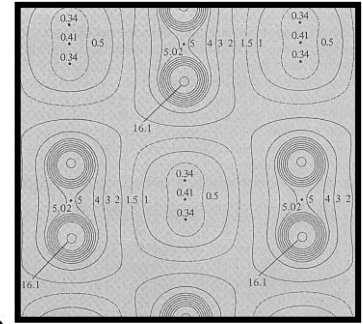
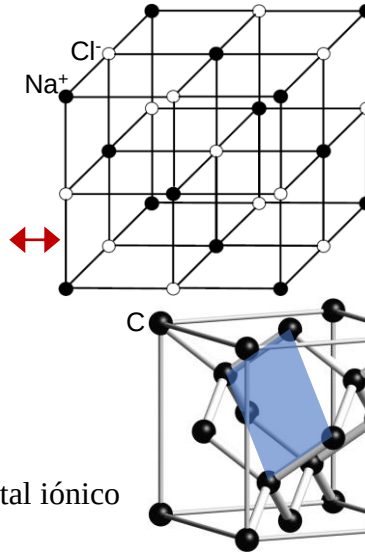
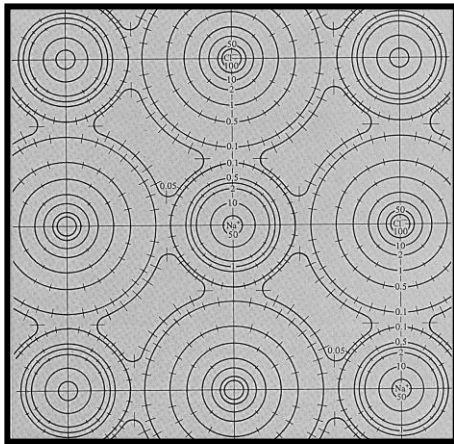


Clasificación de los sólidos y energía de cohesión

Evidencia experimental por rayos X de la distribución electrónica en sólidos



Los números indican densidad electrónica en $e/\text{\AA}^3$.

Cristal iónico

Cristal covalente

Clasificación de los sólidos: Cristal molecular (aislante), iónico (aislante), covalente (aislante/semiconductor), y metal (conductor)

Energía de cohesión

Es la energía requerida para separar a un sólido en sus partes constitutivas (átomos, iones, moléculas).

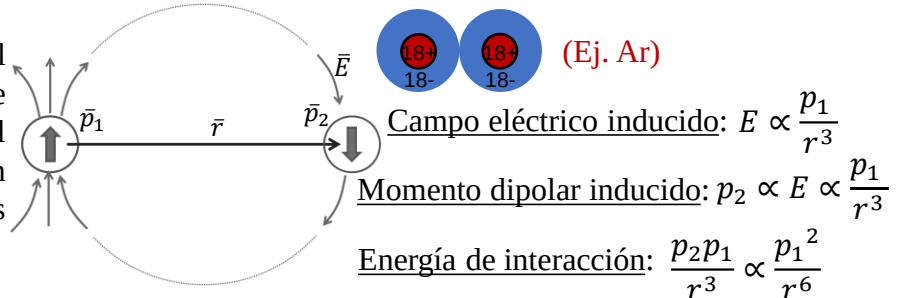
Es la energía del estado fundamental del sólido, y determina si un sólido va a ser estable (< 0) o no (> 0).

Cristales moleculares

La atracción es débil (*fuerzas de van der Waals*) porque ocurre entre átomos neutros. La estructura del átomo en el sólido no difiere notablemente del átomo aislado. La densidad electrónica es esencialmente nula entre átomos. Suelen acomodarse en la estructura FCC.

Ejemplos por excelencia son Ne, Ar, Kr, Xe (gases nobles). Tienen un punto de fusión bajo. Otros ejemplos son O_2 y N_2 (cada entidad en el cristal es una molécula unida covalentemente).

¿Cómo ocurre la atracción? El momento dipolar de un átomo de gas noble es nulo promediado en el tiempo. Sin embargo, se producen momentos instantáneos transitorios que polarizan átomos vecinos.



Repulsión: La impenetrabilidad entre átomos 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.

Cohesión

Energía de interacción entre dos partículas separadas en r :

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

Distancia entre átomos

Interacción entre nubes electrónicas (fuerza repulsiva)

Wan der Waals (fuerza atractiva)

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

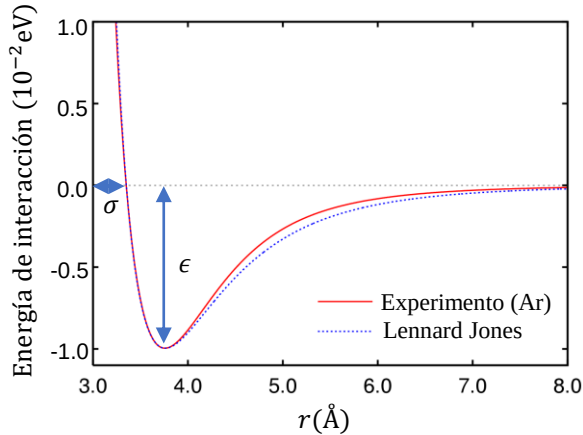
$$\begin{aligned} \phi(r) &= \frac{A^2}{B} \left(\frac{B^2/A^2}{r^{12}} - \frac{B/A}{r^6} \right) \\ &= \frac{A^2}{B} \left(\frac{(B^{1/6}/A^{1/6})^{12}}{r^{12}} - \frac{(B^{1/6}/A^{1/6})^6}{r^6} \right) \\ &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]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

Cohesión en sólidos: Cristal molecular

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

ϵ : Magnitud de la atracción

σ : Radio del núcleo repulsivo



Parámetros para gases nobles

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ (eV)	0.0031	0.0010	0.014	0.0020
σ (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 red con energía cinética nula.

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

$$\text{Energía total: } U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(\vec{R})$$

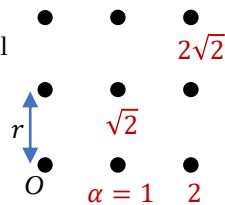
$\sum_{\vec{R} \neq 0} \phi(\vec{R})$

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

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

α : N° adimensional

$|\vec{R}| = \alpha(\vec{R})r$
Distancia a 1^{eros} vecinos



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

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

$$= 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]; A_n = \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n}$$

A_n depende solo de la geometría de la red (y de n)
 $n \rightarrow \infty, A_n \rightarrow \text{N}^\circ$ 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: $A_{12} = 12.13, A_6 = 14.45$

Separación de equilibrio

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

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

Energía de cohesión de equilibrio por partícula

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

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

Parámetros para sólidos de gases nobles

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

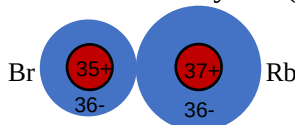
Cohesión en sólidos: Cristal iónico

Cristales iónicos

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. La estructura interna de los iones no difiere notablemente de la del ion aislado. Se desprecian las fuerzas de *Van der Waals*. La atracción es más fuerte que en el cristal molecular.

Ejemplo

Cuando se forma un cristal de RbBr, cada átomo de Br “toma” un e^- de un átomo vecino de Rb, produciendo iones Rb^+ y Br^- (formando ambos capas electrónicas cerradas).

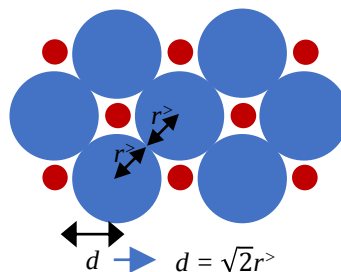
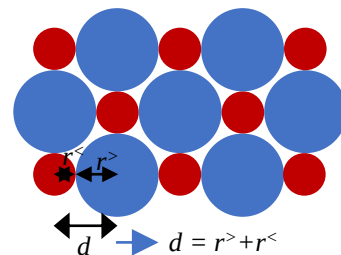


- Afinidad electrónica del Br: 3.5 eV
- Energía de ionización del Rb: 4.2 eV
- Atracción Coulomb: $-e^2/3.4\text{\AA} = -4.2\text{ eV}$
- $4.2\text{ eV} - 3.5\text{ eV} - 4.2\text{ eV} = -3.5\text{ eV}$
(Energía al formar el par)

Cristales iónicos (I-VII; II-VI)

Modelo de esferas rígidas (cristales I-VII)

	Li ⁺ (0.60)	Na ⁺ (0.95)	K ⁺ (1.33)	Rb ⁺ (1.48)	Cs ⁺ (1.69)
<u>F⁻ (1.36)</u>					
<i>d</i> (exp.)	2.01	2.31	2.67	2.82	3.00
<i>r⁺ + r⁻</i>	1.96	2.31	2.69	2.84	3.05
<u>Cl⁻ (1.81)</u>					
<i>d</i> (exp.)	2.57	2.82	3.15	3.29	3.57
<i>r⁺ + r⁻</i>	2.41 [2.56]	2.76	3.14	3.29	3.50
<u>Br⁻ (1.95)</u>					
<i>d</i> (exp.)	2.75	2.99	3.30	3.43	3.71
<i>r⁺ + r⁻</i>	2.55 [2.76]	2.90	3.28	3.43	3.64
<u>I⁻ (2.16)</u>					
<i>d</i> (exp.)	3.00	3.24	3.53	3.67	3.95
<i>r⁺ + r⁻</i>	2.76 [3.05]	3.11	3.49	3.64	3.85



Los números se encuentran en Å. Entre () se especifican los radios iónicos propuestos. Entre [] se especifica el valor de $\sqrt{2}r^+$.

Cohesión en cristales iónicos: Energías de ionización

Li		Be		Energía para remover 1e ⁻ (eV)										B	C	N	O	F	Ne
5.39 81.01		9.32 27.53		↔										8.30 33.45	11.26 35.64	14.54 44.14	13.61 48.76	17.42 52.40	21.56 62.63
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.14 52.43		7.64 22.67												5.98 24.80	8.15 24.49	10.55 30.20	10.36 34.0	13.01 36.81	15.76 43.38
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
4.34 36.15		6.11 19.98	6.56 19.45	6.83 20.46	6.74 21.39	6.76 23.25	7.43 23.07	7.90 24.08	7.86 24.91	7.63 25.78	7.72 27.93	9.39 27.35	6.00 26.51	7.88 23.81	9.81 30.0	9.75 31.2	11.84 33.4	14.00 38.56	
Rb		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
4.18 31.7		5.69 16.72	6.5 18.9	6.95 20.98	6.77 21.22	7.18 23.25	7.28 22.54	7.36 24.12	7.46 25.53	8.33 27.75	7.57 29.05	8.99 25.89	5.78 24.64	7.34 21.97	8.64 25.1	9.01 27.6	10.45 29.54	12.13 33.3	
Cs		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
3.89 29.0		5.21 15.21	5.61 17.04	7 22	7.88 24.1	7.98 25.7	7.87 24.5	8.7 26	9 27.52	8.96 29.7	9.22 29.18	10.43 26.53	6.11 22.44	7.41 23.97	7.29	8.43		10.74	

Cohesión en sólidos: Cristal iónico y covalente

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

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

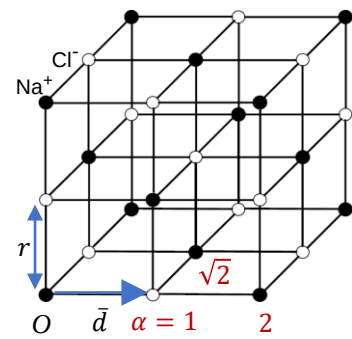
Nº de iones

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

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

(por par de iones)

Constante de Madelung: α



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

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

Energía total por par de iones y distancia de equilibrio

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

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

α depende sólo de la estructura de la red.

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

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

Interacción coulombiana

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

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

Módulo de compresibilidad

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

NaCl

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

Guía 2, P. 6

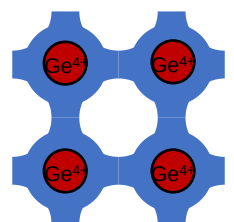
$$\rightarrow m = \frac{18 r_0^4 B_0}{\alpha e^2} + 1$$

Parámetros para algunos haluros alcalinos

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

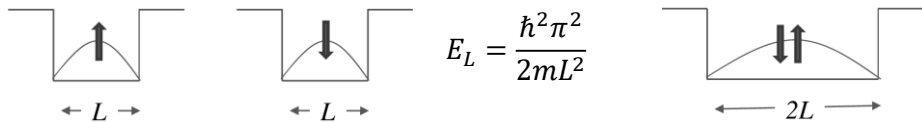
Cristales covalentes (semiconductor/aislante)

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

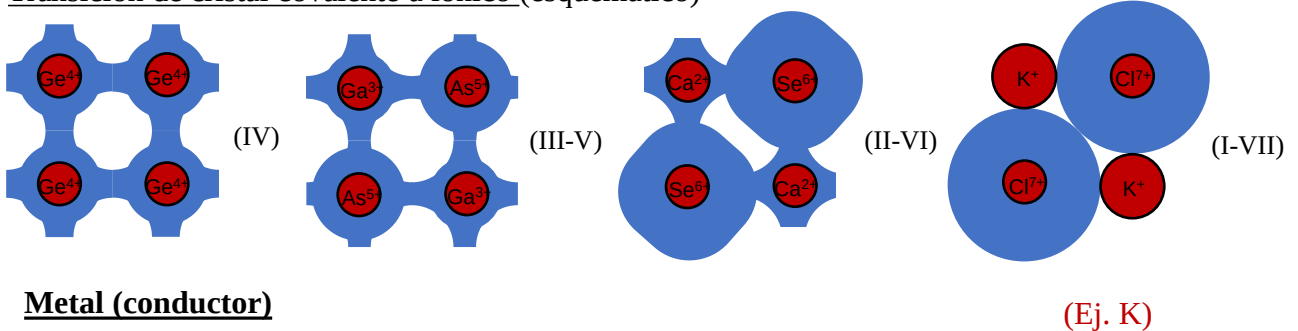


Clasificación de los sólidos: Cristal covalente y metal

Cualitativamente: e^- en una caja. Su energía baja si la caja es de mayor tamaño.

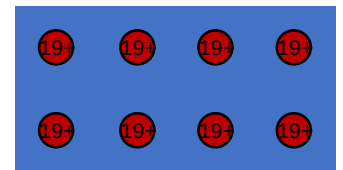

$$E_L = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$
$$E_{2L} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2}$$

Transición de cristal covalente a iónico (esquemático)

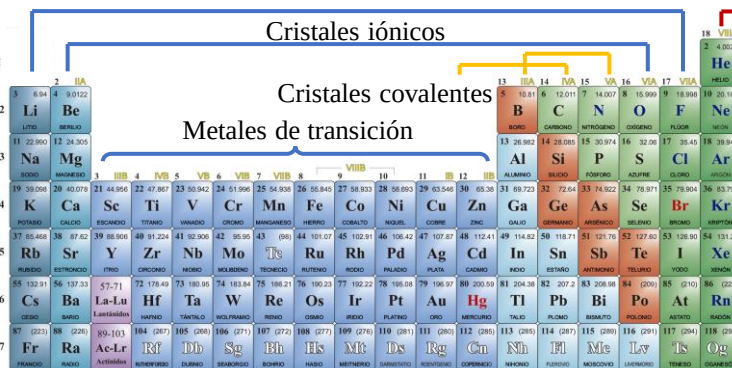


Metal (conductor)

Los metales se caracterizan por su elevada conductividad eléctrica. Los e^- se encuentran totalmente deslocalizados y se comportan como libres. Los metales alcalinos de la columna I son los que se describen adecuadamente por el modelo de Sommerfeld de electrones libres, en consistencia con la presente clasificación.



Para otros metales, como los nobles (Ag, Au, Cu), se requiere de un estudio más profundo del comportamiento electrónico, como veremos más adelante.



Crystalline ionic

Crystalline covalent

Metals of transition

Crystalline molecular

Sólidos en general

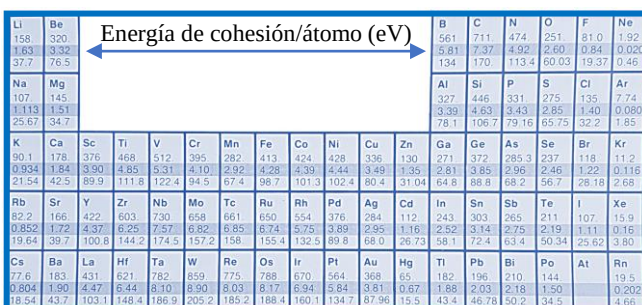
No todos los sólidos pueden clasificarse en una de estas cuatro categorías, y en general presentan características de más de una de ellas.

Cohesión en cristales covalentes y metales

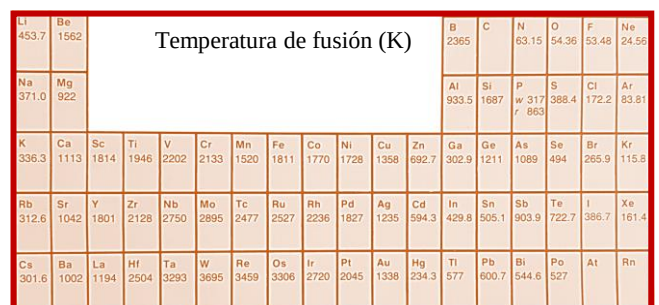
En cristales covalentes y metales, la configuración electrónica de los átomos/iones se ve fuertemente modificada respecto de los átomos/iones aislados, y no puede hacerse una aproximación clásica.

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

Energía de cohesión y temperatura de fusión



Energía de cohesión/átomo (eV)



Temperatura de fusión (K)