

# Estructura de la Materia 2

Clase 4 - Teoría

## Docentes

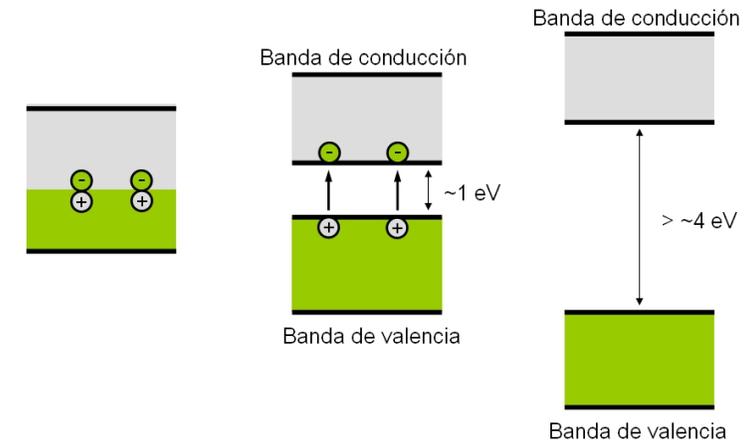
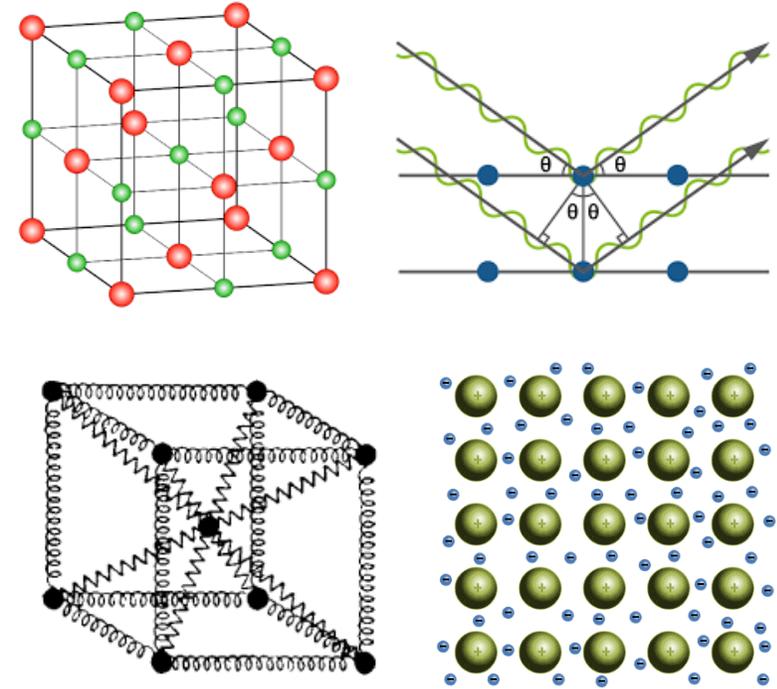
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

Departamento de Física, FCEN, UBA - 1er Cuatrimestre, 2020

Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c1>

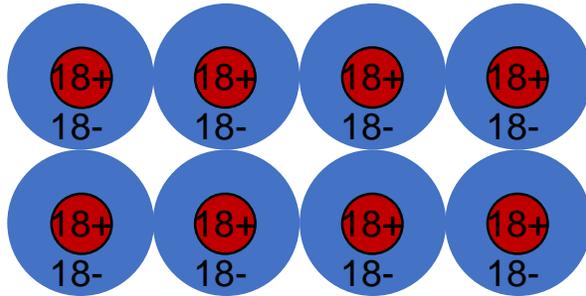
# Programa de la materia

- Red cristalina y red recíproca ✓
- Difracción de rayos X ✓
- Cohesión en sólidos 
- Vibraciones y fonones
- Electrones en sólidos
- Semiconductores

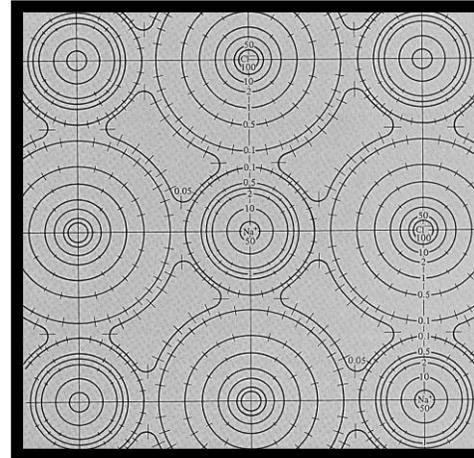


# Repaso

## Cristal molecular (Ej. Ar)

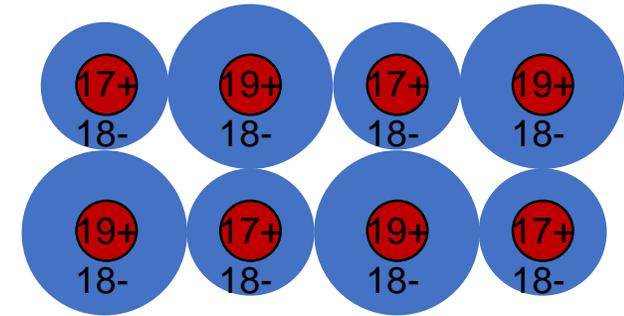


La densidad electrónica es esencialmente nula entre átomos.



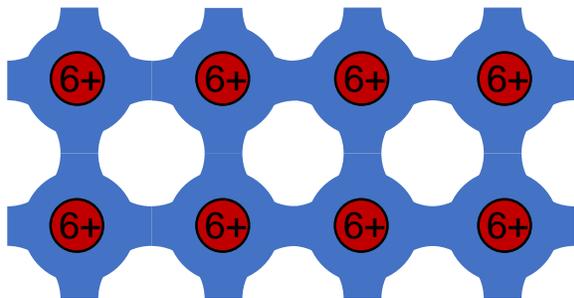
(Densidad electrónica, NaCl)

## Cristal iónico (Ej. KCl)

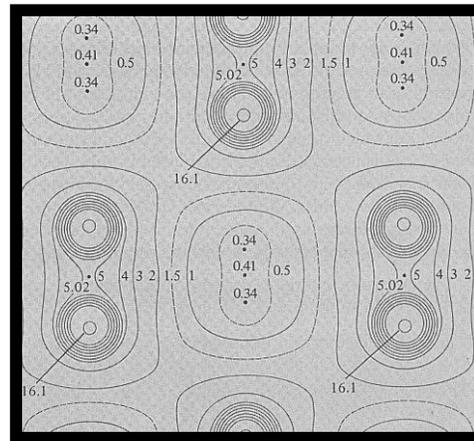


Compuesto de dos elementos diferentes.  $e^-$  de un átomo se ligan al átomo opuesto.

## Cristal covalente (Ej. Diamante)

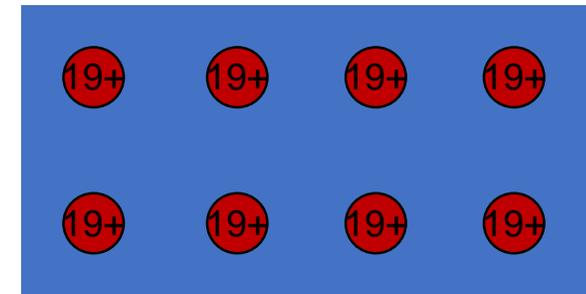


Los  $e^-$  se comparten entre núcleos a lo largo de direcciones preferenciales.



(Densidad electrónica, Diamante)

## Metal (Ej. K)



Los  $e^-$  se comportan como libres.

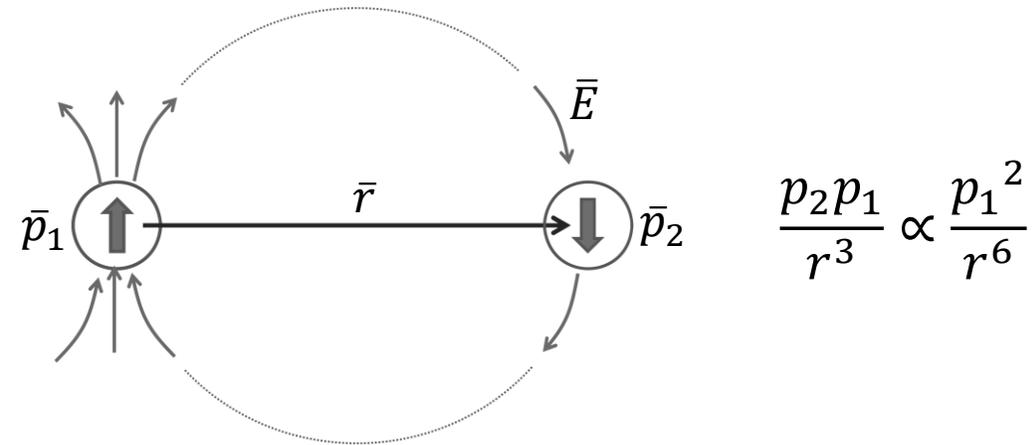
# Repaso

## Cristal molecular (aislante)

La atracción es débil (*fuerzas de van der Waals*)  $\propto 1/r^6$ . La estructura del átomo en el sólido no difiere notablemente de la del átomo aislado. Suelen acomodarse en la estructura FCC.

Atracción: El momento dipolar transitorio de un átomo polariza a átomos vecinos.

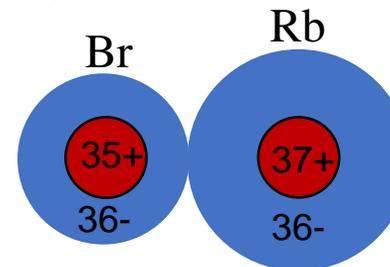
Repulsión: Surge del principio de exclusión de Pauli y de la alta energía requerida para que un  $e^-$  pase de un átomo a un nivel excitado del otro átomo.



## Cristal iónico (aislante)

Formados por un elemento metálico y uno no metálico. Suelen acomodarse en la estructura del NaCl y CsCl. Ocurre una transferencia electrónica de un elemento al otro, formando iones positivos y negativos que se atraen por fuerza coulombiana.

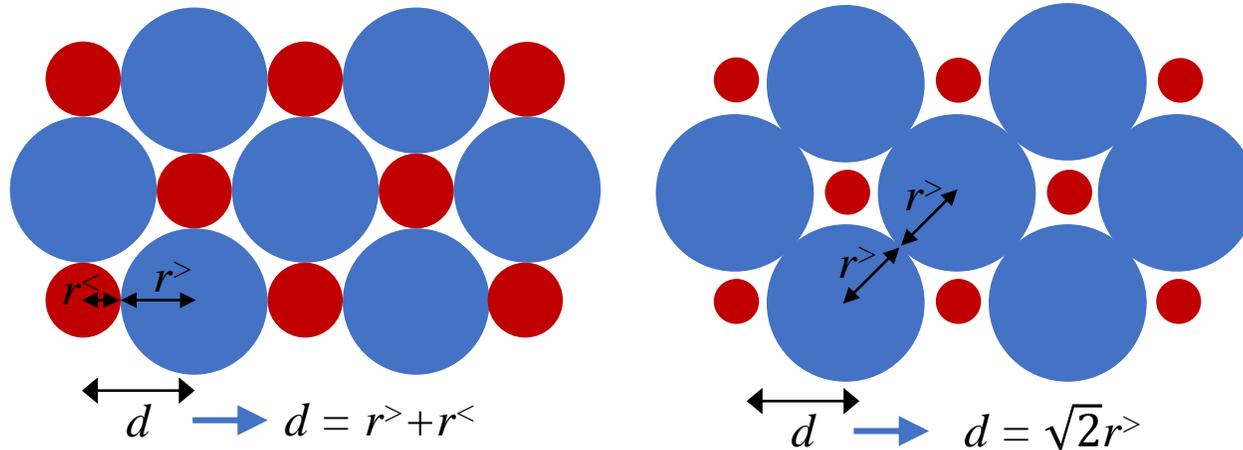
Ej. BrRb



$$\begin{aligned} & [\text{Energía de ionización del Rb}] \\ & - [\text{Afinidad electrónica del Br}] \\ & + [\text{Interacción coulombiana}] = \\ & - 3.5 \text{ eV} \end{aligned}$$

# Repaso

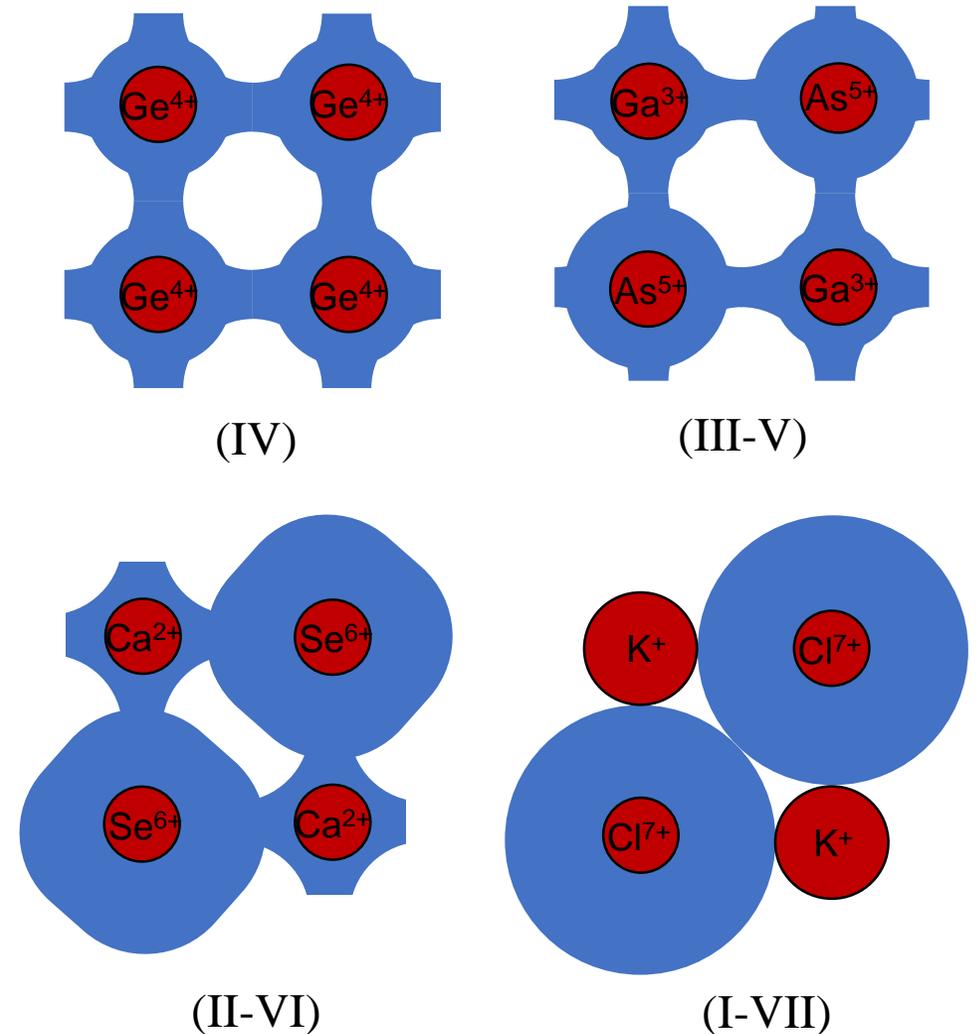
## Cristal iónico: Modelo de esferas rígidas



## Cristal covalente (aislante/semiconductor)

Los electrones se encuentran parcialmente deslocalizados y se comparten entre átomos. No hay una barrera de impenetrabilidad entre nubes electrónicas como en el cristal molecular en donde las capas electrónicas están llenas. Suelen acomodarse en la estructura de diamante (IV) o blenda de zinc (III-V).

## Transición de cristal covalente a iónico





# Cohesión en sólidos

## Energía de cohesión

Es la energía requerida para separar a un sólido en sus partes constitutivas.

Átomos, iones, moléculas.

Es la energía del estado fundamental del sólido, y determina si un sólido va a ser estable ( $< 0$ ) o no ( $> 0$ ).

## Cohesión en cristales moleculares

La estructura interna del átomo en el sólido molecular no difiere notablemente de la del átomo aislado.

Energía de interacción entre dos partículas separadas en  $r$ :

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

**Resultado empírico**  
 $A, B > 0$   
(se determinan empíricamente de mediciones en la fase gaseosa)

Distancia entre átomos  $\rightarrow$   $r^6$   
Interacción entre nubes electrónicas (fuerza repulsiva)  $\rightarrow$   $r^{12}$   
*Van der Waals* (fuerza atractiva)  $\rightarrow$   $r^6$

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \frac{A^2}{B} \left( \frac{B^2/A^2}{r^{12}} - \frac{B/A}{r^6} \right) \\ &= \frac{A^2}{B} \left( \frac{(B^{1/6}/A^{1/6})^{12}}{r^{12}} - \frac{(B^{1/6}/A^{1/6})^6}{r^6} \right) \\ &= 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \begin{cases} \sigma = (B/A)^{1/6} \\ \epsilon = A^2/4B \end{cases}\end{aligned}$$

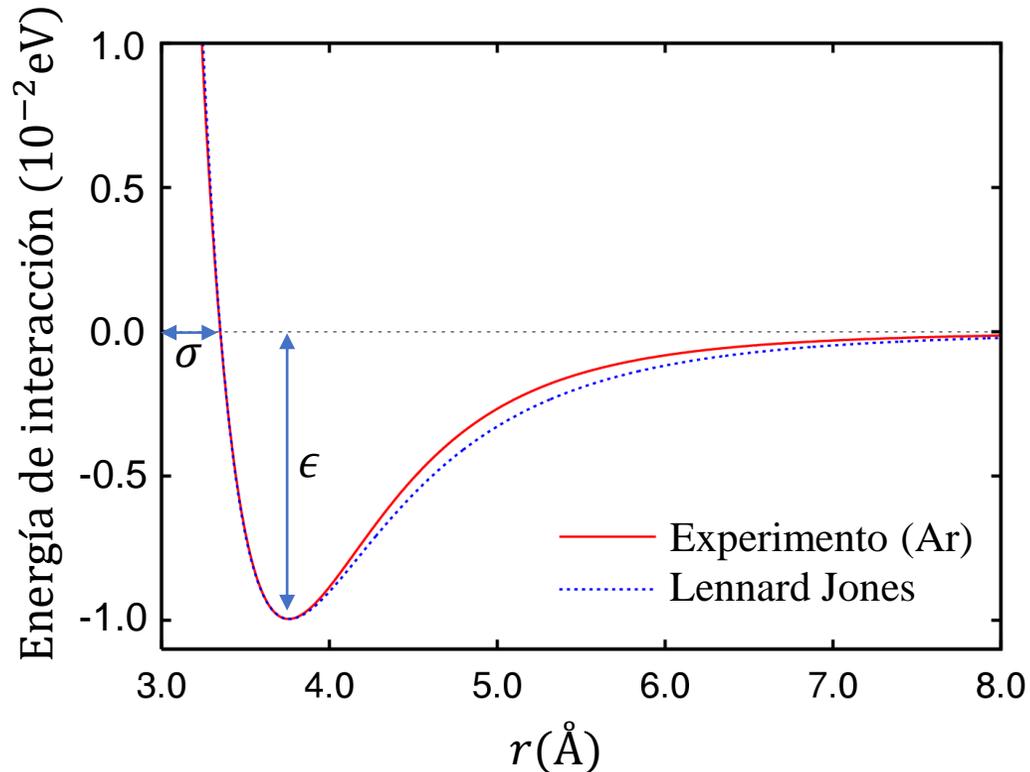
# Cohesión en sólidos: Cristal molecular

## Cohesión en cristales moleculares

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \text{ Potencial de Lennard-Jones}$$

$\epsilon$ : Magnitud de la atracción

$\sigma$ : Radio del núcleo repulsivo



## Parámetros para gases nobles

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ (eV)	0.0031	0.0010	0.014	0.0020
$\sigma$ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

## Energía por partícula (sólido)

Tratamos a los átomos como partículas fijas en las posiciones de la RB con energía cinética nula.

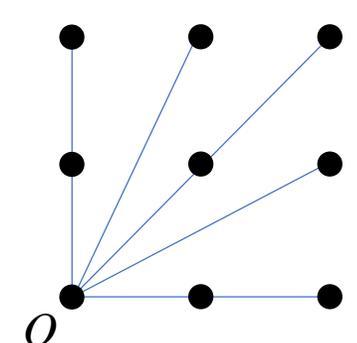
Interacción del átomo en el origen con todos los demás en la RB.

$$\rightarrow \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi(\vec{R})$$

Energía total:  $U = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi(\vec{R})$

*N* = N° de átomos

Energía por partícula:  $u = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi(\vec{R})$



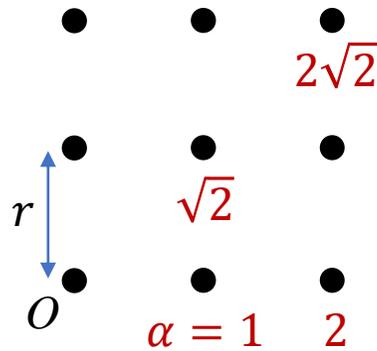
# Cohesión en sólidos: Cristal molecular

## Cohesión en cristales moleculares: Energía por partícula

$$\begin{cases} \phi(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & \text{Potencial de Lennard-Jones} \\ u = \frac{1}{2} \sum_{\bar{R} \neq 0} \phi(\bar{R}) & \text{Energía por partícula} \end{cases}$$

$|\bar{R}| = \alpha(\bar{R})r$

$\uparrow$  N° adimensional  
 $\downarrow$  Distancia a 1<sup>eros</sup> vecinos



$$\rightarrow u = \frac{1}{2} \sum_{\bar{R} \neq 0} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{\alpha(\bar{R})r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\alpha(\bar{R})r}\right)^6 \right]$$

$$\begin{aligned} u &= 2\epsilon \left[ \sum_{\bar{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\bar{R})^{12}} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \sum_{\bar{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\bar{R})^6} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \\ &= 2\epsilon \left[ A_{12} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]; \quad A_n = \sum_{\bar{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\bar{R})^n} \end{aligned}$$

$A_n$  depende solo de la geometría de la RB (y de  $n$ )

$n \rightarrow \infty, A_n \rightarrow$  N° de primeros vecinos

A medida que  $n$  disminuye, vecinos de órdenes mayores empiezan a contribuir y  $A_n$  aumenta.

- SC:  $A_{12} = 6.20, A_6 = 8.40$
- BCC:  $A_{12} = 9.11, A_6 = 12.25$
- FCC:  $A_{12} = 12.13, A_6 = 14.45$

# Cohesión en sólidos: Cristal molecular

## Cohesión en cristales moleculares: Separación de equilibrio

$$u = 2\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \longrightarrow \frac{du}{dr} = 0 \longrightarrow -\frac{12}{r} A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} + \frac{6}{r} A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 = 0$$

$$\longrightarrow A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 = 2 A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \longrightarrow A_6 \left( \frac{r}{\sigma} \right)^6 = 2 A_{12} \longrightarrow r_0 = \left( \frac{2 A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma = 1.09\sigma$$

↓  
FCC

## Energía de cohesión de equilibrio por partícula

$$u_0 = 2\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{A_6}{2 A_{12}} \right)^2 - A_6 \left( \frac{A_6}{2 A_{12}} \right) \right]$$

$$= 2\epsilon \left[ \frac{A_6^2}{4 A_{12}} - \frac{A_6^2}{2 A_{12}} \right] = -\frac{\epsilon}{2} \left( \frac{A_6^2}{A_{12}} \right) \downarrow = -8.6\epsilon$$

↓  
FCC

## Parámetros para sólidos de gases nobles

	Ne	Ar	Kr	Xe
$r_0(\text{Å})$				
Exp.	3.13	3.75	3.99	4.33
Teo.	2.99	3.71	3.98	4.34
$u_0(\text{eV})$				
Exp.	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
Teo.	-0.027	-0.089	-0.12	-0.17

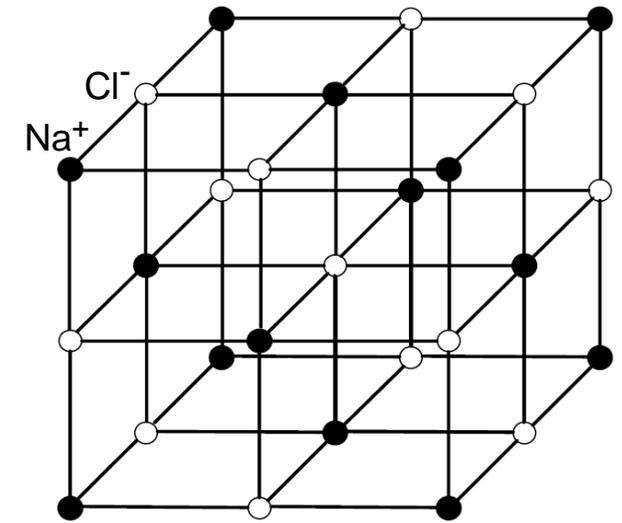
# Cohesión en sólidos: Cristal iónico

## Cohesión en cristales iónicos

El cristal iónico está formado por iones positivos y negativos. La estructura interna de los iones no difiere notablemente de la del ion aislado. Se desprecian las fuerzas de *Wan der Waals*.

## Energías de ionización

Li	Be	Energía para remover 1e <sup>-</sup> (eV)										B	C	N	O	F	Ne
5.39	9.32											8.30	11.26	14.54	13.61	17.42	21.56
81.01	27.53											33.45	35.64	44.14	48.76	52.40	62.63
Na	Mg	Energía para remover 2e <sup>-</sup> (eV)										Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.14	7.64											5.98	8.15	10.55	10.36	13.01	15.76
52.43	22.67											24.80	24.49	30.20	34.0	36.81	43.38
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.34	6.11	6.56	6.83	6.74	6.76	7.43	7.90	7.86	7.63	7.72	9.39	6.00	7.88	9.81	9.75	11.84	14.00
36.15	17.98	19.45	20.46	21.39	23.25	23.07	24.08	24.91	25.78	27.93	27.35	26.51	23.81	30.0	31.2	33.4	38.56
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
4.18	5.69	6.5	6.95	6.77	7.18	7.28	7.36	7.46	8.33	7.57	8.99	5.78	7.34	8.64	9.01	10.45	12.13
31.7	16.72	18.9	20.98	21.22	23.25	22.54	24.12	25.53	27.75	29.05	25.89	24.64	21.97	25.1	27.6	29.54	33.3
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
3.89	5.21	5.61	7.	7.88	7.98	7.87	8.7	9.	8.96	9.22	10.43	6.11	7.41	7.29	8.43		10.74
29.0	15.21	17.04	22.	24.1	25.7	24.5	26.		27.52	29.7	29.18	26.53	22.44	23.97			



Cloruro de sodio

# Cohesión en sólidos: Cristal iónico

## Cohesión en cristales iónicos

El cristal iónico está formado por iones positivos y negativos. La estructura interna de los iones no difiere notablemente de la del ion aislado. Se desprecian las fuerzas de *Wan der Waals*.

### Interacción coulombiana del ion del origen con los demás de la red

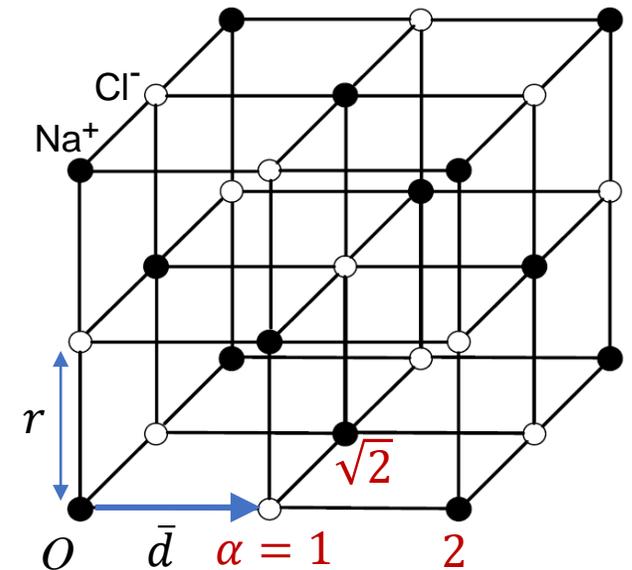
$$\rightarrow -\frac{e^2}{r} \left[ \frac{1}{\alpha(\bar{d})} + \sum_{\bar{R} \neq 0} \left( \frac{1}{\alpha(\bar{R} + \bar{d})} - \frac{1}{\alpha(\bar{R})} \right) \right]$$

N° de iones

$$U_{Coulomb} = -\frac{N e^2}{2 r} \left[ \frac{1}{\alpha(\bar{d})} + \sum_{\bar{R} \neq 0} \left( \frac{1}{\alpha(\bar{R} + \bar{d})} - \frac{1}{\alpha(\bar{R})} \right) \right]$$

(por par de iones)

$$u_{Coulomb} = -\frac{e^2}{r} \left[ \frac{1}{\alpha(\bar{d})} + \sum_{\bar{R} \neq 0} \left( \frac{1}{\alpha(\bar{R} + \bar{d})} - \frac{1}{\alpha(\bar{R})} \right) \right]$$



$$|\bar{R}| = \alpha(\bar{R})r$$

$$|\bar{R} + \bar{d}| = \alpha(\bar{R} + \bar{d})r$$

# Cohesión en sólidos: Cristal iónico

## Cohesión en cristales iónicos

Energía coulombiana por par de iones:

$$u_{Coulomb} = -\frac{e^2}{r} \underbrace{\left[ \frac{1}{\alpha(\bar{d})} + \sum_{\bar{R} \neq 0} \left( \frac{1}{\alpha(\bar{R} + \bar{d})} - \frac{1}{\alpha(\bar{R})} \right) \right]}_{\text{Constante de Madelung: } \alpha}$$

Constante de Madelung:  $\alpha$

$\alpha$  depende sólo de la estructura de la red.

- CsCl:  $\alpha = 1.763$
- NaCl:  $\alpha = 1.748$
- Blenda de zinc:  $\alpha = 1.638$

## Energía total por par de iones y distancia de equilibrio

$$u = u_{Coulomb} + u_{nucleo} = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{C}{r^m}$$

$$\frac{du}{dr} = 0 \rightarrow \frac{\alpha e^2}{r^2} - m \frac{C}{r^{m+1}} = 0 \rightarrow r_0^{m-1} = \frac{mC}{e^2 \alpha}$$

**Problema:** No contamos con una determinación independiente de  $C$  como en los cristales moleculares.

# Cohesión en sólidos: Cristal iónico

Cohesión en cristales iónicos: energía de cohesión (por par de iones)

Interacción coulombiana

$$r_0^{m-1} = \frac{mC}{e^2\alpha} \rightarrow C = \frac{e^2\alpha r_0^{m-1}}{m} \rightarrow u_0 = -\frac{\alpha e^2}{r_0} + \frac{C}{r_0^m} = -\frac{\alpha e^2}{r_0} + \frac{e^2\alpha}{mr_0} = -\frac{\alpha e^2}{r_0} \frac{m-1}{m}$$

Podemos usar el valor experimental de  $r_0$ , pero necesitamos una determinación independiente de  $m$ .

Módulo de compresibilidad

Parámetros para algunos haluros alcalinos

$$\left\{ \begin{array}{l} B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ P = -\frac{dU}{dV} \end{array} \right. \rightarrow B = V \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)$$

NaCl  
Guía 2, P. 6

$$B_0 = \frac{m-1}{18} \frac{\alpha e^2}{r_0^4}$$

$$m = \frac{18r_0^4 B_0}{\alpha e^2} + 1$$

Compuesto	r (Å)	$u_0^{exp}$ (eV)	$u_0^{teo}$ (eV)	m
NaF	2.31	-9.29	-9.36	6.90
NaCl	2.82	-7.93	-7.80	7.77
NaBr	2.99	-7.55	-7.36	8.09
NaI	3.24	-7.05	-6.80	8.46
KF	2.67	-8.24	-8.24	7.92
KCl	3.15	-7.18	-7.05	8.69
KBr	3.30	-6.87	-6.74	8.85
KI	3.53	-6.49	-6.37	9.13

# Cohesión en sólidos: Cristal covalente y metal

## Cohesión en cristales covalentes y metales

En cristales covalentes y metales, la configuración electrónica de los átomos/iones se ve fuertemente modificada respecto de los átomos/iones aislados, y no puede hacerse una aproximación clásica.

Debe calcularse cómo se modifican los niveles electrónicos. Las capas electrónicas externas se encuentran parcialmente llenas, permitiendo a los  $e^-$  acomodarse con más flexibilidad al formar el sólido.

## Energía de cohesión y temperatura de fusión

Energía de cohesión/átomo (eV)																	
Li 158. 1.63 37.7	Be 320. 3.32 76.5											B 561 5.81 134	C 711. 7.37 170.	N 474. 4.92 113.4	O 251. 2.60 60.03	F 81.0 0.84 19.37	Ne 1.92 0.020 0.46
Na 107. 1.113 25.67	Mg 145. 1.51 34.7											Al 327. 3.39 78.1	Si 446. 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135. 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178. 1.84 42.5	Sc 376. 3.90 89.9	Ti 468. 4.85 111.8	V 512. 5.31 122.4	Cr 395. 4.10 94.5	Mn 282. 2.92 67.4	Fe 413. 4.28 98.7	Co 424. 4.39 101.3	Ni 428. 4.44 102.4	Cu 336. 3.49 80.4	Zn 130. 1.35 31.04	Ga 271. 2.81 64.8	Ge 372. 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237. 2.46 56.7	Br 118. 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166. 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.57 174.5	Mo 658. 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554. 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112. 1.16 26.73	In 243. 2.52 58.1	Sn 303. 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211. 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782. 8.10 186.9	W 859. 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788. 8.17 188.4	Ir 670. 6.94 160.1	Pt 564. 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At	Rn 19.5 0.202 4.66

Temperatura de fusión (K)																	
Li 453.7	Be 1562											B 2365	C	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56
Na 371.0	Mg 922											Al 933.5	Si 1687	P w 317 r 863	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn

# Resumen

- Energía de cohesión
- Cohesión en cristales moleculares (atracción débil)
- Cohesión en cristales iónicos (atracción fuerte)
- Distancia y energía de equilibrio, módulo de compresibilidad
- Cohesión en cristales covalentes y metales (cualitativo)

