

# Estructura de la materia II: moléculas y sólidos

18 de mayo de 2004

## 1. Moléculas

Dos o más átomos pueden combinarse para dar una molécula estable. Hay que buscar una descripción de las fuerzas interatómicas que dan lugar al enlace de los átomos para formar moléculas y entender la naturaleza de los espectros y niveles moleculares.

### 1.1. Enlaces moleculares

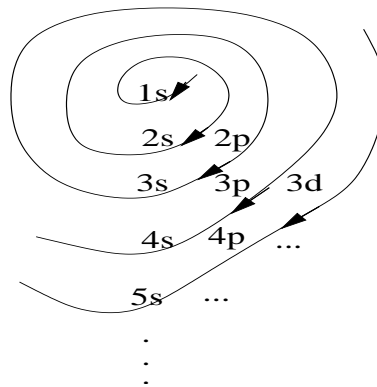
Una molécula es una distribución estable de núcleos y electrones. La forma de la distribución viene regida por las fuerzas electromagnéticas y las leyes de la Mecánica Cuántica. Éste es un punto de vista en el que los átomos constituyentes pierden su identidad. Otro punto de vista, considera que la molécula es una combinación de átomos que mantienen su identidad.

Existen 2 tipos principales de enlace molecular:

1. Iónico
2. Covalente

#### 1.1.1. Enlace iónico

La molécula de  $NaCl$  es un ejemplo de enlace iónico:



La configuración electrónica del  ${}_{11}\text{Na}$  es, siguiendo el esquema de llenado electrónico visto en la lección anterior (Fig. 1),  $(1s)^2(2s)^2(3p)^6(3s)^1$ . Mientras que la configuración electrónica del  ${}_{17}\text{Cl}$  es  $(1s)^2(2s)^2(3p)^6(3s)^2(3p)^5$ . Recordando que los átomos son especialmente estables cuando completan una capa  $p$ , vemos que el  $\text{Na}$  tendrá mucha facilidad para soltar su electrón en  $3s$  mientras que el  $\text{Cl}$  tendrá mucha afinidad electrónica, es decir, tendrá mucha facilidad para capturar un electrón que complete su capa  $3p$ . Así, cuando se encuentran  $\text{Na}$  y  $\text{Cl}$  el  $\text{Na}$  cede su electrón en  $3s$  al  $\text{Cl}$  y queda cargado  $1+$  ( $\text{Na}^+$ ). El  $\text{Cl}$  completa la capa  $3p$  con el  $e^-$  tomado del  $\text{Na}$  y queda cargado  $1-$  ( $\text{Cl}^-$ ).

Ahora sienten la interacción atractiva coulombiana y quedan unidas a una distancia de equilibrio  $R_e$ .

Debido a que las regiones de carga  $+$  y  $-$  están separadas espacialmente, existe un momento dipolar eléctrico que da como resultado una molécula polar. El número de enlaces iónicos que puede formar una molécula depende de la estructura electrónica del átomo.

### 1.1.2. Enlace covalente

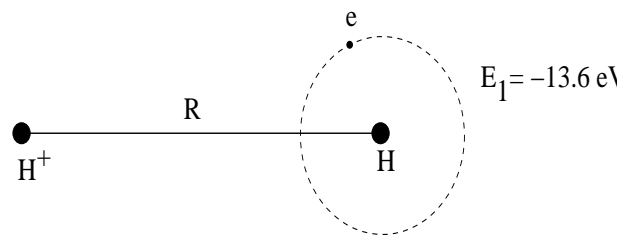
Los átomos comparten los electrones de forma que los electrones ya no “pertenecen” a un átomo u otro sino que son del sistema completo.

Veamos el ejemplo más sencillo: el ión molecular de hidrógeno  $\text{H}_2^+$ . Aquí hay dos núcleos de  $\text{H}$ , ambos con carga  $+e$  que se repelen, y un único electrón que se siente atraído por ambos núcleos. Ya que la masa del protón es unas 2000 veces más grande que la del electrón, éste se mueve mucho más rápidamente.

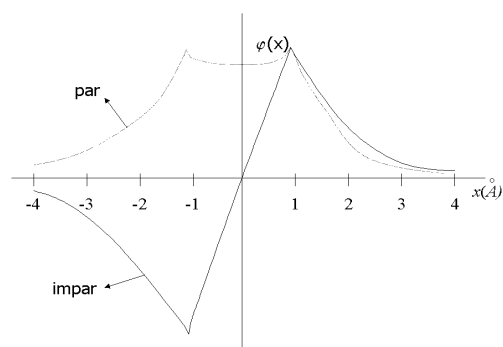
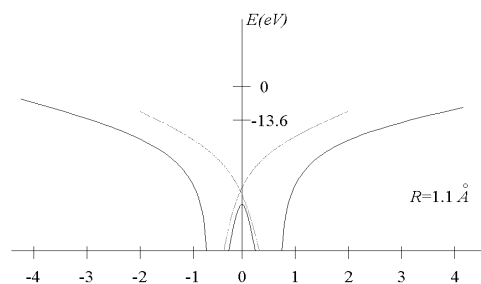
Por ello, para tratar este problema se usa la aproximación de **Born/Oppenheimer**: se supone que los núcleos están en reposo a una distancia fija  $R$ , al  $e^-$  se le supone moviéndose en el campo coulombiano resultante y se soluciona la ecuación de Schroedinger correspondiente que proporciona

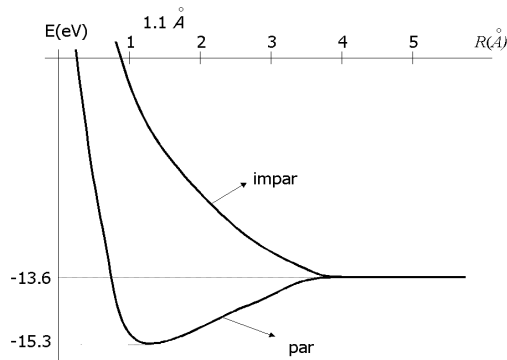
las autofunciones y autovalores del electrón en la molécula de  $H_2^+$ . A continuación se trata  $R$  como una variable y se consideran tanto la repulsión coulombiana entre núcleos como la atracción de estos al electrón como funciones de  $R$ .

El sistema estará ligado si la energía total es negativa y tiene algún mínimo para algún valor de  $R$ .



Supongamos una separación entre los núcleos de  $R \approx 1,1 \text{ \AA}$  y vamos a dibujar el potencial que siente el  $e^-$  y las funciones de onda permitidas del electrón.





En el caso de la función par, el  $e^-$  tiene mucha probabilidad  $|\Psi|^2$  de encontrarse entre los dos núcleos apantallando así la repulsión culombiana entre ellos y estabilizando la molécula.

Cuando se tienen más de un  $e^-$ , el principio de Pauli requiere que cada estado espacial contenga como máximo 2  $e^-$  con espines opuestos. El ejemplo más simple es la molécula de  $H_2$  con 2  $e^-$ . En este caso, el segundo electrón puede estar con el mismo estado espacial si tiene espín opuesto al primero. La función de onda total de los 2 electrones tiene dos partes: una espacial simétrica y una de espín antisimétrica. De forma que la función de onda total es antisimétrica como corresponde a 2 fermiones idénticos.

$$\Psi(x, m_s) = \varphi(x)\chi(m_s) = \varphi^{sim}(x)\chi^{antisim}(m_s)$$

$$\begin{cases} \varphi(x, m_s) = \frac{1}{2}[\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(1)] = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \\ \chi^{antisim}(m_s) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \uparrow\downarrow & -\downarrow\uparrow \\ 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \end{cases}$$

Debido al solapamiento de las funciones de onda espaciales de los 2 electrones en el  $H_2$ , no se puede asociar un electrón particular con un núcleo concreto. Los 2 electrones son compartidos por la molécula. Ésta es la idea del par de electrones compartidos con espines antiparalelos que forman el enlace covalente.

En el enlace covalente las fuerzas se saturan, un átomo dado sólo interactúa con un número limitado de átomos adyacentes. El enlace covalente es direccional: típicamente los electrones de valencia forman enlace en ciertas direcciones preferentes.

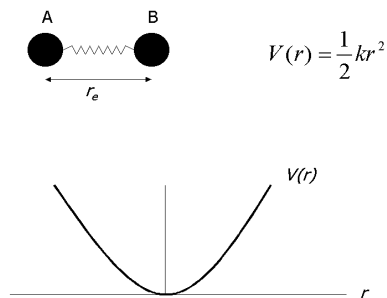
## 1.2. Espectros moleculares

Una molécula es un sistema cuántico que presenta estados ligados discretos. En consecuencia, la molécula puede absorber o emitir radiación electromagnética de energía correspondiente a la transición entre dos estados

cuánticos permitidos. Los cuantos de energía absorbidos o emitidos son característicos de cada molécula y corresponden a mecanismos diferentes. El más inmediato corresponde a transiciones de algún electrón entre 2 orbitales moleculares permitidos. Las energías correspondientes a estas transiciones (*transiciones electrónicas*) son del mismo orden que las transiciones electrónicas en átomos  $\approx 10eV$ .

**Vibraciones:** Aparte de ese tipo de transiciones electrónicas en las que las moléculas son parecidas a los átomos, hay otras formas de absorción (emisión) de energía en las moléculas que no aparecen en los átomos. El primero que veremos es el que corresponde a cambiar el estado de movimiento de los núcleos en forma de vibraciones con respecto a la posición de equilibrio.

Las vibraciones moleculares están cuantizadas. Consideremos una molécula diatómica por simplicidad:



En primera aproximación podemos tratar las vibraciones como armónicas:

$$V(r) = \frac{1}{2}kr^2$$

La resolución de la ecuación de Schroedinger para este potencial da como solución que las energías permitidas son:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

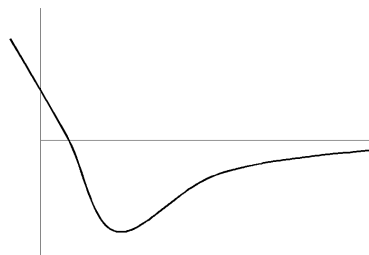
donde  $\nu$  es la frecuencia clásica del oscilador

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Este es un problema de 2 cuerpos, hay que tener en cuenta que  $\mu$  es la masa reducida del sistema

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

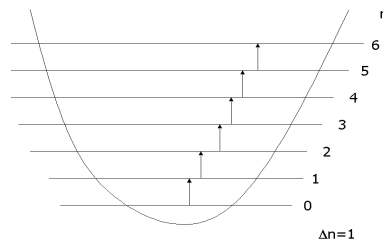
Calcular  $k$  es complicado ya que el potencial intermolecular no es armónico sino anarmónico. Un potencial muy usado en la literatura es el de Morse:



Las frecuencias típicas vibracionales en las moléculas son de  $10^{13} \text{ Hz}$  que corresponden a energías  $h\nu = 0,063 \text{ eV}$  y  $\lambda = 20 \mu\text{m}$  (infrarrojo). Las  $\lambda$  típicas van de 1 a  $100 \mu\text{m}$ . Como ya hemos dicho, las energías permitidas en el o.a. son:

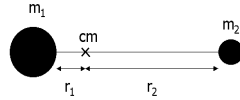
$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

. Por tanto la excitación (desexcitación) vibracional de una molécula se produce absorbiendo (emitiendo) un fotón de energía  $h\nu$  con la regla de selección vibracional  $|\Delta n|=1$ :



Todas las transiciones tienen exactamente la misma energía. Esto no ocurre con el potencial de Morse.

**Rotaciones:** Otra forma en la que una molécula puede cambiar su estado es rotando alrededor de su centro de masas. Consideremos una molécula diatómica:



El centro de masas está definido como aquel en el que  $m_1 r_1 = m_2 r_2$  y la energía cinética rotacional es:

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{|L|^2}{2I}$$

con  $I$  = momento de inercia

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

y  $\omega$  es la velocidad angular de rotación.

Podemos introducir el momento angular  $|L| = I\omega$  y reescribir  $I$  en términos de la masa reducida  $\mu$  y la separación de equilibrio  $r_0 = r_1 + r_2$

$$I = \mu r_0^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2).$$

La energía cinética es la energía total ya que no hay energía potencial. La cuantificación de la energía de rotación da

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L(L+1)}{r_0^2}$$

donde  $L$  es un número cuántico que toma los valores  $L = 0, 1, 2, \dots$

A medida que la molécula se excita rotacionalmente va absorbiendo fotones y pasando de un nivel rotacional a otro, la regla de selección es  $|\Delta L| = 1$ . La energía de los fotones absorbidos al cambiar el estado de rotación de  $L$  a  $L + 1$  será:

$$\Delta E = \underbrace{(L+1) \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}}_{\text{absorción}}$$

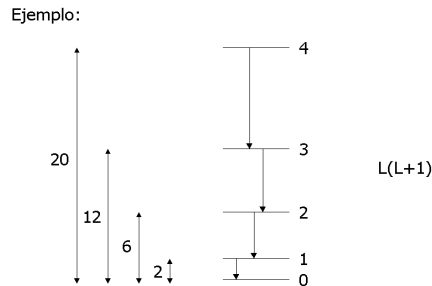
La energía de los fotones emitido al cambiar de estado de rotación de  $L$  a  $L - 1$  será:

$$\Delta E = \underbrace{\left( L \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} \right)}_{\text{emisión}}$$

Ambas ecuaciones las podemos escribir conjuntamente en la forma:

$$\Delta E = L_{>} \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}$$

donde  $L_{>}$  representa el  $L$  mayor de los dos implicados en una transición, se emisión o absorción. Las transiciones rotacionales dependen de  $L$  y siguen una secuencia  $L(L + 1)$ :



Para hacernos una idea de las energías implicadas en estas transiciones tomemos la molécula de  $H_2$ . En este caso  $\mu = 1,008/2 u$  y  $r_0 = 0,074 nm$ ,

$$\Delta E = (L + 1) \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} = 0,0152 eV \quad \lambda = 81,6 \mu m$$

siendo  $L = 1$

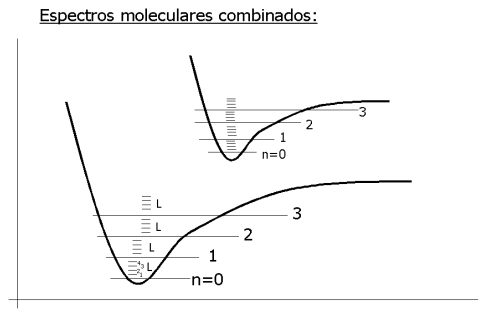
Los  $\lambda$  típicos rotacionales están en el infrarrojo también pero con valores uno o dos órdenes de magnitud más grandes (energías uno o dos órdenes de magnitud más pequeños) que las correspondientes a transiciones vibracionales. Para algunas moléculas las  $\lambda$  de rotación están en la zona de microondas  $\approx 10 mm$

### 1.3. Espectros moleculares combinados

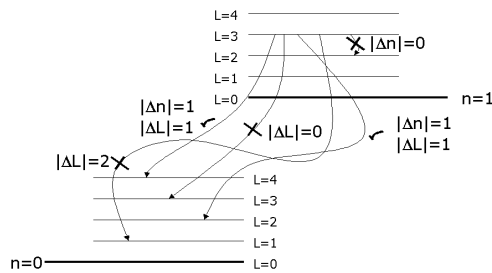
Resumiendo lo discutido arriba, en las moléculas hay tres grados de libertad casi-independientes: excitaciones electrónicas, excitaciones vibracionales de los núcleos y excitaciones rotacionales de los núcleos. La energía de un estado molecular tendrá una componente que proviene del estado electrónico, una componente del estado vibracional y una componente del estado rotacional

$$E_T = E_{elect} + E_{vib} + E_{rot}$$

Un ejemplo esquemático de los estado en una molécula se muestra en la figura siguiente. Las curvas gruesas representan dos estados electrónicos distintos, la energía electrónica en cada uno de ellos es la correspondiente al mínimo de la curva. Sobre esta energía electrónica hay vibraciones de distinta energía según el número cuántico  $n$  valga 1, 2, 3 .... Finalmente, sobre la energía electronica más vibracional se construyen rotaciones de distinta energía según el número cuántico  $L$  valga 0,1,2, ...



Cuando se le suministra energía a una molécula no se puede controlar a qué grado de libertad (vibracional, rotacional o electrónico) va a excitar. En principio se excitarán todos los modos combinados posibles. Si se restringe la energía para mantenerse dentro de un único estado electrónico



Los estados van caracterizados con  $n$  y  $L$  y las transiciones permitidas deben cumplir  $|\Delta n| = 1$ ,  $|\Delta L| = 1$  Dentro de un mismo estado vibracional no hay transiciones permitidas. Si consideramos conjuntamente vibraciones y rotaciones las energías serán:

$$E_{nL} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\nu + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L(L+1)}{r_0^2}$$

Para emisión

- $N \longrightarrow N - 1$
- $L \longrightarrow L \pm 1$

Para absorción

- $N \longrightarrow N + 1$
- $L \longrightarrow L \pm 1$

Veamos ahora cuál es el espectro que se espera obtener para la emisión de radiación por una muestra de moléculas diatómicas. En la emisión, una molécula pasa de  $n_i$  a  $n_f = n_i - 1$  y de  $L_i$  puede pasar a  $L_f = L_i \pm 1$

$$\Delta E_{emission} = \begin{cases} \hbar\nu + \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}(-L - 1) & L \longrightarrow L + 1 \\ \hbar\nu + \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}L & L \longrightarrow L - 1 \end{cases}$$

Se espera obtener 2 sucesiones de transiciones:

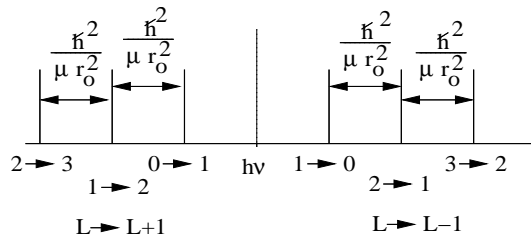
$$h\nu + \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}, h\nu + 2\frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}, \dots \quad \text{si} \quad L \longrightarrow L - 1$$

donde no aparece  $h\nu$  (vibracional puro,  $\Delta L = 0$  está prohibida)

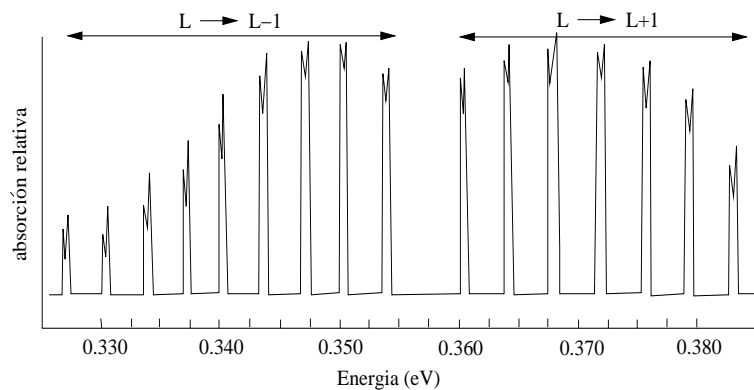
La otra sucesión es

$$h\nu - \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}, h\nu - 2\frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}, \dots \quad \text{si} \quad L \longrightarrow L + 1$$

y lo observado sería:



Por otra parte, se espera un esquema igual para absorción. Comparemos este esquema cualitativo con lo que se observa experimentalmente para el  $HCl$ , como ejemplo, se muestra el espectro de absorción.



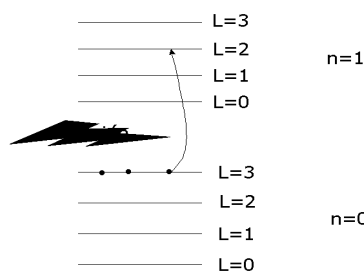
Comentemos las diferencias con el esquema anterior:

1. Transiciones no igualmente espaciadas: el potencial no es un oscilador armónico.
2. Alturas de los picos distintos unos de otros. Las alturas son proporcionales a las poblaciones del nivel particular de donde procede dicha transición.

Para las moléculas aceptamos la función de distribución de Boltzman

$$f(E) = g(E)e^{-\frac{E_{m,L}}{kT}}$$

La degeneración de los estados  $g(E)$  corresponde al movimiento rotacional:



$$f(E) = (2L + 1) \exp \left[ -\frac{\left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} L(L + 1)}{kT} \right]$$

El término  $(2L + 1)$  crece con  $L$ . La exponencial decrece rápidamente con  $L$ . El máximo ocurre cuando

$$\frac{\partial f}{\partial L} = 0$$

$$2L + 1 = \sqrt{\frac{4kT}{\hbar^2/\mu r_0^2}}$$

que para el  $HCl$  a  $T$  ambiente da  $L = 3$  de acuerdo con la figura.

- Hay 2 picos muy juntos debido a que el  $Cl$  natural se presenta en dos formas isotópicas  $^{35}Cl$  y  $^{37}Cl$ . La existencia de dos isótopos con las mismas propiedades químicas pero masas reducidas ligeramente diferentes da lugar a ligeramente distintas posiciones para los correspondientes picos en el espectro.

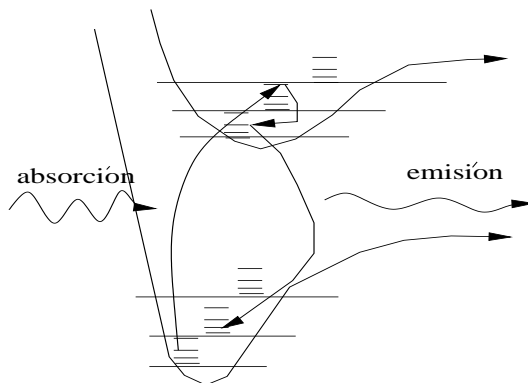
La espectrometría molecular permite identificar las moléculas por la radiación que emiten o absorben.

Algunas aplicaciones son los espectros de absorción de filtros atmosféricos y los espectros de absorción de partículas interestelares.

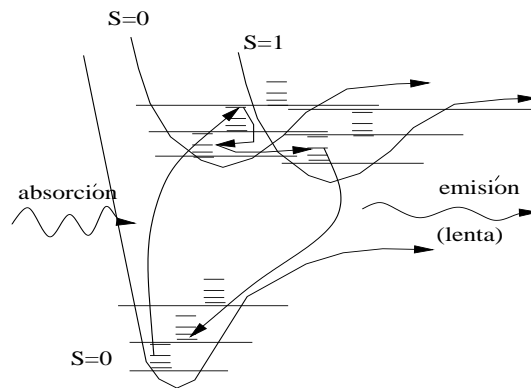
#### 1.4. Fosforescencia y fluorescencia.

Los procesos de desexcitación vibrónicos (que implican cambio de estado electrónico, vibracional y rotacional) dan lugar a los procesos de fluorescencia y fosforescencia. La diferencia fundamental entre estos procesos es el tiempo de vida: la fluorescencia cesa al cesar la irradiación, mientras que la fosforescencia continúa un tiempo después de cesar la irradiación.

En la fluorescencia las moléculas absorben fotones de la radiación incidente, típicamente en el rango visible, y se excitan a un estado permitido en un nivel electrónico excitado. Dentro de ese nivel electrónico las moléculas se desexcitan redistribuyendo la energía para finalmente desexcitarse al nivel electrónico fundamental emitiendo fotones de energía menor que los absorbidos. Todos estos procesos son rápidos, así que si cesan los fotones que absorben las moléculas cesan las desexcitaciones y, por tanto la emisión de radiación por las moléculas.



En la fosforescencia los procesos son parecidos pero hay un tercer estado electrónico implicado que tiene casi prohibido desexcitarse al estado electrónico fundamental. Así, las moléculas absorben fotones y pasan del estado electrónico fundamental a un estado en el estado electrónico excitado I aquí se produce una redistribución de la energía y eventualmente el paso por cruce de niveles a un estado en el estado electrónico II. Este estado no puede decaer rápidamente al estado electrónico fundamental y, por ello, tarda en emitir los fotones correspondientes a la desexcitación.



## 2. La materia condensada

Ya hemos visto cómo los quarks se unen para formar partículas subatómicas, los protones y neutrones para formar núcleos, éstos con electrones para formar átomos y átomos entre sí para formar moléculas. Nos falta el salto al mundo macroscópico estudiando el modo en el que las moléculas se unen entre sí para formar sólidos.

Hay sólidos con características muy diferentes y propiedades distintas. Todas ellas (p. e. textura, resistencia, dureza, resistividad, conductividad térmica y eléctrica, susceptibilidad magnética, etc) dependen básicamente del tipo de átomos o moléculas que lo forman y de la forma en que éstos se ordenan. La tarea de relacionar las propiedades de los materiales (físicas y químicas) con su estructura interna es lo que intenta la física de la materia condensada.

Hay dos tipos de sólidos:

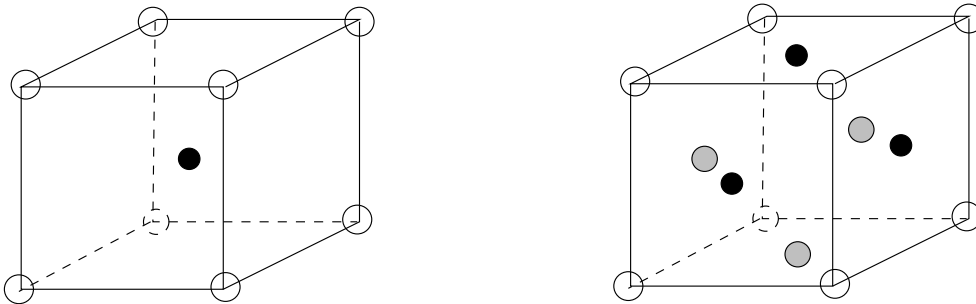
1. Cristalinos.
2. Amorfos.

Discutiremos sólo los cristalinos.

La interacción relevante para la materia condensada es la electrostática. La energía de enlace típica de una molécula o átomo en un sólido (denominada energía de cohesión) es del orden de los  $10 \text{ eV}$ .

## 2.1. Sólidos iónicos

Cuando estudiamos el enlace iónico molecular vimos que es un enlace de naturaleza puramente electrostática:  $\text{Cl}^- \text{Na}^+$ . Se espera que esos materiales puedan formar sólidos con facilidad ya que el ión de  $\text{Na}^+$  tenderá a atraer a muchos iones negativos de  $\text{Cl}^-$ . Los sólidos iónicos son cristalinos pues se disponen en una red regular. Como la interacción culombiana es esféricamente simétrica, las ligaduras iónicas basadas en ella son no direccionales. El tipo de red cristalina que es simétrica en todas direcciones es la red cúbica. Hay dos arreglos en este tipo de red: centrada en las caras y centrada en el cuerpo (vease la figura).



Ejemplo de red centrada en las caras es el  $\text{ClNa}$  y de red centrada en el cuerpo es el  $\text{ClCs}$ . Es importante notar que un ión dado de  $\text{Na}$  (o  $\text{Cs}$ ) no pertenece a ningún ión de  $\text{Cl}$  en particular, luego es erróneo considerar el sólido iónico como compuesto por moléculas.

### 2.1.1. Propiedades de los sólidos iónicos.

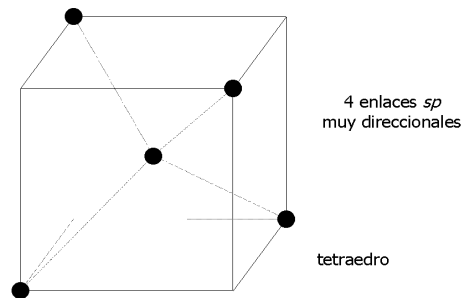
1. Cristales cúbicos, duros y estables.
2. Malos conductores eléctricos  $\rightarrow$  no hay electrones sueltos.
3. Temperaturas de vaporización altas: las energías de cohesión son del orden de  $10 \text{ eV}$ .  $kT \approx 1 \text{ eV} \rightarrow T \approx 12000 \text{ K}$ .
4. Transparentes a la luz visible. Para absorber un fotón éste debe tener la energía necesaria para promocionar un  $e^-$  a un nivel excitado. Como en

los sólidos iónicos los  $e^-$  completan capas, se necesita energía suficiente para cambiar de capa. Esa energía es usualmente mayor que la que corresponde a los fotones en el rango visible  $\rightarrow$  pasan de largo.

5. Absorben mucho en el infrarrojo  $\rightarrow$  vibraciones de los átomos dentro de la red.
6. Solubles en líquidos polares, como el agua. El momento dipolar eléctrico de la molécula ejerce fuerza sobre los iones cargados y rompe ligaduras  $\rightarrow$  disolución.

## 2.2. Sólidos covalentes.

Algunas sustancias como el carbono forman moléculas por medio del enlace covalente de sus 4 electrones de valencia ( $s^1p^3$ ). Tales enlaces son direccionales. El carbono sólido en forma de diamante es un ejemplo de sólido en el que las fuerzas interatómicas son covalentes.



Algunas de estas sustancias, como el diamante, el carburo de silicio, son particularmente duras. Los sólidos covalentes no presentan características similares entre sí y es difícil hacer generalizaciones como en el caso de los sólidos iónicos.

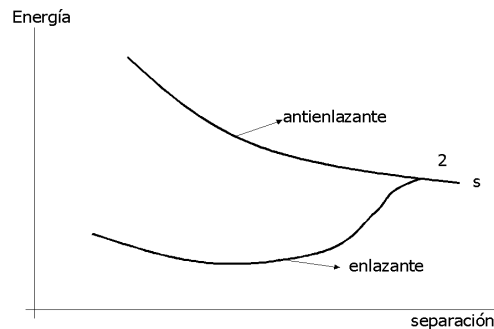
## 2.3. Sólidos metálicos.

Los  $e^-$  de valencia en los metales frecuentemente ocupan capas electrónicas parcialmente llenas. La estructura básica de los metales es “gas” de electrones aproximadamente libres que rodean a la red de iones positivos. El metal se mantiene unido por la atracción de cada ión con el gas de electrones. Las energías de cohesión son menores que en el caso iónico lo que implica que los sólidos metálicos están menos fuertemente ligados que los iónicos y

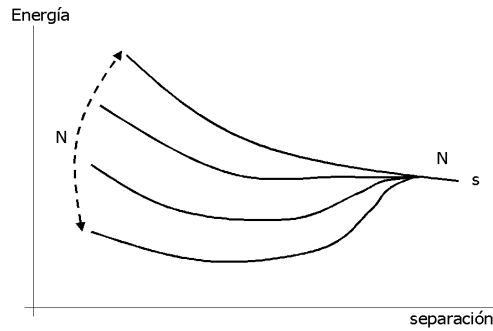
los covalentes. Los electrones libres les proporcionan excelente conductividad térmica y eléctrica. Absorben luz visible  $\rightarrow$  son usualmente opacos. Como la ligadura metálica depende fundamentalmente de los  $e^-$  y menos de los iones  $+$   $\rightarrow$  se pueden hacer aleaciones.

### 3. Teoría de bandas en los sólidos (Cualitativa)

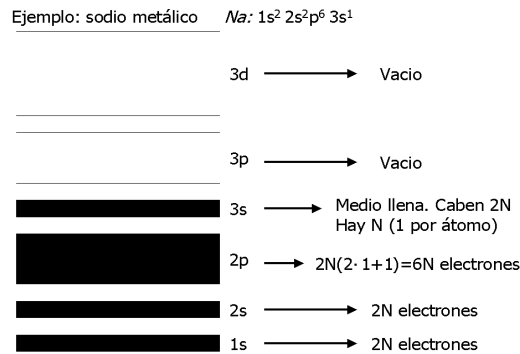
Como vimos en el caso del enlace covalente, cuando dos átomos iguales están muy separados y tienen, digamos, 1  $e^-$  en una capa  $s$  cada uno, la energía del sistema global de los 2 electrones está degenerada (en el caso del estado  $1s$  será la energía del estado fundamental del átomo de H:  $-13.6$  eV). A medida que acercamos los átomos comienzan a sentir la interacción. Ésta hace que ya no se pueda hablar de 2 átomos separados sino que haya que considerar el sistema formado por dos núcleos y dos electrones. En esa situación, se combinan los orbitales  $s$  de los dos átomos desdoblándose el nivel inicial doblemente degenerado en dos niveles (enlazante y antienlazante) para el sistema completo de electrones.



Cuando en vez de dos átomos tenemos  $N$  la situación se repite, pero en este caso el nivel original correspondiente a que los átomos constituyentes estén muy separados será  $N$  veces degenerado (tendremos un nivel de energía  $-13.6$  eV por cada átomo). Al acercar los átomos para formar el sólido ese nivel original se desdoblará en  $N$  niveles muy cercanos unos a otros.



Si  $N$  es muy grande (como es el caso de un sólido,  $\approx 10^{23}$ ) la separación entre niveles desdoblados se hace tan pequeña que unos niveles se solapan con otros formando un nivel ancho denominado *banda*. La banda formada tiene  $N$  niveles, y cada uno de estos puede dar cabida a  $2(2l + 1)$  electrones. De forma que en una banda pueden acomodarse, obedeciendo al principio de Pauli,  $2N(2l + 1)$  electrones. En la gráfica siguiente mostramos el esquema de bandas del  ${}_{11}\text{Na}$  metálico:



Ese sería el estado fundamental del  $\text{Na}$  metálico, naturalmente si añadimos energía al sistema algunos electrones  $3s$  pueden ocupar otros estados  $3s$  vacíos o, si la cantidad de energía suministrada es suficiente promocionase a la capa  $3p$  que estaba vacía por completo. Se denomina *nivel de Fermi* al último de los niveles ocupados. Todos los estados están llenos por debajo del nivel de Fermi y vacíos por encima de él. En la figura anterior el nivel de Fermi está en medio de la capa  $3s$ .

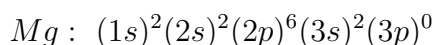
El llenado de las bandas determina el que un sólido sea buen o mal conductor. Las sustancias que, como el  $\text{Na}$  metálico, tienen bandas semillenas son muy buenos conductores. Por el contrario, los materiales en los que los electrones completan una banda y la siguiente vacía se encuentra alejada en energía son malos conductores y se comportan como aislantes. Se denomina

*brecha o gap de energía* a la separación entre 2 bandas consecutivas. A la última banda completa por debajo del nivel de Fermi se le llama *banda de valencia*, y a la banda inmediata superior *banda de conducción*.

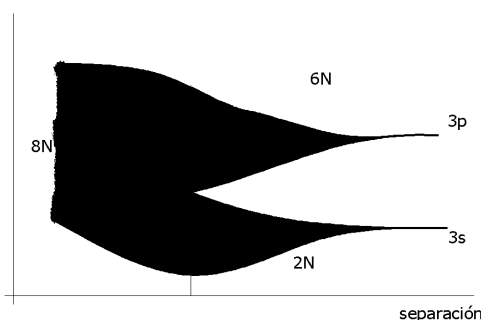
Cuando un material tiene la estructura de bandas de un aislante pero un gap pequeño entre bandas, la propia energía térmica puede hacer pasar electrones de la banda de valencia a la de conducción. En esa situación, un material con la estructura de bandas de un aislante puede pasar a ser conductor en función de las condiciones externas. Los materiales con esas características se denominan *semiconductores*.

A continuación vamos a estudiar algunos ejemplos de estructuras de bandas particulares para entender el comportamiento de algunos materiales.

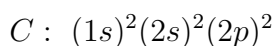
**Magnesio:** su configuración electrónica es



Tiene llena la capa 3s y, por tanto, se esperaría que fuera mal conductor. Sin embargo, es buen conductor. La teoría de bandas lo explica por el ensanchamiento que sufren las bandas al acercarse más y más los átomos. En el caso del *Mg* los átomos se acercan tanto que la banda 3s se solapa con la banda 3p, de forma que dan lugar a una banda combinada 3sp con capacidad para acoger a 8N electrones. Como sólo hay 2N disponibles, la banda está menos de medio llena y da lugar a una buena conducción.

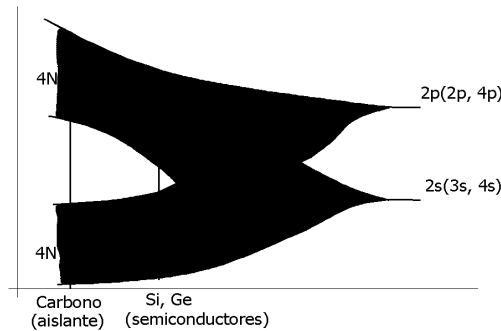


**Carbono:** su configuración electrónica es



En este caso se espera tener un buen conductor. Sin embargo no lo es. Al acercarse los átomos de carbono se producen 2 bandas, 2s y 2p, con

capacidad para  $2N$  y  $6N$  electrones respectivamente. Como a medida que los núcleos de  $C$  que forman la red cristalina se acercan más las bandas se ensanchan ocurre algo parecido al caso anterior, se forma una banda conjunta  $sp$ . Sin embargo, si aún se acercan más los núcleos entonces la banda  $2sp$  se divide en 2 con capacidad para  $4N$  electrones cada una. Como el carbono tiene  $4N$  electrones de valencia ( $2s$  y  $2p$ ), estos ocupan la banda de menor energía y la completan mientras que la otra permanece vacía. En consecuencia el  $C$  se comporta como un aislante. El  $Si$  y el  $Ge$  tienen una estructura de capas parecida al  $C$  pero su distancia internuclear al formar el sólido es mayor, con lo que tienen estructura de aislantes pero con un gap muy pequeño (ver la figura siguiente) por lo que son, en realidad, semiconductores.



Todo esto que ha sido expresado aquí cualitativamente se puede hacer (y se ha hecho) cuantitativo resolviendo el problema cuántico completo.

## 4. Superconductividad.

Al aplicar un campo eléctrico a un metal fluye corriente. En un metal normal, la densidad de corriente  $j$  (corriente por unidad de área  $\perp$ ) es proporcional al campo aplicado. A mayor campo, mayor corriente:

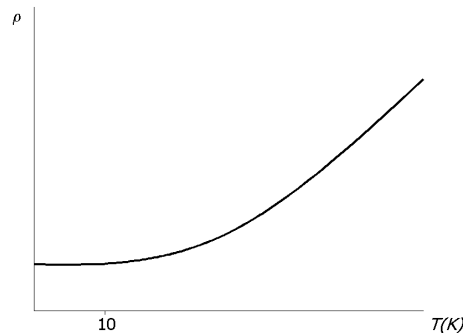
$$j = \sigma E$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica depende del material conductor y de la temperatura. Esto se puede entender simplemente pensando que un aumento de temperatura se traduce en que los núcleos que forman la red del sólido vibren con más amplitud y ello dificulta el movimiento de los electrones. A la inversa de la conductividad se le llama

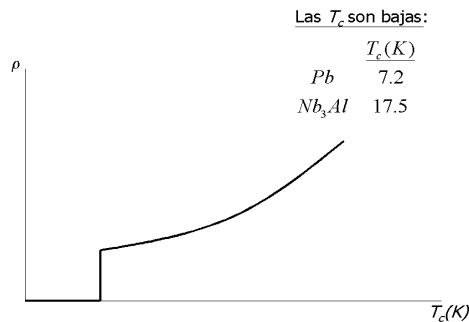
resistividad

$$\rho = \frac{1}{\sigma}.$$

A mayor temperatura la  $\sigma$  disminuye y la  $\rho$  aumenta. Y al contrario, al disminuir  $T$ , disminuye  $\rho$  hasta que para  $T$  muy bajas  $\rho$  se hace prácticamente constante. El comportamiento típico para la resistividad de un metal normal con la temperatura se muestra en la siguiente gráfica.



Sin embargo, hay algunos tipos de metales que no cumplen esa regla, sino que por debajo de una temperatura dada  $T_c$  (temperatura crítica), que depende de la sustancia, la resistividad cae abruptamente a cero. Por debajo de  $T_c$  esos materiales no presentan ninguna resistencia al paso de la corriente eléctrica. Esos materiales son conocidos como superconductores y pueden transmitir grandes cantidades de corriente sin pérdidas por calentamiento (efecto Joule).



En el formalismo de la mecánica cuántica hoy en día se entiende perfectamente la superconductividad. La teoría de la superconductividad se propuso a finales de los años 1950 por Bardeen, Cooper y Schreiffer y desde entonces se conoce con las primeras iniciales de estos científicos, teoría BCS. La teoría BCS es complicada matemáticamente para tratarla en este curso pero podemos discutir brevemente la idea básica. El origen de la superconductividad

es el acoplamiento de electrones por pares (pares de Cooper). La idea es la siguiente, cuando un electrón se mueve en el campo creado por una red de iones  $+$ , interactúa con la red y puede provocar excitaciones (vibraciones) en ésta. Esas vibraciones, denominadas *fonones*, pueden interactuar con otro electrón y transferirle energía de modo que el efecto neto es que 2 electrones de conducción, que pueden estar separados una distancia grande, se encuentran correlacionados por mediación de la red.

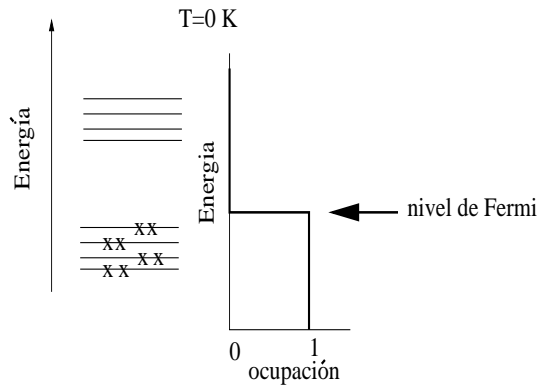
En un conductor normal, los electrones de valencia ocupan estados cercanos a la mitad de la banda e interactúan débilmente con la red, por ello se comportan casi como si fueran libres. Los metales con electrones en mitad de la banda de conducción son buenos conductores, porque éstos se mueven libremente. Un superconductor es distinto, los electrones interactúan tan fuertemente con la red que el resultado neto es que la red actúa como mero portador de información entre los pares de Cooper y es como si no hubiera interacción alguna.

La temperatura crítica la determina la energía de enlace de los 2  $e^-$  que forman el par de Cooper.  $T_c \approx 10\text{ K}$  corresponde a energía de enlace de  $\approx 10^{-3}\text{ eV}$ . A  $T \leq T_c$  los pares son estables y se mueven libremente por la red sin resistividad alguna.

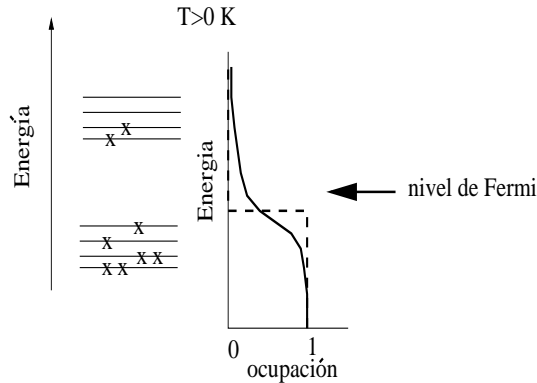
Algunas aplicaciones de la superconductividad podrán ser, si se pudiera conseguir que  $T_c \approx T_{\text{ambiente}}$ : los cables de alta tensión sin pérdidas, imanes superconductores para trenes y sistemas de aceleración, etc.

## 5. Semiconductores

Un semiconductor es un metal con un gap de energía  $\approx 1\text{ eV}$  entre la banda de valencia y la de conducción. A  $T = 0\text{ K}$  la banda de valencia está llena y la de conducción vacía. A  $T \neq 0\text{ K}$  la excitación térmica promociona algunos  $e^-$  de la banda de valencia a la de conducción. Esquemáticamente, la ocupación de las bandas en  $T = 0\text{ K}$  es



Para  $T > 0 K$  existe una pequeña probabilidad que algunos electrones salten de la banda de valencia a la banda de conducción.



En esta situación en la que  $T > 0$  pero el gap de energía es  $\approx 1 eV$ , unos pocos electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción. Para un semiconductor típico 1 electrón de un átomo de cada  $10^9$  átomos hace esto. Éste es un número pequeño pero no cero. Por ejemplo, para el caso de un aislante con gap  $\approx 5 eV$  la probabilidad de ocupación de un estado en la banda de conducción es 1 de cada  $10^{44}$ . Para una muestra macroscópica de  $10^{20}$  átomos en un cristal:

- conductor  $\rightarrow 10^{20}$  electrones de conducción
- aislante  $\rightarrow 10^{-22} \approx 0$  electrones de conducción
- semiconductor  $\rightarrow 10^{11}$  electrones de conducción.

Los electrones que han ido a la banda de conducción han dejado huecos en la banda de valencia. Cuando se aplica un campo eléctrico a un semiconductor, los electrones en la banda de conducción se mueven produciendo una corriente eléctrica. Al mismo tiempo los electrones en la banda de valencia tienden a moverse ocupando las vacantes que han dejado los electrones que han saltado a la banda de conducción (equivalentemente las vacantes se mueven en dirección opuesta a los electrones). Así que hay 2 mecanismos por los que se produce una corriente eléctrica. Aunque el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de vacantes en la banda de valencia, sus contribuciones a la corriente neta no son iguales ya que los electrones en la banda de conducción se mueven más rápidamente que las vacantes en la de valencia. Esto es lo que se llama un semiconductor *intrínseco*.

En resumen, en un semiconductor intrínseco:

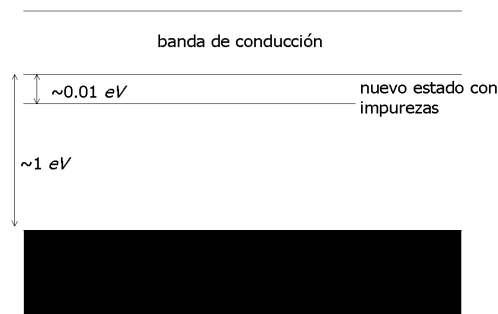
1. Tantos electrones como huecos en la banda de valencia.

2.  $E_F$  en el centro del gap.
3. Contribuyen a la corriente los electrones en la banda de conducción y los huecos en la de valencia.
4. Aproximadamente 1 átomo de cada  $10^9$  contribuye a la conducción con 1 electrón.

Los semiconductores intrínsecos son de poca utilidad práctica ya que la presencia de alguna impureza en proporciones de 1 a  $10^9$  puede estropear las propiedades del semiconductor. Se suelen introducir impurezas a propósito en proporciones de 1 a  $10^6$  y la contribución a la conductividad de las impurezas será mayor (dominará) que la debida a los electrones del semiconductor original. A estos semiconductores se les denomina semiconductores impuros o *dopados*. Hay 2 variedades:

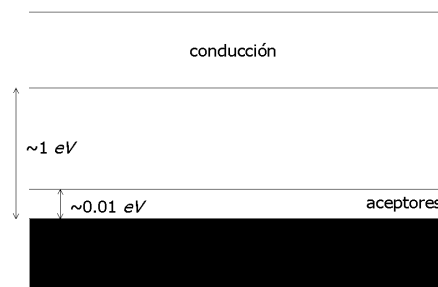
1. la impureza añade electrones en la banda de conducción: semiconductor tipo  $n$
2. la impureza añade huecos a la banda de valencia: semiconductor tipo  $p$ .

Si consideramos un material como el  $C$  que tiene 4 electrones de valencia en orbitales híbridos, en su forma sólida hay  $4N$  electrones que completan la banda de valencia, como comentamos anteriormente. Si un átomo de  $C$  se sustituye por un átomo que tenga 5 electrones de valencia ( $P, Sb, As, \dots$ ), 4 de esos electrones juegan el mismo papel que los del  $C$  y el electrón sobrante pasará al siguiente nivel permitido, que en el caso de que la estructura fuera sólo de  $C$ , sería la banda de conducción. Sin embargo, como el átomo dopante tiene niveles diferentes al  $C$  el siguiente nivel electrónico permitido está ligeramente más ligado que la banda de conducción.



La energía necesaria para que esos electrones pasen a la banda de conducción es pequeña ( $\approx 0,01 \text{ eV} - 0,05 \text{ eV}$ ) y la propia excitación térmica puede dar lugar a excitaciones electrónicas. Esos nuevos estados generados por la impureza se llaman estados *donantes*. Un semiconductor dopado con impurezas de este tipo se llama *semiconductor tipo n*, porque contribuye a la conductividad aportando cargas negativas.

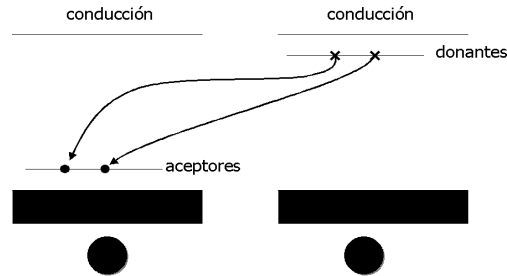
El otro caso corresponde a introducir impurezas con menos electrones que los de la sustancia semiconductor original. Por ejemplo, en el caso del *C* introducimos una sustancia con 3  $e^-$  de valencia. Estos cubren el lugar de 3 de los electrones del *C* pero queda un hueco en la banda de valencia y así se contribuye a la conductividad. Además, la sustancia dopante proporciona estados discretos un poco por encima de la banda de valencia ( $\approx 0,01 \text{ eV}$ ). A estos estados se les llama estados *aceptores* y a temperatura ambiente los electrones de la banda de valencia pueden pasar a estos estados aceptores dejando huecos en la banda de valencia, lo que contribuirá a aumentar la conductividad.



A este tipo de semiconductores dopados se les llama *semiconductores tipo p* ya que contribuyen a la conductividad aportando cargas positivas (huecos de electrones).

A  $T = 0 \text{ K}$  en un semiconductor tipo *n* el nivel de Fermi está entre los estados donantes y la banda de conducción; en un semiconductor tipo *p* está entre la banda de valencia y los estados aceptores. A medida que aumenta la temperatura el nivel de Fermi se mueve hacia el centro del gap comportándose ambos como un semiconductor intrínseco.

Una de las aplicaciones más importantes del semiconductor es el *diodo* mediante la unión de los dos tipos de semiconductores (*p* y *n*). Si se ponen en contacto un semiconductor tipo *p* y otro tipo *n*, algunos electrones viajarán del *n* al *p*

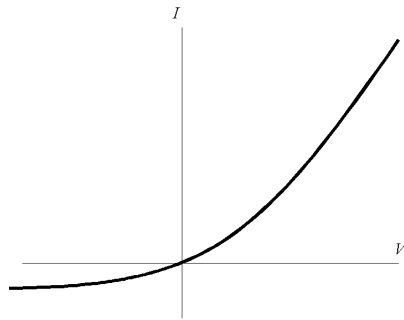


hasta que equilibran el nivel de Fermi en ambas partes de la unión. Los electrones en un semiconductor no pueden viajar mucho por él, así que, en la zona de la unión hay una carga negativa en el lado  $p$  y una carga positiva en el lado  $n$  de forma que hay un campo eléctrico neto. En la zona de la unión se producen movimientos de electrones en dos sentidos opuestos, lo que da una corriente neta nula. Los electrones en  $p$  pueden pasar por efecto térmico a la banda de conducción, allí sienten el campo eléctrico que los lleva a moverse hacia  $n$ . Los electrones en  $n$  ven los estados vacíos en la zona de valencia de  $p$  y se mueven para ocuparlos.

El resultado neto de estos movimientos de electrones es cero. ¿Que ocurre si se aplica una diferencia de potencial externo en la zona de la unión?

1. Se pone el potencial positivo en la zona  $p$ . El efecto de este potencial externo es facilitar el paso de electrones de la parte  $n$  a la  $p$ . La corriente de excitación térmica es aproximadamente igual pero el campo externo facilita el paso de electrones de  $n$  a  $p$   $\rightarrow$  aumenta la corriente de recombinación. Hay corriente neta de electrones de  $n$  a  $p$  (la corriente eléctrica va de  $p$  a  $n$ ).
2. Si se pone el potencial positivo en la zona  $n$ , su efecto es inhibir el paso de electrones de recombinación de  $n$  a  $p$  y no afecta a la excitación térmica de electrones  $\rightarrow$  hay una corriente neta de electrones de  $p$  a  $n$  (la corriente eléctrica va de  $n$  a  $p$ ).

Cuando se hacen cálculos cuantitativos de estos efectos se obtiene como resultado la gráfica siguiente que representa la corriente neta en una unión  $p$ - $n$  frente al voltaje aplicado:



que nos dice que la corriente aumenta muy rápidamente cuando se pone el voltaje positivo en la parte  $p$  y, sin embargo, es casi nulo si inverimos el voltaje. Así, la unión  $p-n$  se usa para rectificar corrientes variables.

