^0 - \varepsilon & V_{10} \\ V_{\bar{1}\bar{1}} & V_{0\bar{1}} & V_{\bar{1}0} & \varepsilon^0 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

### ● Problema 34.

Supongamos un electrón situado en un potencial periódico  $U(\mathbf{r})$  y bajo la acción de un campo eléctrico uniforme  $\mathbf{E}$ . La ecuación de Schrödinger para ese electrón es entonces

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right) \psi(\mathbf{r}, t).$$

Supongamos además que para  $t = 0$  la función de onda  $\psi(\mathbf{r}, 0)$  es una combinación lineal de funciones Bloch, todas con el mismo cuasimomento  $\mathbf{k}$ .

Probar que para cualquier  $t$  la función de onda  $\psi(\mathbf{r}, t)$  será una combinación lineal de funciones Bloch, todas ellas con cuasimomento  $\mathbf{k} - e\mathbf{E}t/\hbar$ .

La solución formal de la ecuación de Schrödinger es

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(\mathbf{r}, 0)$$

Tal y como dice el enunciado, escribimos

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum_i C_i \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

donde hemos llamado  $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  a las funciones Bloch correspondientes al cuasimomento  $\mathbf{k}$ .

Pero

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(\mathbf{r}, 0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \sum_i C_i \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, 0)$$

también se puede desarrollar en la base de funciones Bloch, con un cuasimomento  $\mathbf{k}'$  distinto,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i C_i \psi_{i,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}, t).$$

Los estados Bloch tienen la propiedad de que

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t)$$

siendo  $\mathbf{R}$  cualquier vector de la red de Bravais directa. En consecuencia,

$$\sum_i C_i e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \psi_{i,\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar - i\mathbf{E}\cdot\mathbf{R}t/\hbar} \sum_i C_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t)$$

para cualquier  $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^3$ , de manera que

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar},$$

como se quería demostrar.

### ● Problema 35.

Dada la relación de dispersión de los fonones en una red monoatómica lineal,  $\omega(q) = (4K/M)^{1/2} \sin(qa/2)$ , encontrar los valores de  $q$  para los que no hay propagación de las ondas.

La velocidad de grupo de la onda es  $\mathbf{v}_g = \nabla_q \omega(\mathbf{q})$ . y en el caso que nos ocupa representa la velocidad de propagación del fonón acústico (esto es, la velocidad del sonido en la red).

En este caso unidimensional,

$$v_g = \frac{Ka^2}{M} \cos\left(\frac{qa}{2}\right).$$

Esta velocidad se anula únicamente en la frontera de la zona de Brillouin, ya que solamente para  $q = \pm\pi/a$  se hace  $v_g = 0$  dentro del rango  $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$  de valores permitidos de  $q$ .

### ● Problema 36.

Calcular el momento lineal total clásico de un cristal monoatómico unidimensional de  $N$  átomos de masa  $M$  en el que hay excitado un único modo normal (*fonón*) de vector de onda  $q$ .

Sabemos que si buscamos una solución extendida a toda la cadena unidimensional de iones, del tipo onda viajera  $\exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ , el ión  $n$  situado en  $na$  se mueve según la ley

$$u_n(t) \propto e^{i(qna - \omega t)}.$$

Las condiciones de contorno nos dicen que los valores de  $q$  deben cumplir que  $e^{iqNa} = 1$ , esto es, que

$$q = \frac{2\pi m}{a N} \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Por consiguiente, escribimos la solución  $u_n$  de la ecuación de movimiento del ión  $n$  en forma de vibración caracterizada por el vector de onda  $q$  como

$$u_n = A e^{i(qna - \omega t)}.$$

El momento lineal del ión  $n$  es entonces

$$p_n = M \frac{du_n}{dt} = -iM\omega A e^{i(qna - \omega t)}.$$

y el momento en todo el cristal será la suma de los momentos lineales de cada ión,

$$P_{\text{tot}} = \sum_n p_n = -iM\omega A e^{-i\omega t} \sum_n e^{iqna}.$$

La suma, si  $q \neq 0$ , se escribe como una suma de una progresión geométrica

$$\sum_n e^{iqna} = \frac{1 - e^{iqNa}}{1 - e^{iqa}}$$

donde se ha considerado que hay  $N$  iones en la cadena lineal.

Como las condiciones de contorno nos dicen que  $q = (m/N)/2\pi/a$ , con  $m \in \mathbb{Z}$ , entonces el sumatorio es nulo.

Si  $q = 0$ , sin embargo, el sumatorio resulta ser  $N$ .

En resumen,

$$p_{\text{tot}} = -iM\omega A e^{i\omega t} N \delta_{q0}$$

### ● Problema 37.

(a) Supongamos una red lineal monoatómica de constante de red  $a$  y con interacciones a primeros vecinos. La relación de dispersión de los modos normales de vibración de este sistema es

$$\omega(q) = \omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|,$$

donde  $\omega : 0$  es la frecuencia máxima (que se obtiene para vectores de onda  $q$  en las fronteras de la zona de Brillouin). Calcular la densidad de estados.

(b) Realizar el mismo cálculo para el modelo de Debye.

(a) Para una cadena lineal formada por  $N$  iones, las condiciones de contorno de Born – von Karman nos dicen que los  $N$  vectores  $q$  permitidos son

$$q = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad n \in \mathbb{Z}$$

y esos valores están dentro de la primera zona,  $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ .

Cada uno de esos vectores «ocupa» un volumen<sup>7</sup>

$$\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L},$$

donde  $L$  es la longitud de la cadena.

En una longitud  $dq$  del espacio recíproco, el número de modos habrá un número de modos permitidos igual a

$$\frac{dq}{2\pi/L} = \frac{L}{2\pi} dq$$

Como la densidad de estados  $\mathcal{D}(\omega)$  se define de manera que  $\mathcal{D}(\omega)d\omega$  sea el número de modos (o estados) permitidos que existen entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , y recordando que para cada  $\omega$  le corresponden dos valores distintos del vector de onda ( $q$  y  $-q$ ), tenemos que

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = 2 \frac{L}{2\pi} dq = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{d\omega}{d\omega/dq} = \frac{L}{\pi} \frac{1}{d\omega/dq} d\omega.$$

<sup>7</sup> En este caso, claro está, se trata de una longitud.

En el caso que discutimos podemos escribir que

$$\frac{\partial \omega}{\partial q} = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}$$

y

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$$

(b) Para el modelo de Debye,  $\omega = v_s q$ , siendo  $v_s$  la velocidad del sonido en la cadena lineal. Por consiguiente,

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{d\omega/dq} = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_s}$$

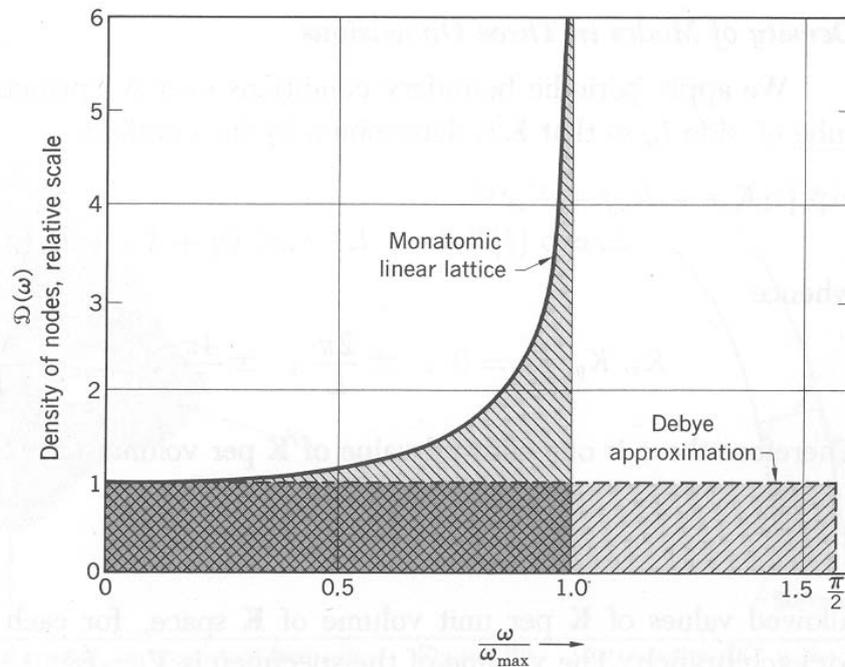
La frecuencia de corte de esta densidad de estados viene determinada por la condición de que el número total de modos está limitado, esto es, por

$$N = \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{Na}{\pi} \frac{1}{v_s} \omega_D \quad \Rightarrow \quad \omega_D = \frac{\pi v_s}{a}$$

En resumen

$$\mathcal{D}(\omega) = \begin{cases} \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_s} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega > \omega_D \end{cases}$$

La figura muestra los resultados de ambos cálculos.



### ● Problema 38.

Calcular la energía de punto cero de un cristal a partir del modelo de Debye. Estimar dicho valor para el helio sólido, si se supone una temperatura de Debye de unos 24 K (valor comparable a la temperatura de Debye de otros gases nobles).

En el espacio recíproco, el número de modos con vector de onda con módulo menor que un determinado  $q$  viene dado por

$$\mathcal{N}(q) = 3 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi q^3$$

(el 3 indica las tres posibles polarizaciones de vibración).

En el modelo de Debye  $\omega = cq$ , donde  $c$  es la velocidad del sonido. Por tanto,

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{V \omega^3}{2\pi^2 c^3}$$

y la densidad de modos a una frecuencia dada es

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{d\mathcal{N}(\omega)}{d\omega} = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 c^3}.$$

La energía de punto cero viene dada por la suma de las energías de punto cero de los modos del cristal, cada uno contribuyendo con una energía  $\hbar\omega/2$ . Por tanto,

$$E_0 = \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{2} d\omega = \frac{3V\hbar}{4\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega =$$

donde la frecuencia de Debye es  $\omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 N/V$ .

Integrando,

$$E_0 = \frac{3V\hbar}{16\pi^2 c^3} \omega_D^4 = \frac{3V\hbar}{16\pi^2 c^3} \frac{6\pi^2 c^3 N}{V} \omega_D = \frac{9}{8} \hbar N \omega_D$$

Pero  $\hbar\omega_D = k_B \Theta_D$  y entonces  $E_0 = \frac{9}{8} k_B \Theta_D N$  y la energía por átomo será

$$\varepsilon_0 = \frac{9}{8} k_B \Theta_D \simeq 0,38 \times 10^{-21} \text{ J} \simeq 0,24 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

Nota: Los valores que se tienen para los otros gases nobles son los que se presentan en la tabla<sup>8</sup>

Energías de cohesión (eV)	Kr	Ar	Ne
Experimental	0,116	0,08	0,02
Teórico ( $\varepsilon_c = 8,6\varepsilon$ )	0,120	0,089	0,027
Teórico - $\varepsilon_0$	0,1127	0,0805	0,0207

de manera que no es de extrañar que el helio solamente solidifique si se somete a presiones elevadas.

### ● Problema 39.

Utilizando un modelo de Debye, calcular la frecuencia máxima de los modos de vibración de una red cúbica simple de constante  $a = 3 \text{ \AA}$ , en la que la velocidad del sonido es  $c_s = 4,2 \times 10^5 \text{ cm/s}$ .

El número de modos que hay en el modelo de Debye es

$$\mathcal{N}_{\text{total}} = 3 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi q_D^3 = \frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 c^3}$$

<sup>8</sup> Véas más datos en, por ejemplo, el capítulo de Kittel sobre los enlaces en los cristales

donde se ha utilizado que  $\omega = cq$  en nuestro modelo, con  $c$  la velocidad del sonido.

Como la muestra es monoatómica,  $\mathcal{N}_{\text{total}} = 3N$ , donde  $N$  es el número de átomos del cristal. Despejando,

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{N}{V}.$$

De los datos del problema,

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{a^3} = 3,7 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

y sustituyendo

$$\omega_D = 5,45 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

y la energía  $\hbar\omega_D$  de Debye es  $\hbar\omega_D = 3,6 \times 10^{-2} \text{ eV}$ .

### ● Problema 40.

**Supongamos un aislante bidimensional, del que queremos estudiar su calor específico. ¿Cuál es la dependencia con la temperatura que cabe esperar para dicho sistema a bajas temperaturas?**

En dos dimensiones hay, si llamamos  $A$  a la superficie del cristal bidimensional (que se repite indefinidamente para llenar un plano infinito mediante las condiciones de contorno de Born – von Karman), los valores permitidos de vectores  $q$  tienen una densidad en el espacio recíproco igual a  $A/(2\pi^2)$ .

Por consiguiente, para cada polarización posible, el número de modos cuyo vector de onda sea menor que un determinado valor  $q$  es

$$\mathcal{N} = \frac{A}{2\pi^2} 2\pi q^2$$

En el límite de bajas temperaturas solamente pueden excitarse modos acústicos de baja frecuencia y podremos utilizar una aproximación lineal para la relación de dispersión,  $\omega = cq$ . Esto nos da una densidad de modos para cada polarización

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{\mathcal{N}}{q\omega} = \frac{A}{\pi c^2} \omega$$

La energía de vibración total del cristal será

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{A}{\pi c^2} \omega \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = \frac{A}{\pi c^2} \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega \omega^2}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{Ak_B^3 T^3}{\pi c^2 \hbar^2} \int_0^{x_D} \frac{dx x^2}{e^x - 1},$$

donde hemos usado el cambio  $x = \hbar\omega/(k_B T)$ .

Como resultado, hemos obtenido una  $E \propto T^3$  que nos lleva a un calor específico proporcional a  $T^2$ .

**Nota:** Experimentalmente, se pueden encontrar sólidos en los que hay fuerzas débiles entre capas de átomos y fuerzas mucho mayores dentro de cada capa (el ejemplo habitual es el grafito). Y se observan dependencias con la temperatura como la que se ha calculado. Otros casos en los que se miden este tipo de contribuciones son los estudios de monocapas de átomos fisisorbidos sobre una superficie, ya que la interacción sustrato–capa puede ser suficientemente pequeña.

### ● Problema 41.

Calcular cuál es la dependencia del desplazamiento cuadrático medio de los átomos de un cristal con la temperatura, suponiendo que es cercana al punto de fusión  $T_f$ .

Utilizar un modelo de Debye, suponiendo que  $\Theta_D \ll T_f$ .

En la aproximación armónica, cada modo normal  $\mathbf{q}$  es independiente de los demás, y contribuye a la energía total como

$$E_{\mathbf{q}} = \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left( \frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle \right)$$

Desde un punto de vista semiclásico, si el desplazamiento de cada átomo (debido al modo normal) es  $u_{\mathbf{q}} = A_{\mathbf{q}} \cos(\omega_{\mathbf{q}}t)$ , entonces se tiene que la energía de vibración de todos los átomos del sistema<sup>9</sup> viene dada por

$$E_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{q}}^2 A_{\mathbf{q}}^2.$$

Para todos los modos del cristal,

$$\langle u^2 \rangle = \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar}{NM\omega_{\mathbf{q}}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \right) \simeq \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar}{NM} \sum_s \int d\mathbf{q} \frac{1}{\omega_s(\mathbf{q})} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \right)$$

y dentro de la aproximación de Debye tendremos

$$\langle u^2 \rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{3\hbar}{NM} \int_0^{k_D} 4\pi q^2 dq \frac{1}{cq} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar cq/k_B T} - 1} \right)$$

Para  $\Theta_D \ll T_f$  se tiene que  $\hbar cq/(k_B T) \ll 1$  y recordando el desarrollo  $(e^x - 1)^{-1} \simeq \frac{1}{x} (1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} - \dots)$  nos queda

$$\langle u^2 \rangle \simeq \frac{V}{2\pi^2} \frac{3\hbar}{NM} \frac{k_B T}{\hbar c} \int_0^{k_D} \frac{q^2}{q^2} dq$$

y

$$\langle u^2(T) \rangle \simeq \frac{9\hbar^2}{Mk_B} \frac{T}{\Theta_D^2}$$

pues hemos tenido en cuenta que  $N/V = k_D^3/(6\pi^2)$ .

### ● Problema 42.

Podemos suponer que para la formación de una vacante en un cristal se necesita romper los enlaces de un *ión* con sus vecinos más próximos y que en promedio se vuelvan a formar la mitad de estos enlaces al quedar el *ión* sobre la superficie del cristal. Si suponemos que la energía de formación de una vacante se invierte solamente en la rotura de esos enlaces, estime la energía de ligadura (o de enlace) de una divacante en el cobre.

Datos: la energía de formación de una vacante en el cobre es  $E_V = 0,9$  eV.

La estructura FCC del Cu nos da 12 vecinos más próximos para cada *ión*. Por consiguiente, la energía de formación de una vacante en un cristal de cobre es  $E_V = (12 - 6)E_E$ , donde  $E_E$  es la energía del enlace entre los *iones* del cobre, y donde hemos considerado que la mitad de los 12 enlaces "rotos" se vuelven a formar al situarse el *ión* sobre la superficie del cristal.

Como resultado, la energía de enlace del Cu es aproximadamente  $E_E = E_V/6 = 0,15$  eV.

<sup>9</sup> Recuérdese que es un fonón, por lo que su excitación está extendida a todo el cristal.

Para formar la divacante, hay que quitar un segundo *ión contiguo* a una vacante ya formada, donde ya había un enlace roto, por lo que ahora tendremos

$$E_{2V} = (12 - 6)E_E + (11 - 6)E_E$$

Por otra parte, la energía de formación de una divacante es igual al doble de la energía de formación de una vacante menos la energía de enlace de dicha divacante<sup>10</sup>

$$E_{2V} = 2E_V - E_{2V}^{\text{enlace}} \quad \Rightarrow \quad E_{2V}^{\text{enlace}} = 2E_V - E_{2V} = 12E_V - 11E_E = E_e = 0,15 \text{ eV}$$

Nótese que, como era de esperar, con las suposiciones que hemos impuesto, la energía de enlace de una divacante es la misma que la energía de ligadura del cobre por *ión*.

### ● Problema 43.

Calcular la relación entre el número de vacantes y el de divacantes que se encuentran en equilibrio térmico a temperatura ambiente en un metal en el que la energía de formación de una vacante es 1 eV, y la energía de formación de una divacante es 0,2 eV.

Como

$$E_{2V} = 2E_V - E_{2V}^{\text{enlace}},$$

donde  $E_{2V}^{\text{enlace}}$  es la energía de enlace de la divacante, las concentraciones de las dos clases de defectos vienen dadas por los factores de Boltzmann correspondientes,

$$C_V \propto e^{-E_V/(k_B T)} \quad \text{y} \quad C_{2V} \propto e^{-E_{2V}/(k_B T)}.$$

Obtenemos, pues, la relación

$$\frac{C_V}{C_{2V}} = e^{(E_{2V} - E_V)/(k_B T)}.$$

Como  $E_{2V} = 2E_V - E_{2V}^{\text{enlace}} = 1,8 \text{ eV}$  y  $E_V = 1 \text{ eV}$ ,

$$\frac{C_V}{C_{2V}} = e^{0,8 \text{ eV}/(k_B T)} \simeq 2 \times 10^{13}$$

(recuerde que  $k_B T_{\text{amb}} \simeq (1/40) \text{ eV}$ ).

### ● Problema 44.

Al impurificar una muestra de cobre puro con  $6 \times 10^{16}$  átomos de plata por  $\text{cm}^3$  se observa que la densidad de la muestra tiene un cambio relativo de  $10^{-6}$ . Calcular la fracción de átomos de plata que hay en posición intersticial y en posición sustitucional.

**Nota:** la densidad del cobre es de  $8,92 \text{ gr}/\text{cm}^3$ .

Llamemos  $c_s$  y  $c_i$  a las concentraciones (por  $\text{cm}^3$ ) de átomos de plata sustitucionales e intersticiales, respectivamente.

Entonces,

$$c_s + c_i = 6 \times 10^{16}. \quad (1)$$

Si llamamos  $n$  a la densidad de átomos de cobre por  $\text{cm}^3$ , podemos escribir la densidad  $\rho$  del cobre puro como

$$\rho = n \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}$$

<sup>10</sup> La energía de enlace o de ligadura de la divacante es la energía necesaria para separarla en dos vacantes suficientemente separadas.

donde  $M_{\text{Cu}}$  es la masa atómica del Cu y  $N_A$  es el número de Avogadro.

La variación relativa de la densidad es, por tanto,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{1}{\rho} \left[ (c_s + c_i) \frac{M_{\text{Ag}}}{N_A} - c_s \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A} \right] \quad (2)$$

Sabiendo que los pesos atómicos de Cu y Ag son 63,5 y 107,8, podemos despejar las ecuaciones (1) y (2) para encontrar:

$$c_s = 1,7 \times 10^{16} \text{ atomos/cm}^3 \qquad c_i = 4,3 \times 10^{16} \text{ atomos/cm}^3$$

### ● Problema 45.

En una muestra de silicio, la movilidad de los electrones es 1200 y la de los huecos es 600 (en unidades  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Si se aplica un campo eléctrico paralelo al eje OX, y un campo magnético paralelo al eje OY, determínese las concentraciones relativas de portadores de carga cuando no se observa corriente en la dirección OZ.

Sabemos que en un sólido, los portadores de carga tienen una velocidad media constante bajo la acción de un campo eléctrico, pues el sólido no presenta una cristalinidad perfecta y los portadores sufren colisiones con las impurezas, las imperfecciones de la red, los fonones, etc.<sup>11</sup>

Si pensamos en la acción del campo eléctrico solamente, si  $\tau$  es el tiempo entre colisiones, podemos decir que la velocidad media (o *velocidad de arrastre*) de los portadores es  $\mathbf{v} = q\mathbf{E}\tau/m$ , donde  $q$  es la carga del portador y  $m$  su masa. Y como la movilidad viene definida como la razón entre el módulo de la velocidad de arrastre y el campo eléctrico, tendremos

$$\mu_e = \frac{|\mathbf{v}_e|}{E} = \frac{e\tau_e}{m_e} \qquad \mu_h = \frac{|\mathbf{v}_h|}{E} = \frac{e\tau_h}{m_h}$$

En nuestro caso, en la dirección OX tendremos que las velocidades de arrastre son  $v_x^e = -\mu_e E$  y  $v_x^h = \mu_h E$ , ya que la velocidad de arrastre en un campo eléctrico es de signo contrario para electrones que para huecos.

Por otra parte, si hay un campo magnético a lo largo de OY, y la velocidad de arrastre debida al campo eléctrico es paralela a OX, la fuerza magnética sobre los portadores se ejercerá a lo largo de OZ,

$$F_z^e = -ev_x^e B = e\mu_e B E \qquad F_z^h = ev_x^h B = e\mu_h B E$$

y, en la aproximación del tiempo de relajación, las velocidades adquiridas en esa dirección debido a la presencia del campo magnético son  $F\tau_{e,h}/m_{e,h}$ ,

$$v_z^e = \frac{e\tau_e B E \mu_e}{m_e} \qquad v_z^h = \frac{e\tau_h B E \mu_h}{m_h}$$

y usando las definiciones de las movilidades,

$$v_z^e = \mu_e^2 B E \qquad v_z^h = \mu_h^2 B E.$$

La corriente total a lo largo de OZ será  $ep_v v_z^h - en_c v_z^e$ , siendo  $n_c$  y  $p_v$  las concentraciones de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia, respectivamente. Para que esta corriente se anula, se ha de cumplir que

$$p_v v_z^h = n_c v_z^e \implies p_v \mu_h^2 = n_c \mu_e^2.$$

<sup>11</sup> En un semiconductor ideal e intrínseco, la movilidad está determinada por las colisiones de los portadores con los fonones.

En el caso que nos ocupa,

$$\frac{p_v}{n_c} = \frac{\mu_e^2}{\mu_h^2} = \frac{144}{36} = 4.$$

### ● Problema 46.

Si se supone que la concentración de electrones en un semiconductor es  $n$  y la de huecos  $p$ , demostrar que el coeficiente Hall (en la aproximación del tiempo de relajación) puede escribirse como

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2},$$

donde  $b$  es el cociente entre las movilidades de ambos portadores,  $\mu_e/\mu_h$ .

Nota: despreciar los términos de orden  $B^2$ .

El coeficiente de Hall viene dado por

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}$$

y la movilidad de los portadores viene dada por  $\mu = |v|/E$ , que se define como positiva tanto para electrones como para huecos, esto es,  $\mu = |q|\tau/m$  (donde  $q$  es la carga del portador correspondiente), de modo que  $\mu_e = e\tau/m_e$  y  $\mu_h = e\tau/m_h$ .

Para electrones libres sabemos que

$$\frac{m}{\tau} v_x = -e(E_x + Bv_y)$$

$$\frac{m}{\tau} v_y = -e(E_y - Bv_x)$$

por lo que podemos escribir, en la aproximación de tiempo de relajación, las siguientes ecuaciones para electrones y huecos:

$$\left. \begin{aligned} v_x^e &= -\frac{e\tau_e}{m_e} E_x - \omega_c \tau_e v_y^e \\ v_y^e &= -\frac{e\tau_e}{m_e} E_y + \omega_c \tau_e v_x^e \end{aligned} \right\} \quad v_y^e = -\mu_e E_y - \mu_e \omega_c \tau_e E_x \quad \Rightarrow \quad v_y^e \simeq -\mu_e [E_y + \mu_e B E_x]$$

y

$$\left. \begin{aligned} v_x^h &= \mu_h E_x + \mu_h B v_y^h \\ v_y^h &= \mu_h E_y - \mu_h B v_x^h \end{aligned} \right\} \quad v_y^h \simeq \mu_h [E_y - \mu_h B E_x]$$

Por tanto,

$$j_y^e = ne\mu_e [\mu_e B E_x + E_y]$$

$$j_y^h = pe\mu_h [-\mu_h B E_x + E_y]$$

Pero debe darse la condición de que la corriente transversal sea nula, de manera que debe cumplirse que

$$v_y^e n + v_y^h p = 0$$

que equivale a

$$(ne\mu_e^2 - pe\mu_h^2) B E_x + (ne\mu_e + pe\mu_h) E_y = 0 \quad \Rightarrow \quad E_y = E_x B \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{n\mu_e + p\mu_h}$$

La corriente total en la dirección  $X$  es

$$j_x = (ne\mu_e + pe\mu_h)E_x$$

y

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{1}{e} \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{(p\mu_h + n\mu_e)^2}.$$

### ● Problema 47.

La susceptibilidad de espín de un gas de electrones a  $T = 0$  K puede evaluarse de la siguiente manera.

Sean  $N_+ = \frac{1}{2}N(1+x)$  y  $N_- = \frac{1}{2}N(1-x)$  las concentraciones de electrones con espín “+” y “-”.

a) Demostrar que en un campo magnético  $B$ , la energía total de la banda de electrones con espín “+” viene dada por  $E_+ = E_0(1+x)^{5/3} - \frac{1}{2}N\mu B(1+x)$ , donde  $E_0 = \frac{3}{10}NE_F$ .

Dada la expresión para  $E_-$ .

b) Minimizar  $E_{\text{tot}} = E_+ + E_-$  con respecto a  $x$  y encontrar el valor de  $x$ , suponiendo que  $x \ll 1$ . Demostrar que la magnetización en este caso es  $M = 3N\mu^2/2E_F$ .

(a) La energía cinética de la banda de electrones con espín hacia arriba se puede escribir como

$$E_{\text{cin}}^+ = \frac{3}{5}N_+ \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N_+)^{2/3}$$

donde se ha usado el conocido resultado de que la energía cinética de un gas de electrones es  $\frac{3}{5}n\varepsilon_F$ , donde  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ .

Por consiguiente, podemos escribir

$$E_{\text{cin}}^+ = E_0(1+x)^{5/3}.$$

La energía *magnética* (debida a la acción del campo  $B$ ) de los electrones con espín hacia arriba es  $-N_+\mu B$ , de forma que la energía total de esos electrones es

$$E_+ = E_0(1+x)^{5/3} + \frac{1}{2}N\mu B(1+x)$$

Y para el caso de los electrones con espín hacia abajo, obtenemos

$$E_- = E_0(1-x)^{5/3} + \frac{1}{2}N\mu B(1-x)$$

(b) La energía total es entonces

$$E_{\text{total}} = E_0 \left[ (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} \right] - N\mu x B$$

Derivando respecto a  $x$ ,

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial x} = \frac{5}{3}E_0 \left[ (1+x)^{2/3} - (1-x)^{2/3} \right] - N\mu B = 0.$$

Cuando  $x \ll 1$  se obtiene el valor de  $x$  que minimiza la energía del sistema,

$$\frac{20}{9}E_0 x - N\mu B = 0 \quad \implies \quad x = \frac{20}{9} \frac{N\mu B}{E_0} = \frac{3\mu B}{2E_F}.$$

Por consiguiente, para esa energía mínima la magnetización del sistema y la susceptibilidad del mismo son

$$M = \mu N x = \frac{3N\mu^2}{2E_F} B \quad \chi = \frac{3N\mu^2}{2E_F} \quad (\text{susceptibilidad de Pauli})$$

Nota: Por definición,  $x$  es el número de electrones que se alinea con el campo externo  $B$ . Como la energía magnética es mucho menor que la energía cinética, es lógico que  $x \ll 1$ , como lo confirma el valor de  $x$  que nos da la energía mínima que hemos obtenido.

### ● Problema 48.

**En un sistema de electrones libres, aproximemos la interacción de intercambio (o canje) entre los electrones que tienen su espín paralelo como una interacción constante  $U$  (con  $U > 0$ ), y supongamos que los electrones de espín antiparalelo no interaccionan.**

**Sean  $N_+ = \frac{1}{2}N(1+x)$  y  $N_- = \frac{1}{2}N(1-x)$  el número de electrones con espín “+” y “-”.**

**a) Calcular la expresión de la energía de la banda de electrones de espín “+”,  $E_+$ , y la correspondiente para  $E_-$ .**

**b) Minimizar la energía total y dar el valor de  $x$  (con  $x \ll 1$ ) que lo hace. Calcular entonces la magnetización del sistema. ¿Cuál es el efecto de la interacción de intercambio?**

**c) Demostrar que, si  $B = 0$ , la energía total es inestable para valores  $U > eE_F/3N$ , de manera que si eso se cumple habría un estado ferromagnético (con  $x \neq 0$ ) con menor energía que el estado ferromagnético (con  $x = 0$ ).**

(a) De acuerdo con la definición de  $k_F$ , tenemos que  $(k_F^+)^3 = 6\pi^2 N_+$  y  $(k_F^-)^3 = 6\pi^2 N_-$ .

La energía cinética total de la banda de electrones de espín “+” es

$$E_{+, \text{cin total}} = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{k_F^+} \varepsilon(l) d^3k = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{k_F^+} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k = \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (k_F^+)^5 = \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2 N_+)^{5/3}.$$

Como estamos considerando electrones libres,  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 N)^{2/3}}{2m}$  y

$$E_{+, \text{cin total}} = \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N(1+x))^{5/3} = \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} (1+x)^{5/3} = \frac{3}{10} N \varepsilon_F (1+x)^{5/3}$$

La energía total de la banda se obtiene sumando la energía de interacción con el campo y la energía de intercambio con todos los electrones de espín paralelo.

Como el número de esos electrones es  $N_+$ , el número de pares que interaccionan son  $\frac{N_+(N_+-1)}{2}$ , que el límite termodinámico de sistema infinito nos permite aproximar como  $\frac{1}{2}N_+^2$ . Por consiguiente, la energía debida a la interacción de intercambio es

$$-U \frac{N_+^2}{2} = -\frac{1}{8} U N^2 (1+x)^2$$

Finalmente, la energía de interacción con el campo magnético de los espines paralelos al campo  $B$  (que suponemos en la dirección de los espines “+”) es  $-N_+ \mu B = -\frac{1}{2} N \mu B (1+x)$ .

En resumen,

$$E_{+, \text{total}} = \frac{3}{10} N \varepsilon_F (1+x)^{5/3} - \frac{1}{8} U N^2 (1+x)^2 - \frac{1}{2} N \mu B (1+x).$$

Y para los electrones con espín opuesto al campo, los “-”,

$$E_{-, \text{total}} = \frac{3}{10} N \varepsilon_F (1-x)^{5/3} - \frac{1}{8} U N^2 (1-x)^2 + \frac{1}{2} N \mu B (1-x).$$

donde debe notarse el cambio de signo en el último término (ya que los electrones tienen ahora espín opuesto al campo).

(b) La energía total del sistema es En resumen,

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= \frac{3}{10}N\varepsilon_F \left[ (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} \right] - \frac{1}{8}UN^2 \left[ (1+x)^2 + (1-x)^2 \right] - \frac{1}{2}N\mu B \left[ (1+x) - (1-x) \right] \\ &= \frac{3}{10}N\varepsilon_F \left[ (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} \right] - \frac{1}{8}UN^2 [2 + 2x^2] - N\mu Bx \end{aligned}$$

Esta energía total hay que minimizarla respecto al parámetro  $x$ ,

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial x} = 0 \quad \implies \quad \frac{1}{2}N\varepsilon_F \left[ (1+x)^{2/3} + (1-x)^{2/3} \right] - \frac{1}{2}UN^2x - N\mu B = 0.$$

Desarrollando  $(1 \pm x)^{2/3}$ , y teniendo en cuenta que  $x \ll 1$ , esto se reescribe como

$$\frac{1}{3}N\varepsilon_F x - \frac{1}{2}UN^2x - N\mu B = 0 \quad \implies \quad x = \frac{\mu}{\frac{2}{3}\varepsilon_F - \frac{1}{2}UN}B.$$

La magnetización que corresponde a este estado es  $M = \mu(N_+ - N_-) = \mu \left[ \frac{1}{2}N(1+x) - \frac{1}{2}N(1-x) \right] = \mu Nx$ , por lo que

$$M = \frac{3\mu^2 N}{2\varepsilon_F - \frac{3}{2}UN}B.$$

Como se ve, el efecto de la interacción de intercambio es hacer mayor la magnetización.

(c) Si  $B = 0$ , la energía total es

$$E_{\text{total}} = \frac{3}{10}N\varepsilon_F \left[ (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} \right] - \frac{1}{8}UN^2 [2 + 2x^2]$$

y volviendo a tener en cuenta que  $x \ll 1$ ,

$$\left. \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial x} \right|_{B=0} \simeq \frac{2}{3}N\varepsilon_F x - \frac{1}{2}UN^2x$$

Si se verifica que  $U > \frac{4\varepsilon_F}{3N}$  la derivada es negativa al aumentar  $x$ , y la energía se hace menor si se aumenta  $x$ : aumentar  $x$  para  $B = 0$  significa que el número de espines con una orientación preferida es mayor, esto es, se trata de un estado ferromagnético.