

# Física de Materiales

---

*Alejandro Kunold*

Escrito con L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>



# Introducción

El objetivo de estas notas es apoyar al alumno durante el curso de Física de Materiales del posgrado de Ingeniería de Materiales de la UAM-A. No comprende todos los temas del programa de la materia.

En muchas de las secciones hay contribuciones que se hicieron a través de las tareas de alumnos o bien por notas elaboradas en servicios sociales.

Es importante destacar la colaboración de

- Alejandrina Zafra Roldán contribuyó en la sección 1.2.2 por medio de una tarea entregada durante el trimestre 06-I.
- Hugo Flores Ruiz contribuyó transcribiendo a  $\text{\LaTeX}$  y revisando varios manuscritos de la sección 3.1 que pertenecen originalmente al curso de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de la Materia impartido en el 2005.
- José Antonio Gonzales Martínez contribuyó transcribiendo a  $\text{\LaTeX}$  y revisando varios manuscritos de la sección 3.2 que pertenecen originalmente al curso de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de la Materia impartido en el 2005.



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>I</b>
<b>1. Fundamentos de la Física del estado sólido de materiales tradicionales y avanzados</b>	<b>5</b>
1.1. Sólidos . . . . .	5
1.1.1. Materiales cristalinos . . . . .	5
1.1.2. Materiales amorfos . . . . .	5
1.1.3. Cuasicristales . . . . .	6
1.1.4. Materiales nanoestructurados . . . . .	6
1.2. La red cristalina . . . . .	7
1.2.1. Las redes de Bravais bidimensionales . . . . .	7
1.2.2. Las 14 redes de Bravais tridimensionales . . . . .	10
<b>2. Bases para el estudio teórico de materiales</b>	<b>15</b>
2.1. Breve introducción a la ec. de Schrödinger . . . . .	15
2.1.1. La caja de potencial unidimensional infinita . . . . .	15
2.1.2. La caja de potencial tridimensional infinita . . . . .	16
2.1.3. El Atomo de Hidrógeno . . . . .	16
2.2. Enlace covalente . . . . .	19
2.3. Enlace iónico . . . . .	25
2.4. Enlace metálico . . . . .	26
2.5. Enlace de van der Waals . . . . .	29
<b>3. Propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales</b>	<b>31</b>
3.1. Respuesta al campo eléctrico . . . . .	31
3.1.1. Introducción a la electrostática . . . . .	31
3.1.2. El dipolo eléctrico . . . . .	33
3.1.3. Polarización . . . . .	35
3.1.4. Susceptibilidad Eléctrica y Constante Dieléctrica . . . . .	37
3.1.5. El campo local . . . . .	38
3.1.6. Polarizabilidad . . . . .	40
3.1.7. Polarizabilidad Electrónica . . . . .	42
3.1.8. Polarizabilidad Molecular . . . . .	42
3.1.9. Ferroelectricidad . . . . .	43

3.1.10. Teoría de Landau de Transiciones de Fase . . . . .	43
3.1.11. Primer Orden . . . . .	45
3.1.12. Segundo orden . . . . .	45
3.2. Respuesta al campo magnético . . . . .	45
3.2.1. Las corrientes de magnetización $\mathbf{j}_M$ y $\mathbf{J}_M$ . . . . .	45
3.2.2. El campo $\mathbf{H}$ y condiciones de continuidad. . . . .	49
3.2.3. Energía de un dipolo en un campo magnético . . . . .	51
3.2.4. El campo magnético molecular . . . . .	53
3.2.5. El diamagnetismo de Langevin . . . . .	55
3.2.6. Paramagnetismo . . . . .	57
3.2.7. Ferromagnetismo . . . . .	62

# Índice de figuras

1.1. Cuasicristal de Penrose . . . . .	6
1.2. Red cuadrada bidimensional . . . . .	8
1.3. Red cuadrada bidimensional centrada en el cuerpo. Se puede ver que es la misma que la red cuadrada simple. . . . .	9
1.4. Redes cúbicas. . . . .	11
1.5. Redes tetragonales. . . . .	11
1.6. Redes ortorómbicas. . . . .	12
1.7. Redes monoclinicas. . . . .	12
1.8. Red triclinica. . . . .	13
1.9. Red trigonal. . . . .	13
1.10. Red hexagonal. . . . .	13
2.1. Primeros doce orbitales $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ del átomo de Hidrógeno. . . . .	18
2.2. (a) $E_+$ como función de $x$ . Se observa un mínimo cerca de $x = 1,45a_0$ . (b) $E_-$ como función de $x$ . Se observa un mínimo cerca de $x = 8a_0$ pero este es menos pronunciado y tiene mayor energía que el observado para $E_+$ . . . . .	23
2.3. (a) Orbital de bond y (b) de antibond para el Hidrógeno cuando $x = 8a_0$ . Puede verse que los orbitales de Bond y Antibond corresponden a los orbitales $s$ de los átomos de Hidrógeno cuando estan separados. . . . .	24
2.4. En la figura superior (a) puede verse que el orbital es compartido por los dos núcleos de hidrógeno mientras que en (b) los orbitales están completamente separados. . . . .	24
2.5. Estructura de bandas del espectro de un electrón de Bloch. . . . .	27
2.6. Estructura de bandas del espectro de un electrón de Bloch como función del parámetro de red . . . . .	28
2.7. Potencial de interacción de van der Waals como función de la distancia $r$ entre los dos átomos . . . . .	30
3.1. Dipolo eléctrico . . . . .	33
3.2. Energía de un dipolo en presencia de un campo eléctrico . . . . .	35
3.3. Polarización y campo local . . . . .	41
3.4. . . . .	48
3.5. . . . .	50
3.6. . . . .	51

3.7.	51
3.8.	52
3.9.	54
3.10.	56
3.11.	58
3.12.	58
3.13.	63



# Capítulo 1

## Fundamentos de la Física del estado sólido de materiales tradicionales y avanzados

Los objetivos de este capítulo son

1. Enumerar los distintos tipos de materiales de acuerdo a su estructura microscópica.
2. Introducir el concepto de red cristalina.
3. Enumerar las principales propiedades de los materiales cristalinos, amorfos y nanoestructurados.
4. Enumerar las principales aplicaciones de los materiales cristalinos, amorfos y nanoestructurados.

### 1.1. Sólidos

#### 1.1.1. Materiales cristalinos

Tienen orden de largo alcance. Ejemplos: algunos metales, NaCl. Se pueden fabricar enfriando lentamente un material fundido. También existen métodos más sofisticados como sputtering, ablación laser. Tienen infinidad de aplicaciones. Materiales piezoeléctricos, semiconductores.

#### 1.1.2. Materiales amorfos

No tienen orden de largo alcance. Tienen una temperatura de transición vítrea que divide a la fase plástica (rubbery) de la vítrea. La pendiente de la viscosidad aumenta dramáticamente de un caso al otro. En la fase vítrea la viscosidad es mucho mayor. Se pueden encontrar en la naturaleza. Pueden fabricarse enfriando de manera brusca un material fundido. Métodos más sofisticados son el sputtering, ablación laser, deposición en frío.

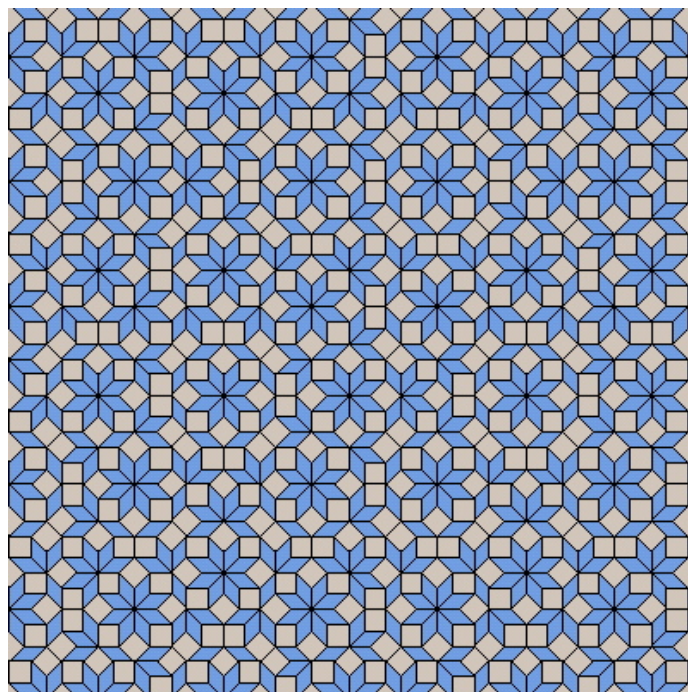


Figura 1.1: Cuasicristal de Penrose

{penrose}

### 1.1.3. Cuasicristales

No tienen orden de largo alcance, son cuasiperiódicos. En realidad son cristales pero en una dimensión superior. Ejemplos  $MnAl_6$ ,  $AlCuFe$  y  $Al_6CuLi_3$ . Los cuasicristales tienen simetría de rotación 5-fold o 7-fold que es imposible en cristales. El  $MnAl_6$ , por ejemplo, puede obtenerse enfriando rápidamente un fundente. Un cuasicristal famoso es el de Penrose que puede verse en la Fig. 1.1

### 1.1.4. Materiales nanoestructurados

Materiales estructurados de tamaño nanométrico (mil millonésima parte de un metro). Ejemplos: Puntos Cuánticos, Cables Cuánticos de Carbono, Fullerenos, Heteroestructuras de semiconductores, Motores moleculares (Kinesina y Dyneína se mueven sobre un túbulo por hidrólisis del ATP, también hay motores moleculares no biológicos). Tienen innumerables aplicaciones: leds azules y de alta potencia, cabezas lectoras para discos duros, sensores ópticos, etc.

## 1.2. La red cristalina

### 1.2.1. Las redes de Bravais bidimensionales

La red cristalina bidimensional más general puede obtenerse de

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

donde  $n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  y  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los vectores unitarios de la red.

Se clasifica a las distintas redes cristalinas según el tipo de simetrías que tienen. Por ejemplo, si dos redes cristalinas tienen exactamente las mismas simetrías entonces son la misma red cristalina. Las simetrías dejan invariante a una red cristalina ante una transformación  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ . Las simetrías que puede tener una red cristalina son

**Reflexión en un Plano:** Por ejemplo, una inversión con respecto al plano  $x$  tendría la forma

$$x' = x, \quad y' = -y. \quad (1.2)$$

**Inversión** En la inversión todas las coordenadas se transforman como

$$x' = -x, \quad y' = -y. \quad (1.3)$$

**Rotación:** Si los ejes se rotan un ángulo  $\theta$  con respecto al eje  $z$  entonces tenemos

$$x' = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (1.4)$$

$$y' = -x \sin \theta + y \cos \theta. \quad (1.5)$$

Se dice que una red es 2-fold si tiene invariancia ante rotaciones de  $180^\circ$ , que es 4-fold si tiene invariancia ante rotaciones de  $90^\circ$  y que es 6-fold si tiene invariancia ante rotaciones de  $60^\circ$ .

Veamos el ejemplo de la red cuadrada como la que se muestra en la Fig. 1.2. Para la red cuadrada  $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$  y  $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$ . Esta tiene simetría de reflexión ante  $x$  y  $y$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= -n_1 a\mathbf{i} + n_2 a\mathbf{j} = n'_1 \mathbf{a}_1 + n'_2 \mathbf{a}_2 \\ &= n'_1 a\mathbf{i} + n'_2 a\mathbf{j} \end{aligned} \quad (1.6)$$

con  $n'_1 = -n_1$  y  $n'_2 = n_2$ . Por lo tanto tiene simetría de reflexión. Para la reflexión con respecto a  $y$  es muy parecido.

Tiene simetría de inversión ya que

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= -n_1 a\mathbf{i} - n_2 a\mathbf{j} = n'_1 \mathbf{a}_1 + n'_2 \mathbf{a}_2 \\ &= n'_1 a\mathbf{i} + n'_2 a\mathbf{j} \end{aligned} \quad (1.7)$$

con  $n'_1 = -n_1$  y  $n'_2 = -n_2$ .

Tiene también simetría ante rotaciones de  $90^\circ$  (4-fold) ya que estas tienen la forma

$$x' = y, \quad y' = -x \quad (1.8)$$

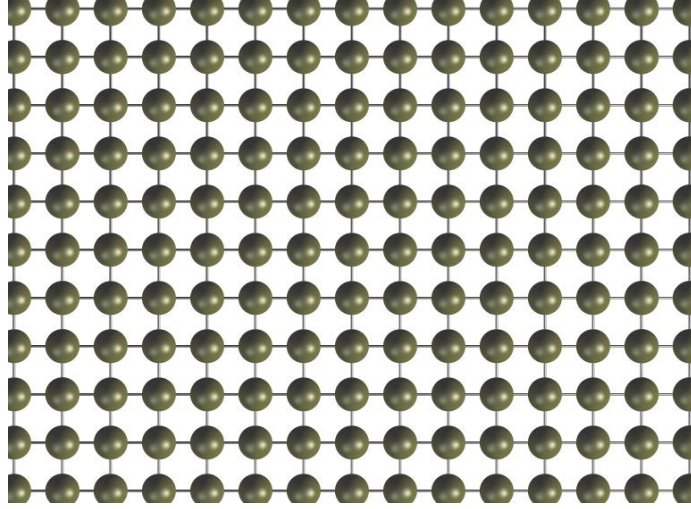


Figura 1.2: Red cuadrada bidimensional

{cuadrada}

entonces

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= -n_2 a \mathbf{i} + n_1 a \mathbf{j} = n'_1 \mathbf{a}_1 + n'_2 \mathbf{a}_2 \\ &= n'_1 a \mathbf{i} + n'_2 a \mathbf{j} \end{aligned} \quad (1.9)$$

con  $n'_1 = -n_2$  y  $n'_2 = n_1$ .

Es interesante notar que la red cuadrada centrada en el cuerpo es exactamente la misma que la red cuadrada simple si elegimos ejes cristalinos a  $45^\circ$ . como pude verse en la Fig. 1.3. Sin embargo, la red centrada en las caras no puede reducirse a una cuadrada simple.

Ahora veamos el caso de una red hexagonal. Se pueden verificar de la misma manera que la red hexagonal tiene simetrías de reflexión, inversión y rotaciones de  $60^\circ$  (6-fold). Para esta red los vectores son

$$\mathbf{a}_1 = a \mathbf{i}, \quad \mathbf{a}_2 = a \cos \frac{\pi}{3} \mathbf{i} + a \sin \frac{\pi}{3} \mathbf{j} = \frac{a}{2} \mathbf{i} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j}. \quad (1.10)$$

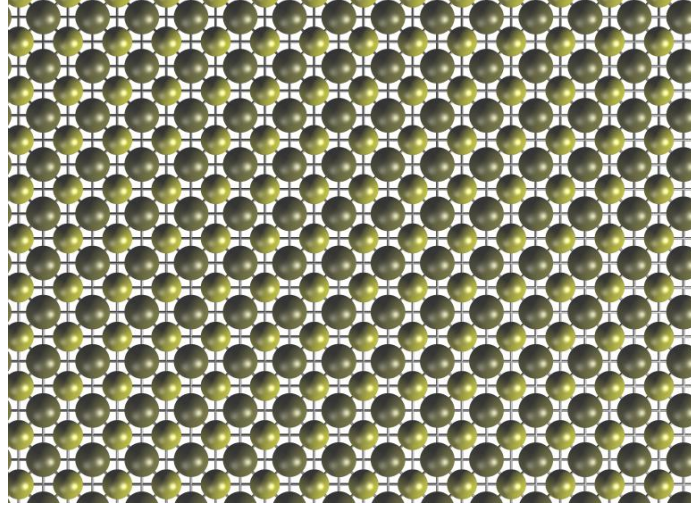


Figura 1.3: Red cuadrada bidimensional centrada en el cuerpo. Se puede ver que es la misma que la red cuadrada simple.

La red hexagonal tiene simetría ante reflexión sobre el eje  $x$ , es decir, se mantiene invariante ante  $x' = x$ ,  $y' = -y$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}' &= n_1 a \mathbf{i} + n_2 \left[ \frac{a}{2} \mathbf{i} - \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j} \right] \\
 &= n_1 a \mathbf{i} + n_2 \left[ \frac{a}{2} \mathbf{i} - \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j} \right] - n_2 a \mathbf{i} + n_2 a \mathbf{i} \\
 &= (n_1 + n_2) a \mathbf{i} - n_2 \left[ \frac{a}{2} \mathbf{i} - \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j} \right] \\
 &= n'_1 a \mathbf{i} + n'_2 \left[ \frac{a}{2} \mathbf{i} - \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j} \right], \tag{1.11}
 \end{aligned}$$

donde  $n'_1 = n_1 + n_2$  y  $n'_2 = -n_2$ . Por lo tanto tiene simetría ante una reflexión en el eje  $x$ . Con respecto al eje  $y$  es similar.

Ante una inversión, es decir,  $x' = -x$ ,  $y' = -y$ , entonces

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}' &= -n_1 a \mathbf{i} + n_2 \left[ -\frac{a}{2} \mathbf{i} - \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j} \right] \\
 &= -n_1 a \mathbf{i} - n_2 \left[ \frac{a}{2} \mathbf{i} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \mathbf{j} \right] \tag{1.12}
 \end{aligned}$$

donde  $n'_1 = -n_1$  y  $n'_2 = -n_2$ . Por lo tanto tiene simetría ante inversiones.

Ante rotaciones de  $60^\circ$  también tiene simetría. Utilizando las ecuaciones (1.4) y (1.5) puede verse que las componentes del vector de red se transforman como

$$x' = x \cos \frac{\pi}{3} + y \sin \frac{\pi}{3} = \frac{x}{2} + \frac{y\sqrt{3}}{2} \quad (1.13)$$

$$y' = -x \sin \frac{\pi}{3} + y \cos \frac{\pi}{3} = -\frac{x\sqrt{3}}{2} + \frac{y}{2}, \quad (1.14)$$

donde

$$x = n_1 a + \frac{n_2 a}{2}, \quad y = \frac{n_2 a \sqrt{3}}{2}. \quad (1.15)$$

Sustituyendo estas relaciones en el vector de la red transformada  $\mathbf{r}' = x'\mathbf{i} + y'\mathbf{j}$  obtenemos

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \left(\frac{n_1 a}{2} + n_2 a\right)\mathbf{i} + \left(-\frac{n_1 a \sqrt{3}}{2}\right)\mathbf{j} = n_2 a \mathbf{i} + \left(\frac{n_1 a}{2}\mathbf{i} - n_1 \frac{n_1 a \sqrt{3}}{2}\mathbf{j}\right) \\ &= n_2 a \mathbf{i} + \left(\frac{n_1 a}{2}\mathbf{i} - n_1 \frac{n_1 a \sqrt{3}}{2}\mathbf{j}\right) - n_1 a \mathbf{i} + n_1 a \mathbf{i} \\ &= n_2 a \mathbf{i} + n_1 a \mathbf{i} - \left(\frac{n_1 a}{2}\mathbf{i} + \frac{n_1 a \sqrt{3}}{2}\mathbf{j}\right) \\ &= (n_1 + n_2) a \mathbf{i} - n_1 \left(\frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{a \sqrt{3}}{2}\mathbf{j}\right) \end{aligned} \quad (1.16)$$

entonces  $n'_1 = n_1 + n_2$  y  $n'_2 = -n_1$ .

### 1.2.2. Las 14 redes de Bravais tridimensionales

{alejandrina}

Siguiendo el mismo procedimiento se pueden encontrar las 14 redes posibles en tres dimensiones. Estas son las redes de Bravais.

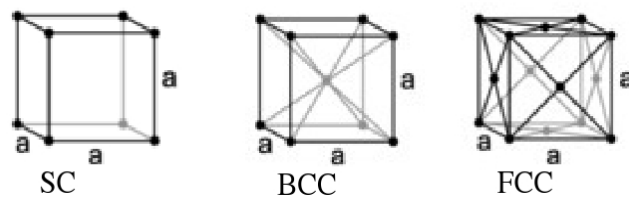
Una red tridimensional es generada por tres vectores unitarios  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  y un conjunto de números enteros  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$ , de manera que cada punto de la red se identifica por el vector de translación  $\mathbf{r}$ ,

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (1.17)$$

En 1848 Auguste Bravais demostró que en un sistema tridimensional hay únicamente catorce tipos de redes distintas, por lo que a estas se les conoce como redes de Bravais [1]. Las catorce redes de Bravais se agrupan en siete sistemas, de acuerdo a sus características de simetría y en cuatro:

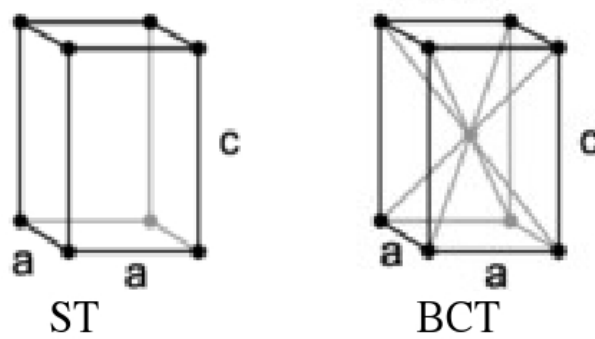
**Cúbica** Este sistema contiene tres redes de Bravais con  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; la cúbica simple (SC), la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y la cúbica centrada en la cara (FCC). Las redes de Bravais cúbicas tienen ejes de simetría cuatro fold. Estas redes pueden verse en la figura 1.4

**Tetragonal** Este sistema contiene dos redes de Bravais con  $a = b \neq c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; la tetragonal simple (ST) y la tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). Las redes Bravais tetragonales tienen ejes de simetría cuatro fold. Estas redes pueden verse en la figura 1.5.



{cubicas}

Figura 1.4: Redes cúbicas.



{tetragonal}

Figura 1.5: Redes tetragonales.

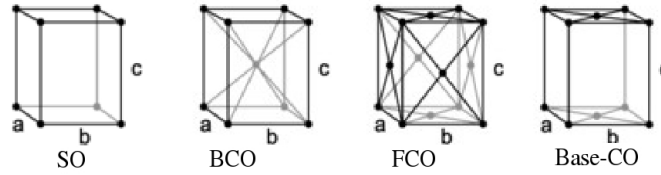


Figura 1.6: Redes ortorómbicas.

{ortorombica}

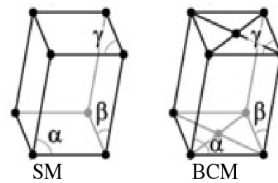


Figura 1.7: Redes monoclinicas.

{monoclinica}

**Ortorombica** En este sistema hay cuatro redes de Bravais con  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; la ortorombica simple (SO), la ortorombica centrada en el cuerpo (BCO), la ortorombica centrada en las caras (FCO) y la ortorombica centrada en las bases (baseCO). Las redes Bravais ortorombicas tienen ejes de simetría dos fold. Estas redes pueden verse en la figura 1.6.

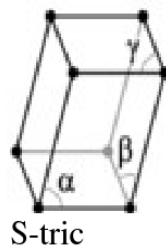
**Monoclínica** Hay dos redes de Bravais en este sistema con  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$  la monoclínica simple (SM), la monoclínica centrada en el cuerpo (BCM). Las redes Bravais monoclínicas tienen ejes de simetría dos fold. Estas redes pueden verse en la figura 1.7.

**Triclínica** En este sistema contiene únicamente la red de Bravais triclínica simple (S-tric) con  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . Las red Bravais triclínica no tienen ejes de simetría fold. Esta red puede verse en la figura 1.8.

**Trigonal** Este sistema también se conoce como rombohedral y consiste de una sola red de Bravais (S-trig) con  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$  y  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ . Las redes Bravais trigonal tienen ejes de simetría cuatro fold. Esta red puede verse en la figura 1.9.

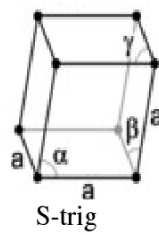
**Hexagonal** La red hexagonal (SH) es la única que existe en este sistema con  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . Las redes Bravais hexagonales tienen ejes de simetría seis fold. Esta red puede verse en la figura 1.10.





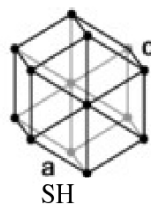
{triclinica}

Figura 1.8: Red triclínica.



{trigonal}

Figura 1.9: Red trigonal.



{hexagonal}

Figura 1.10: Red hexagonal.



## Capítulo 2

# Bases para el estudio teórico de materiales

Los objetivos de este capítulo son

1. Enumerar los diferentes tipos de enlaces que producen sólidos cristalinos, amorfos, etc.
2. Comprender el funcionamiento de los principales tipos de enlaces.

### 2.1. Breve introducción a la ec. de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (2.1)$$

donde  $V$  es el potencial,  $E$  es la energía,  $\hbar = 1,054571596(82) \times 10^{-34}$  es la constante de Planck y  $\psi$  es la función de onda que en general es un número complejo y debe estar normalizada

$$\int dx dy dz \psi^*(x,y,z) \psi(x,y,z) = 1. \quad (2.2)$$

#### 2.1.1. La caja de potencial unidimensional infinita

Para este caso la ecuación de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.3)$$

y las soluciones a esta ecuación son[2]

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \quad (2.4)$$

y

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

### 2.1.2. La caja de potencial tridimensional infinita

Para este caso la ecuación de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(x, y, z) \right) = E \psi(x, y, z) \quad (2.6)$$

y las soluciones a esta ecuación son[2]

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{V}} \sin\left(\frac{2\pi}{L_x}x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L_y}y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L_z}z\right) \quad (2.7)$$

y

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

### 2.1.3. El Atomo de Hidrógeno

El laplaciano en coordenadas esféricas tiene la forma

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (2.9)$$

donde  $\theta$  es el ángulo asimutal y  $\phi$  es el ángulo polar.

El potencial de Coulomb es

$$V(r) = -\frac{kZe^2}{r} \quad (2.10)$$

La ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi(r, \theta, \phi) \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \psi(r, \theta, \phi) - \frac{kZe^2}{r} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (2.11)$$

Las soluciones a esta ecuación se encuentran por el método de separación de variables

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi). \quad (2.12)$$

Se encuentra que[3]

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

donde  $R_{nl}(r)$  y  $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$  se encuentran en los cuadros 2.1 y 2.2 respectivamente. En el cuadro 2.1  $a_0 = \hbar^2/mke^2$  es el radio de Bohr. De manera general estos estados pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \psi_{n_l m_l}(r, \theta, \phi) &= \left[ \left( \frac{2Z}{n_l a_0} \right)^3 \frac{(n_l - l - 1)!}{2n_l (n_l + l)!} \right]^{1/2} \\ &\times \exp(-\beta r/2) (\beta r)^l L_{n_l - l - 1}^{2l+1}(\beta r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$n$	$l$	$R_{nl}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/a_0}$
2	1	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{\sqrt{3}a_0} e^{-Zr/a_0}$
3	0	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} 2 \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/a_0}$
3	1	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{Zr}{a_0} \left[1 - \frac{r}{6a_0}\right] e^{-Zr/a_0}$
3	2	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/a_0}$

{radial}

Cuadro 2.1:  $R_{nl}(r)$  para algunos valores de  $n$  y  $l$ 

donde  $\beta^2 = -8mE/\hbar^2$ ,  $L_j^k(x)$  son los polinomios asociados de Laguerre y  $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos. La energía para cada uno de estos estados es

$$E_{n_l} = -\frac{ke^2}{2a_0} \left(\frac{Z^2}{n_l^2}\right) \quad (2.15)$$

donde  $n$  es el número principal y como ya vimos determina el valor de la energía

$$n_l = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.16)$$

$l$  es el número cuántico angular y está restringido de acuerdo con

$$l = 0, 1, 2, \dots, n_l - 1 \quad (2.17)$$

$m$  es el número magnético y tiene la restricción

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l. \quad (2.18)$$

La energía de cada nivel está dada por la ecuación (2.15), el momento angular del orbital puede calcularse como  $L = \hbar l$ , y la proyección del momento magnético con el eje  $z$  es  $L_z = \hbar m$ .

En la figura 2.1 puede verse la proyección en el plano  $x-z$  de los primeros diez orbitales.

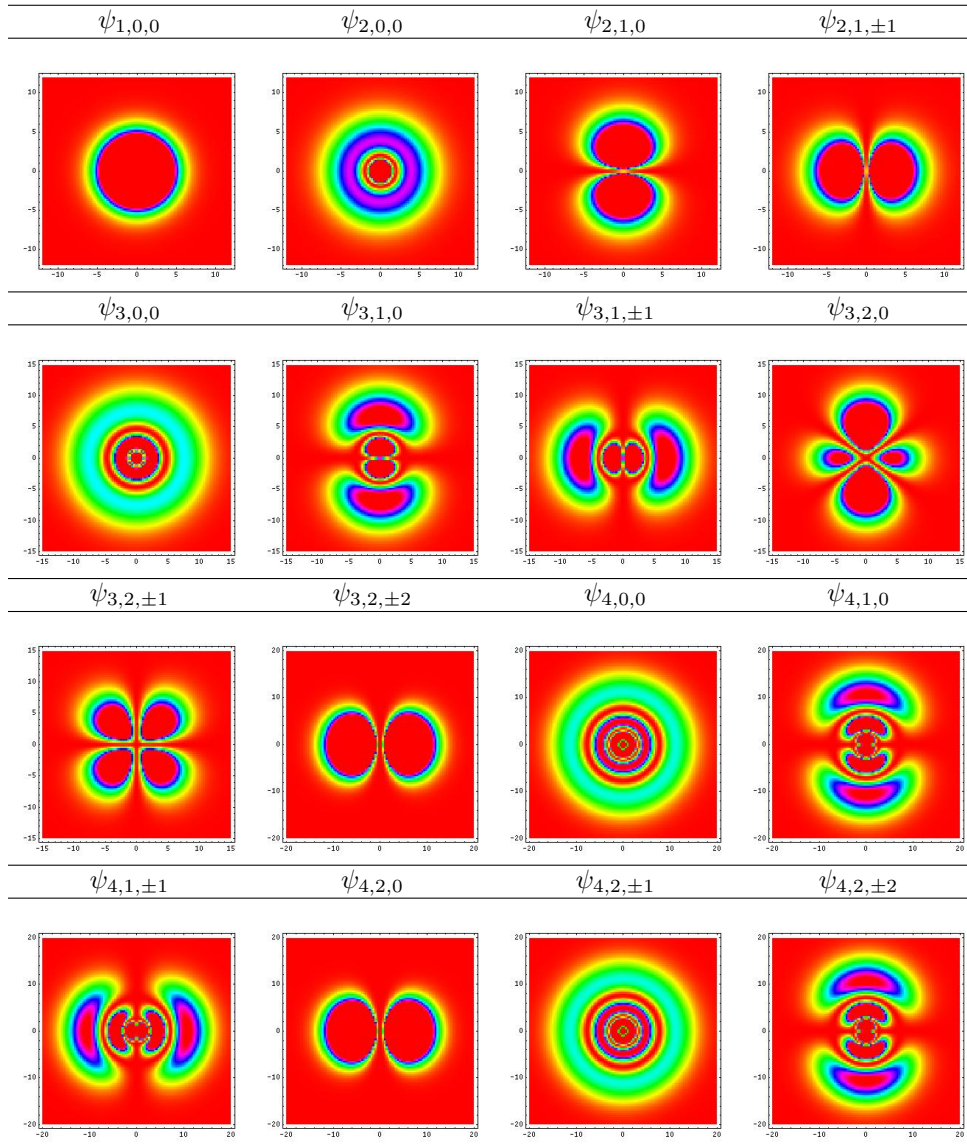


Figura 2.1: Primeros doce orbitales  $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$  del átomo de Hidrógeno.

{orbitales}

$l$	$m_l$	$Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
1	$\pm 1$	$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_2^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
2	$\pm 2$	$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$Y_3^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
3	$\pm 1$	$Y_3^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
3	$\pm 2$	$Y_3^{\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	$\pm 3$	$Y_3^{\pm 3}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

{angular}

Cuadro 2.2: Los armónicos esféricos  $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$  para algunos valores de  $m_l$  y  $l$ 

## 2.2. Enlace covalente

En el enlace covalente la interacción entre vecinos cercanos es de gran importancia. Cuando dos átomos que tienen sus últimas capas prácticamente vacías entran en contacto, los orbitales originales de los átomos independientes se transforman en orbitales moleculares. Algunos de estos orbitales son de enlace, es decir, promueven la formación de una molécula y los otros son de antienlace que impiden la formación de una molécula. Los estados de enlace tienen menor energía que los de antienlace. De esta forma, si en las últimas capas de los átomos hay pocos electrones es muy posible que sólo los estados de enlace sean ocupados entonces se formará una molécula.

Para estudiar al enlace covalente consideramos el modelo más simple de enlaces. Este consiste de dos átomos, como Hidrógeno, que se encuentran separados una distancia  $x$ . El

hamiltoniano de dicho sistema es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 x} \quad (2.19)$$

donde  $r_1$  es la posición del electrón medida desde el átomo 1 y  $r_2$  es la posición del electrón medida desde el átomo 2. Es fácil ver que ambos radios se relacionan a través de la ecuación

$$r_2 = \sqrt{r_1^2 + x^2 - 2r_1 x \cos(\theta)} \quad (2.20)$$

No es posible resolver la ecuación de Schrödinger

$$H\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (2.21)$$

de manera exacta. Por esto utilizaremos el método de minimización de parámetros. Este método consiste en proponer una función de onda que tiene parámetros libres  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , como por ejemplo, la distancia entre los átomos. Dado que la cantidad

$$\{eprima\} \quad E'(\lambda_1, \lambda_2, \dots) = \frac{\int \psi^*(\lambda_1, \lambda_2, \dots) H\psi d^3x}{\int \psi^*(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \psi d^3x} \quad (2.22)$$

es mayor o igual que el valor exacto de la energía

$$E'(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \geq E \quad (2.23)$$

que es lo mismo que

$$E \leq \frac{\int \psi^*(\lambda_1, \lambda_2, \dots) H\psi d^3x}{\int \psi^*(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \psi d^3x}. \quad (2.24)$$

En nuestro caso particular proponemos que la función de onda esté dada por

$$\psi(\lambda_1, \lambda_2) = \lambda_1 \psi_1(r_1) + \lambda_2 \psi_2(r_2) \quad (2.25)$$

donde las funciones de onda  $\psi_1(r_1)$  y  $\psi_2(r_2)$  corresponden a los orbitales de los átomos independientes. Estas cumplen con la ecuación de Schrödinger para un átomo independiente

$$H_1 \psi_1(r_1) = E_1 \psi_1(r_1), \quad (2.26)$$

$$H_2 \psi_2(r_2) = E_2 \psi_2(r_2) \quad (2.27)$$

donde

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}, \quad (2.28)$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}. \quad (2.29)$$

de las secciones anteriores vemos que estas funciones de onda corresponden a los orbitales  $s$  del primer nivel principal

$$\psi_1(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-r_1/a_0) \quad (2.30)$$

$$\psi_2(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-r_2/a_0). \quad (2.31)$$



De estas relaciones puede verse fácilmente que

$$E'(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{\lambda_1^2 H_{11} + \lambda_2^2 H_{22} + 2\lambda_1 \lambda_2 H_{12}}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + 2\lambda_1 \lambda_2 S} \quad (2.32)$$

donde, para el caso de dos átomos idénticos

$$H_{11}(x) = H_{22}(x) = \int \psi_1 H \psi_1 d^3x, \quad (2.33)$$

$$H_{12}(x) = H_{21}(x) = \int \psi_1 H \psi_2 d^3x, \quad (2.34)$$

$$S(x) = \int \psi_1 \psi_2 d^3x. \quad (2.35)$$

La integral  $S$  da una medida de que tan sobrepuestas están las funciones de onda. Cuando las funciones no están superimpuestas  $S = 0$  y cuando están completamente superimpuestas  $S = 1$ .

A fin de hacer lo menor posible la diferencia entre la energía exacta y (2.22) minimizamos la función  $E'(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$  imponiendo que

$$\frac{\partial E'}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial E'}{\partial \lambda_2} = \dots = 0. \quad (2.36)$$

Estas relaciones nos llevan a las ecuaciones seculares

$$\lambda_1 (H_{11} - E') + \lambda_2 (H_{12} - E' S) = 0, \quad (2.37)$$

$$\lambda_1 (H_{12} - E' S) + \lambda_2 (H_{11} - E') = 0. \quad (2.38)$$

Los detalles de los cálculos anteriores se dejan como ejercicio al lector.

Si el determinante de (2.38) es distinto de cero la solución de las ecuaciones es  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$  lo que implicaría que no hay electrones. Por este motivo le exigimos al determinante que se desvanezca

$$(H_{11} - E')^2 - (H_{12} - E' S)^2 = 0 \quad (2.39)$$

entonces, la energía debe estar dada por

$$E'_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}. \quad (2.40) \quad \{\text{energía}\}$$

Una de estas energías corresponde al nivel de antibonding y el otro al de bonding.

Para obtener la energía y ver los orbitales podemos obtener la forma específica de los términos en (2.40),

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 = E_0 \left[ \left( 2 \frac{a_0}{x} - 1 \right) - 2 \int \psi_1^2 \frac{a_0}{r_2} d^3x \right], \quad (2.41)$$

$$H_{12} = \int \psi_1 H \psi_2 = E_0 \left[ \left( 2 \frac{a_0}{x} - 1 \right) S(x) - 2 \int \psi_1 \psi_2 \frac{a_0}{r_1} d^3x \right], \quad (2.42)$$

Definimos

$$A(x) = \int \psi_1^2 \frac{a_0}{r_2} d^3x, \quad (2.43)$$

$$B(x) = \int \psi_1 \frac{a_0}{r_1} \psi_2 d^3x \quad (2.44)$$

y reescribimos (2.41) y (2.42) como

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 = E_0 \left[ \left( 2 \frac{a_0}{x} - 1 \right) - 2A(x) \right], \quad (2.45)$$

$$H_{12} = \int \psi_1 H \psi_2 = E_0 \left[ \left( 2 \frac{a_0}{x} - 1 \right) S - 2B(x) \right], \quad (2.46)$$

Dejamos como ejercicio al lector las integrales. Es importante decir que el cambio de variable  $u = r_1^2 + x^2 - 2r_1x \cos \theta$  simplifica notablemente las integrales de  $A(x)$ ,  $B(x)$  y  $S(x)$ .

$$A(x) = \frac{1 - (1 + x/a_0) \exp(-2x/a_0)}{x} \quad (2.47)$$

Haciendo cálculos similares obtenemos que

$$B(x) = (1 + x/a_0) \exp(-x/a_0). \quad (2.48)$$

$$S(x) = \frac{\left[ (x/a_0)^2 + 3x/a_0 + 3 \right] \exp(-x/a_0)}{3} \quad (2.49)$$

Para el caso extremo los parámetros  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  están dados por

$$\lambda_{1\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{1 + C_{\pm}^2(x) + 2C_{\pm}(x)S(x)}} \quad (2.50)$$

$$\lambda_{2\pm}(x) = \frac{C_{\pm}(x)}{\sqrt{1 + C_{\pm}^2(x) + 2C_{\pm}(x)S(x)}} \quad (2.51)$$

En la figura 2.2 (a) puede verse una gráfica de la energía  $E_+$  como función de la separación  $x$  entre los núcleos de Hidrógeno. Notamos un mínimo alrededor de  $x = 1,45a_0$  que nos indica la configuración más estable para el enlace. En la figura 2.2 (b) puede verse una gráfica de la energía  $E_-$  como función de la separación  $x$  entre los núcleos de Hidrógeno. Notamos que si bien existe un mínimo este es mucho menos pronunciado que el de  $E_+$ , tiene mayor energía y además se encuentra en  $x = 8a_0$  aproximadamente.

En la figura 2.3 pueden verse los estados de bonding y antibonding para el Hidrógeno cuando  $x = 8a_0$ , es decir los dos átomos de Hidrógeno están muy separados. Se puede observar que los estados para cada átomo corresponden al orbital  $s$  del Hidrógeno aislado. Esto se debe a que están muy lejos para percibir el efecto del otro átomo. Cuando están a la distancia  $x = 1,45a_0$  vemos claramente en la figura 2.4 que el orbital de bonding está compartido entre los dos átomos y que el de antibonding está completamente separado. Por este motivo reciben el nombre de orbitales de bonding y antibonding.

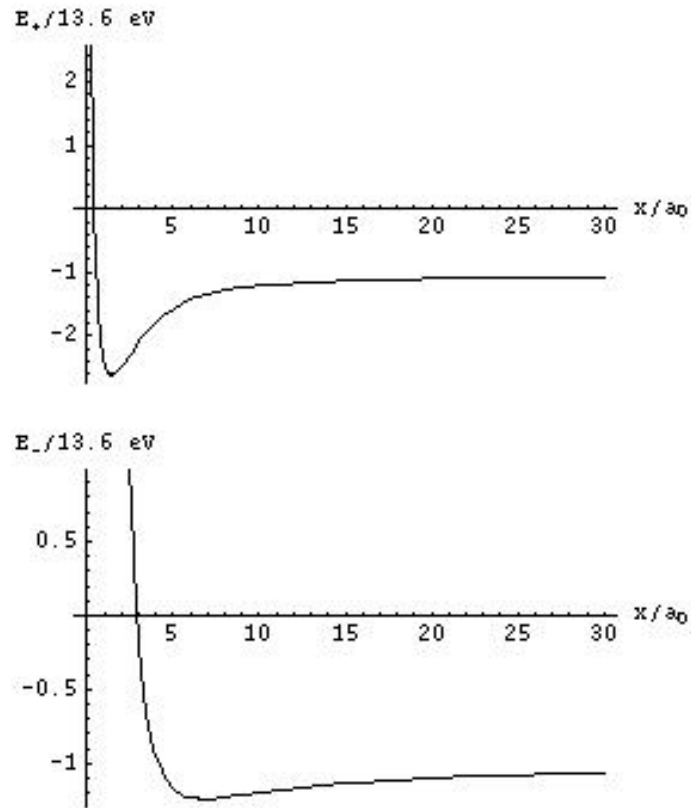


Figura 2.2: (a)  $E_+$  como función de  $x$ . Se observa un mínimo cerca de  $x = 1,45a_0$ . (b)  $E_-$  como función de  $x$ . Se observa un mínimo cerca de  $x = 8a_0$  pero este es menos pronunciado y tiene mayor energía que el observado para  $E_+$ .

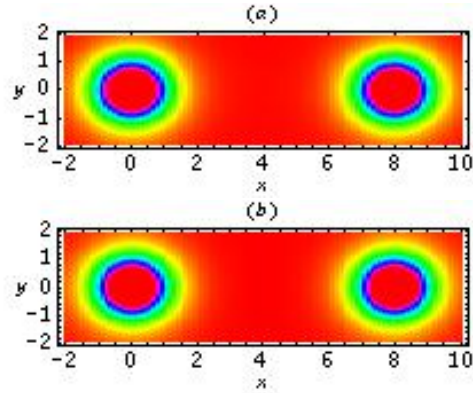


Figura 2.3: (a) Orbital de bond y (b) de antibond para el Hidrógeno cuando  $x = 8a_0$ . Puede verse que los orbitales de Bond y Antibond corresponden a los orbitales  $s$  de los átomos de Hidrógeno cuando están separados.

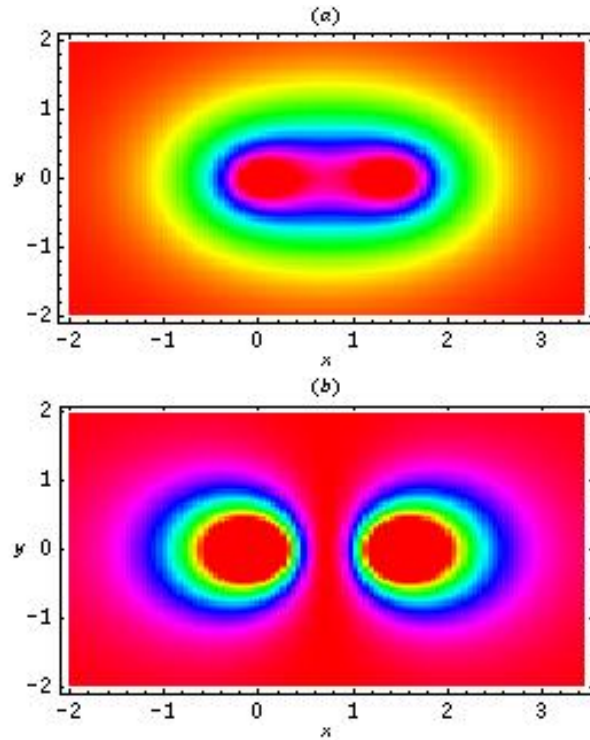


Figura 2.4: En la figura superior (a) puede verse que el orbital es compartido por los dos núcleos de hidrógeno mientras que en (b) los orbitales están completamente separados.

## 2.3. Enlace iónico

Para entender el enlace iónico es necesario considerar los conceptos de energía de ionización y afinidad electrónica. La energía de ionización  $I$  es la energía que debe recibir un electrón en un átomo neutral para ser removido del orbital en el que se encuentra. Por ejemplo, la energía de ionización del electrón del Hidrógeno puede calcularse fácilmente de la ecuación (2.15). El único electrón del átomo de Hidrógeno se encuentra en el orbital  $s$ , es decir,  $n_l = 1$  entonces

$$E_{n_l} = E_1 = -\frac{ke^2}{2a_0} \left( \frac{Z^2}{n_l^2} \right) = -\frac{ke^2}{2a_0} = -13,6ev. \quad (2.52)$$

La ecuación (2.15) permite calcular la energía de ionización del Hidrógeno, sin embargo, para elementos más complejos es necesario hacer cálculos muy complicados que incluyen la interacción entre los diversos electrones que integran al átomo. La energía de ionización se mide haciendo incidir luz sobre el átomo estudiado. Cuando la frecuencia  $\nu$  de la luz coincide con la de la energía de ionización

$$I = h\nu = 2\pi\hbar\nu \quad (2.53)$$

el electrón adquiere suficiente energía para escapar del átomo y este evento puede ser registrado experimentalmente. Se conoce con el nombre de primera energía de ionización  $I_1$  a la energía de ionización del primer electrón, segunda energía de ionización a la energía necesaria para remover al segundo electrón y así sucesivamente. De esta manera, la energía necesaria para quitar los primeros  $n$  electrones de un átomo es

$$I = I_1 + I_2 + \dots = \sum_{i=1}^n I_i. \quad (2.54)$$

La afinidad  $A$  del electrón es la energía que se gana cuando un electrón adicional es agregado a un átomo neutro. Esta se mide de manera similar a la energía de ionización. También, se conocen como primera afinidad  $A_1$  a la energía necesaria para introducir un nuevo electrón en un átomo, segunda afinidad  $A_2$  a la energía para introducir un segundo electrón, etc. La energía necesaria para introducir  $n$  electrones en un átomo neutro es entonces

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \sum_{i=1}^n A_i. \quad (2.55)$$

El enlace iónico se produce cuando un elemento con relativamente baja energía de ionización se combina con un elemento de gran afinidad electrónica. Así, se juntan un elemento que tiene una gran disposición para perder electrones se junta con un elemento que tiene gran disposición para aceptarlos.

Como ejemplo podemos estudiar al Cloruro de Sodio  $NaCl$ . La energía de ionización del sodio es  $I_{Na} = 5,14eV$  y la afinidad del Cloro es  $A_{Cl} = 3,71eV$ . Entonces, para transferir un electrón del Sodio al cloro se necesita una energía

$$I_{Na} - A_{Cl} = 1,43eV. \quad (2.56)$$

La atracción electrostatica entre los dos iones da una ganancia en la energía debida a la atracción Coulombiana que aumenta conforme disminuye la distancia entre los dos iones.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(e)(-e)}{r_{Cl} + r_{Na}} = -8,152215745228242 \times 10^{-19} J = -5,08821 eV \quad (2.57)$$

donde  $r_{Cl} = 102 \times 10^{-12} m = 102 pm$  es el radio iónico del Cloro y  $r_{Na} = 181 \times 10^{-12} m = 181 pm$ . La energía total es entonces

$$I_{Na} - A_{Cl} + V = 1,43 eV - 5,08821 eV = -3,65821 eV. \quad (2.58)$$

Como puede verse del resultado anterior, la energía del  $Na$  y el  $Cl$  como elementos electro-neutros es  $3,65821 eV$  superior a la del compuesto iónico. En otras palabras, la reacción libera energía y la molécula de  $NaCl$  es más estable que los elementos electroneutros separados.

## 2.4. Enlace metálico

En el enlace metálico los átomos comparten sus últimas capas formando niveles que pertenecen a todo el material. Estos niveles compartidos reciben el nombre de bandas. Generalmente, se forman dos bandas: la banda de valencia y la de conducción. La forma en la que estas bandas están organizadas da lugar a materiales con propiedades eléctricas y térmicas distintas. Se puede hacer la siguiente clasificación

**Metales** La banda de valencia y la de conducción se traslapan por lo que los electrones pueden moverse libremente por el material. Esto da como resultado buena conductividad eléctrica y térmica.

**Semiconductores** La banda de valencia y de conducción están separadas. La separación entre las bandas de valencia y conducción recibe el nombre de gap o brecha energética  $\Delta E$ . La existencia del gap hace que estos materiales no tengan conductividad eléctrica y térmica en condiciones normales. Sin embargo cuando se aumenta lo suficiente la temperatura, se hace más probable que un electrón en la banda de valencia haga una transición a la banda de conducción dando así lugar a conductividades eléctrica y térmica distintas de cero. También se puede lograr que la conductividad de estos materiales cambie agregando impurezas. Las impurezas dan lugar a niveles energéticos en el interior del gap.

La existencia de un gap también permite la aplicación de estos materiales en dispositivos optoelectrónicos como LEDs y sensores de radiación electromagnética. Si un semiconductor con gap  $\Delta E$  es irradiado con luz de frecuencia  $\nu$  entonces si se cumple que

$$\Delta E = h\nu \quad (2.59)$$

los electrones en la banda de valencia podrán hacer una transición a la banda de conducción cambiando la conductividad del material.

Si por el contrario, se inyectan electrones en la banda de conducción y alguno de estos hace una transición a la banda de valencia, al perder energía, emitirá un fotón de frecuencia

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}. \quad (2.60)$$

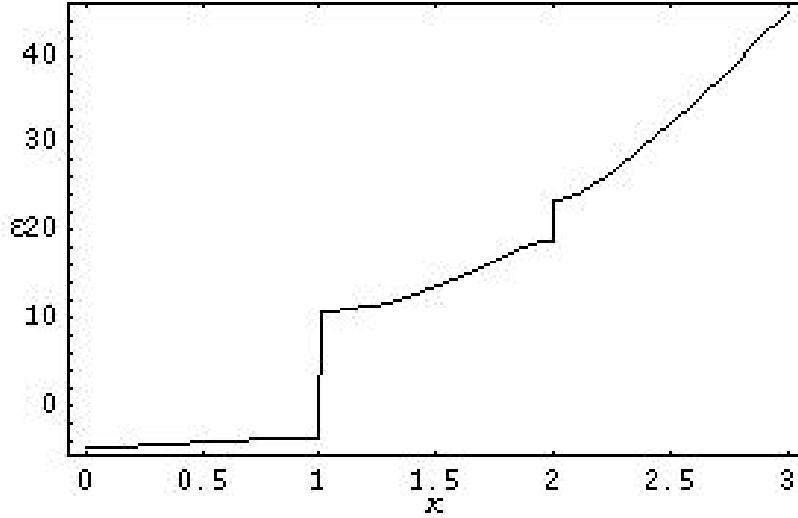


Figura 2.5: Estructura de bandas del espectro de un electrón de Bloch calculado imponiendo que la función  $u(\kappa; x)$  sea periódica. En este ejemplo  $a = 1$  y  $V = 15$ .

{a3f2}

**Aislantes** La banda de valencia y la de conducción están tan separadas que la conductividad térmica y eléctrica de estos materiales es prácticamente nula.

Ahora veamos como se comportan los niveles de energía para un material metálico. El hamiltoniano para un sistema periódico unidimensional es

$$H = \frac{p^2}{2} + V(x), \quad (2.61) \quad \{\text{blo10}\}$$

donde por simplicidad consideraremos el potencial

$$V(x) = V \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (2.62) \quad \{\text{blo11}\}$$

$a$  es el parámetro de red y  $V$  es la modulación del potencial periódico. A pesar de que este potencial no es del todo parecido al de un material real, nos permite entender algunos de los fenómenos que ocurren en los metales.

Resolviendo la ecuación diferencial que surge de (2.61) y (2.62)

$$-\frac{d^2}{dx^2}\psi(\kappa; x) + V \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\psi(\kappa; x) = \varepsilon\psi(\kappa; x) \quad (2.63) \quad \{\text{blo14}\}$$

donde  $\psi(\kappa; x) = \langle x | \kappa \rangle$ .

Las soluciones a la ecuación diferencial anterior son las funciones de Mathieu

$$\psi(\kappa; x) = ce_{\kappa \frac{a}{\pi}}\left(\frac{\pi}{a}x, \frac{a^2}{\pi^2}V\right), \quad (2.64) \quad \{\text{blo12}\}$$

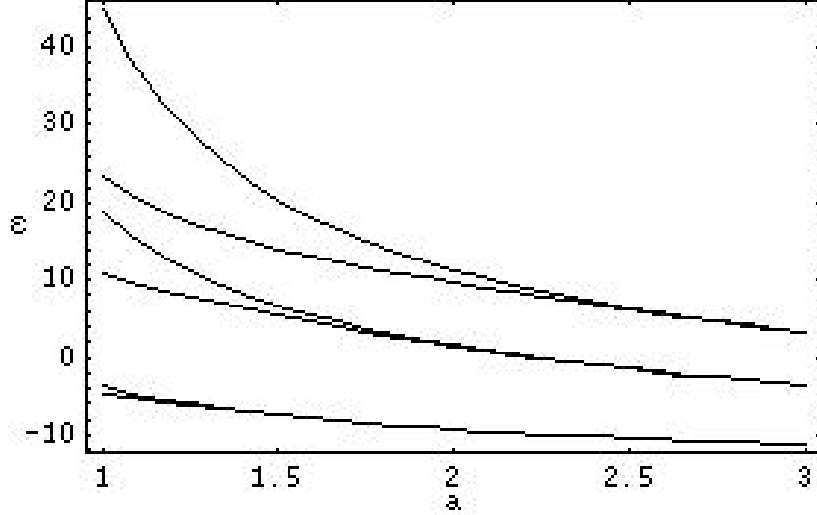


Figura 2.6: Estructura de bandas del espectro de un electrón de Bloch como función del parámetro de red imponiendo que la función  $u(\kappa; x)$  sea periódica. En este ejemplo  $V = 15$ .

donde  $ce_r(z, q)$  es la función par de Mathieu [?] que proviene de la ecuación diferencial

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + (a - 2q \cos 2z) y = 0. \quad (2.65)$$

Existe un conjunto de eigenvalores representado por  $a_r(q)$  de la función  $ce_r(z, q) = e^{irz} f(z)$  que dan lugar a funciones periódicas  $f(z)$  con período  $\pi$  ó  $2\pi$  [?]. Este es el caso de las soluciones de la ecuación (2.63). El teorema de Bloch indica que la solución de (2.63) debe tener la forma

$$\psi(\kappa; x) = e^{i\kappa x} u(\kappa; x) \quad (2.66)$$

donde la función de modulación tiene periodicidad  $u(\kappa; x + a) = u(\kappa; x)$ . De esta forma, los eigenvalores de la energía están dados por

$$\varepsilon = \frac{\pi^2}{2a^2} a_{\kappa \frac{a}{\pi}} \left( \frac{a^2}{\pi^2} V \right), \quad (2.67)$$

Al aplicar esta condición se obtiene el espectro de energías mostrado en la figura 2.5. El espectro presenta una primera banda en  $\kappa \in [0, 1]$ , otra para  $\kappa \in [1, 2]$  y finalmente  $\kappa \in [2, 3]$ .

En la figura 2.6 puede verse que a medida que aumenta el parámetro de red la estructura electrónica de bandas es reemplazada por otra de niveles discretos similar al de un sistema de átomos independientes.



## 2.5. Enlace de van der Waals

Esta es la interacción más débil de todas y es importante sólo cuando los enlaces covalentes iónicos y metálicos son muy débiles.

La interacción de van der Waals tiene un potencial dado por

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.68)$$

En la ecuación anterior  $\epsilon$  y  $\sigma$  son constantes físicas que dependen del material. La constante  $\epsilon$  tiene unidades de energía y  $\sigma$  tiene unidades de longitud. La parte de esta interacción que va como  $1/r^6$  puede derivarse de consideraciones puramente electrostáticas, sin embargo su naturaleza es en realidad cuántica [4]. Si el átomo tiene pequeñas fluctuaciones en la distribución de carga, entonces la molécula poseera un momento dipolar eléctrico. Como veremos en la sección 3.1.2, el campo eléctrico de un dipolo eléctrico es proporcional a  $1/r^3$ . Entonces, el campo eléctrico producido por el momento dipolar  $p_1$  de uno de los átomos polarizará al segundo átomo, localizado a una distancia  $r$ , con momento dipolar

$$p_2 = \alpha E_1 \sim \alpha p_1 / r^3 \quad (2.69)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de los átomos. Dado que la energía de un dipolo en un campo eléctrico es

$$U_p = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \quad (2.70)$$

como puede verse de la ecuación (3.26) entonces, la energía debida a la polarización de un átomo es

$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1 \sim -p_2 E_1 = -\alpha E_1^2 \sim -\frac{\alpha}{r^6}. \quad (2.71)$$

De esta manera, la interacción entre los átomos debe ser proporcional a  $1/r^6$ . En la figura 2.7 puede verse que el potencial de van der Waals tiene un mínimo en  $r = \sigma$  en el que la molécula es más estable. A medida que  $r \rightarrow 0$  el potencial tiende a infinito haciendo imposible que ambos átomos ocupen el mismo lugar.

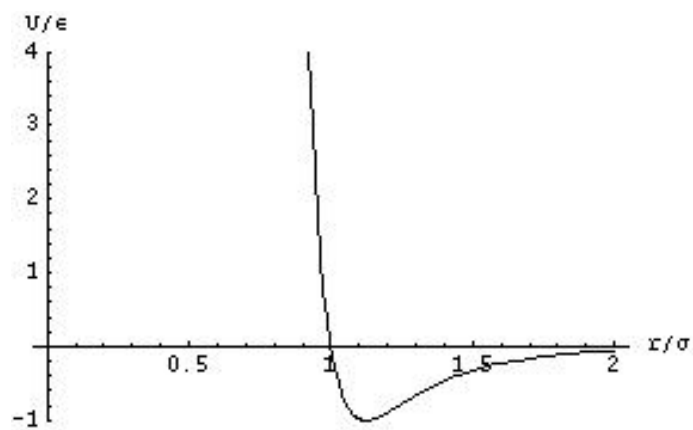


Figura 2.7: Potencial de interacción de van der Waals como función de la distancia  $r$  entre los dos átomos

{vanderwaals}

## Capítulo 3

# Propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales

Los objetivos de este capítulo son:

1. Estudiar a los materiales que tienen respuesta al campo eléctrico.
2. Enumerar las distintas respuestas que pueden presentar los materiales al campo eléctrico.
3. Estudiar el origen de la respuesta de los materiales al campo eléctrico.
4. Estudiar a los materiales que tienen respuesta al campo magnético.
5. Enumerar las distintas respuestas que pueden presentar los materiales al campo magnético.
6. Estudiar el origen de la respuesta de los materiales al campo magnético.

### 3.1. Respuesta al campo eléctrico

{hugo}

#### 3.1.1. Introducción a la electrostática

La fuerza entre dos partículas con carga  $q$  y  $Q$  que se encuentran separadas una distancia  $r$  es

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^2}, \quad (3.1)$$

y en forma vectorial

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^3} \mathbf{r}. \quad (3.2)$$

Esta se conoce como la ley de Coulomb.

Si pensamos en  $q$  como una carga de prueba y  $Q$  como la fuente entonces el campo eléctrico está dado por

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^3} \mathbf{r}. \quad (3.3)$$

En general, se puede decir que

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} \quad (3.4)$$

donde  $\mathbf{E}$  no necesariamente es el campo eléctrico de una sola carga si no que puede representar a un conjunto de ellas.

Una forma equivalente de la ley de Coulomb es la ley de Gauss

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} ds = Q \quad (3.5)$$

$\mathbf{n}$  es un vector que es perpendicular en todo punto de la superficie arbitraria  $S$  que contiene a la carga  $Q$ .

Un ejemplo es el de la carga puntual. Si colocamos a la carga  $Q$  en el interior de una superficie esférica de radio  $r$ , vemos que

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{n} = |\mathbf{E}| = E \quad (3.6)$$

y entonces

$$\epsilon_0 \oint_S \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} ds = \epsilon_0 \oint_S E ds = E \oint_S ds = \epsilon_0 E 4\pi r^2 = Q. \quad (3.7)$$

Resolviendo para el campo eléctrico encontramos que

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2}, \quad (3.8)$$

este resultado coincide con el arrojado por la ley de Coulomb.

El potencial eléctrico  $\varphi$  y el campo eléctrico se relacionan a través de

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi. \quad (3.9)$$

En el caso particular de una carga puntual es fácil verificar que el potencial

$$\varphi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.10)$$

corresponde al de una carga puntual centrada en el origen. En efecto, el gradiente de  $1/r$  es

$$\begin{aligned} \nabla \frac{1}{r} &= \nabla \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \nabla (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \\ &= -\frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2(\mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z) = -\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} = -\frac{\mathbf{r}}{r^3}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

entonces el campo eléctrico está dado por

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \nabla \frac{1}{r} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (3.12)$$

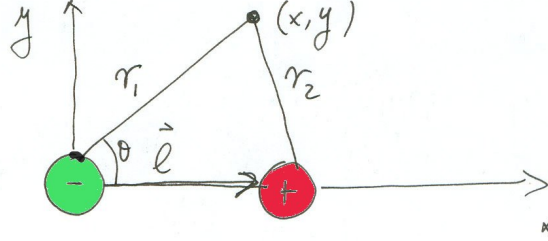


Figura 3.1: Dipolo eléctrico

{dipoloa}

En general el potencial de una distribución de carga está dado por

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' + \int \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} ds' \quad (3.13)$$

{potgeneral}

donde  $\rho$  y  $\sigma$  son las distribuciones de carga volumétrica y superficial. El campo eléctrico correspondiente es

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} dv' + \int \frac{\sigma(\mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} ds'. \quad (3.14)$$

### 3.1.2. El dipolo eléctrico

{secdipolo}

Un dipolo eléctrico consiste de una carga negativa  $-q$  y otra positiva  $q$  colocadas a una distancia muy pequeña  $l$  una de la otra como se muestra en la figura 3.1.

El potencial eléctrico de un dipolo puede calcularse a partir del potencial eléctrico de una carga puntual (3.10) como

$$\varphi = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} + \mathbf{l}|}, \quad (3.15)$$

donde

$$|\mathbf{r} + \mathbf{l}| = \sqrt{r^2 + l^2 - 2rl \cos \theta} = r \sqrt{1 + \left(\frac{l}{r}\right)^2 - 2\frac{l}{r} \cos \theta}. \quad (3.16)$$

como puede verse de la figura 3.1. Entonces el potencial puede reescribirse como

$$\varphi = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 1 + \left(\frac{l}{r}\right)^2 - 2\frac{l}{r} \cos \theta \right]^{-1/2} \quad (3.17)$$

Podemos tomar ventaja del hecho de que  $l$  es muy pequeño y expandir el potencial anterior utilizando la serie de Taylor de

$$\begin{aligned} f(x) &= (1 + x^2 - 2x \cos \theta)^{-1/2} = \frac{1}{0!} f(0) + \frac{1}{1!} \frac{df}{dx}(0) x + \dots \\ &= 1 + x \cos \theta \dots \end{aligned} \quad (3.18)$$

Utilizando esta última ecuación tenemos que el potencial puede aproximarse por

$$\begin{aligned}
 \varphi &= -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 + \frac{l}{r} \cos \theta + \dots\right) \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left(-1 + 1 + \frac{l}{r} \cos \theta + \dots\right) \\
 &= \frac{ql \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}.
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

En esta ecuación se hace evidente que la cantidad  $lq$ , que contiene información del dipolo, determina completamente a su potencial. Por este motivo definimos al momento dipolar eléctrico como

$$\mathbf{p} = ql. \tag{3.20}$$

Es fácil ver que

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{l} = rl \cos \theta \tag{3.21}$$

entonces el potencial (3.19) del dipolo se escribe finalmente como

$$\varphi = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \tag{3.22}$$

Siguiendo un procedimiento similar obtenemos que el campo eléctrico para un dipolo es

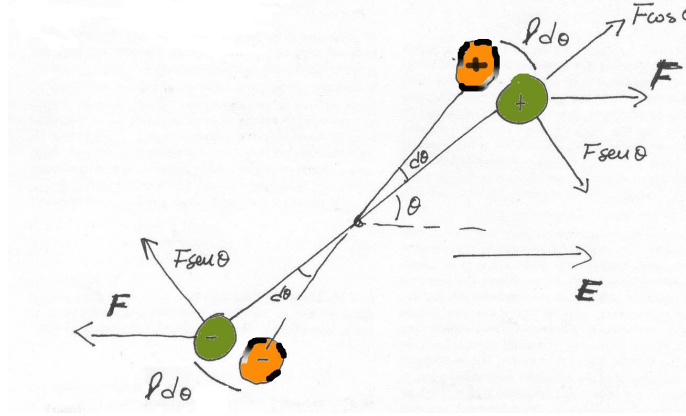
$$\begin{aligned}
 \mathbf{E} &= -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} + \mathbf{l}|^3} (\mathbf{r} + \mathbf{l}) \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ -\mathbf{r} + (\mathbf{r} + \mathbf{l}) \left[ 1 + \left(\frac{l}{r}\right)^2 + 2\frac{l}{r} \cos \theta \right]^{-3/2} \right\} \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ -\mathbf{r} + (\mathbf{r} + \mathbf{l}) \left( 1 + 3\frac{l}{r} \cos \theta \right) + \dots \right\} \\
 &= \frac{ql}{4\pi\epsilon_0 r^3} + \frac{3q\mathbf{r}l \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^4} + \dots = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{p} + \frac{3\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \mathbf{r} + \dots \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{\mathbf{p}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}}{r^5} \right] + \dots
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Otra característica importante de un dipolo es su energía en presencia de un campo eléctrico. En la figura 3.2 vemos que un diferencial de trabajo de un dipolo al rotar un ángulo muy pequeño  $d\theta$  es

$$dW = -\frac{l}{2} d\theta E q \sin \theta - \frac{l}{2} d\theta E q \sin \theta = -ld\theta E q \sin \theta = -Ep \sin \theta. \tag{3.24}$$

De esta ecuación vemos que el trabajo total medido desde  $\theta = \pi/2$  es

$$W = \int dW = -Ep \int_{\pi/2}^{\theta} d\theta \sin \theta = Ep \cos \theta = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}. \tag{3.25}$$



{dipoloener}

Figura 3.2: Energía de un dipolo en presencia de un campo eléctrico

Finalmente la energía es el negativo del trabajo

{dipoloener2}

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}. \quad (3.26)$$

De la ecuación (3.26) vemos que en presencia de un campo eléctrico, el dipolo posee la menor energía cuando se encuentra alineado con el campo eléctrico.

### 3.1.3. Polarización

Si un material está compuesto de muchas moléculas que tienen polarización o bien tienen la capacidad de polarizarse entonces podemos definir una cantidad vectorial llamada polarización

$$\mathbf{P} = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{i}_n}{dv'} \quad (3.27)$$

donde  $\mathbf{P}$  es la polarización,  $N$  es el número de dipolos presentes  $\mathbf{p}_1$  en un volumen muy pequeño  $dv'$ .

La polarización es entonces una cantidad intensiva que nos da una medida de que tan polarizado está un medio. Si un medio está constituido de moléculas que poseen un cierto momento dipolar eléctrico pero apuntan en direcciones aleatorias, la polarización será muy cercana a cero debido a la cancelación de los momentos dipolares individuales. Si por el contrario los momentos dipolares se encuentran organizados ya apuntan aproximadamente en la misma dirección  $\mathbf{P}$  será distinto de cero y el material se encontrará polarizado.

Ahora estudiamos el campo eléctrico producido por un medio polarizado. El potencial electrostático de un diferencial de volumen de un medio polarizado es

$$d\varphi = \frac{\mathbf{r} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{P} dv}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (3.28)$$

El potencial producido por todo el medio es entonces

$$\varphi = \int d\varphi = \int \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} dv'. \quad (3.29)$$

Aplicando la relación

$$\nabla \cdot (f\mathbf{F}) = f\nabla \cdot \mathbf{F} + \nabla f \cdot \mathbf{F} \quad (3.30)$$

vemos que

$$\begin{aligned} \nabla' \cdot \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{P} \right) &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla' \cdot \mathbf{P} + \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \mathbf{P} \\ &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla' \cdot \mathbf{P} + \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \cdot \mathbf{P} \end{aligned} \quad (3.31)$$

podemos reescribir la ecuación (3.29) como

$$\begin{aligned} \varphi &= - \int \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' + \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla' \cdot \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{P} \right) dv' \\ &= - \int \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' + \int \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}'}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} ds'. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Como el potencial de una distribución de carga está dado por (3.13) entonces, podemos decir que

$$\rho_P(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

$$\sigma_P(\mathbf{r}) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \quad (3.34)$$

son las distribuciones volumétrica y superficial de carga de polarización.

El campo eléctrico total, en un sistema que posee tanto cargas normales como cargas de polarización, la ley de Gauss puede escribirse como

$$\{\text{gausspol}\} \quad \epsilon_0 \oint \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} ds = Q + Q_P = Q - \int \nabla \cdot \mathbf{P} dv = Q + Q_P = Q - \oint \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} dv \quad (3.35)$$

donde hemos utilizado el teorema de la divergencia que dice

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{F} dv = \oint_S \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} ds. \quad (3.36)$$

La ecuación (3.35) puede reescribirse como una ley de Gauss modificada

$$\{\text{gaussmod}\} \quad \oint \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} ds = \oint (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \cdot \mathbf{n} ds = Q. \quad (3.37)$$

donde hemos definido una nueva cantidad física

$$\{\text{display}\} \quad \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.38)$$



llamada desplazamiento eléctrico. El desplazamiento (3.38) depende únicamente de las cargas eléctricas normales, es decir, depende solamente de las cargas eléctricas externas como se ve en la ley de Gauss modificada (3.37). El vector  $\mathbf{D}$  representa entonces al campo eléctrico aplicado. El campo eléctrico, por otro lado, depende de todas las cargas como puede verse de la ecuación (3.35). De

$$\{\text{gausspo12}\} \quad - \int \nabla \cdot \mathbf{P} dv = - \oint \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} ds = Q_P \quad (3.39)$$

podemos ver que el vector de polarización depende únicamente de la carga de polarización. La ecuación (??) indica que el campo eléctrico total  $\mathbf{E}$  es el resultado del campo eléctrico aplicado  $\mathbf{D}$  y el campo eléctrico del material polarizado  $\mathbf{P}$  como puede verse de la siguiente ecuación

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\mathbf{D} - \mathbf{P}). \quad (3.40)$$

#### 3.1.4. Susceptibilidad Eléctrica y Constante Dieléctrica

El grado de polarización depende no sólo del campo eléctrico, sino de las propiedades de las moléculas que forman el material dieléctrico. Desde el punto de vista macroscópico, el comportamiento del material se especifica completamente por una relación que se determina en forma experimental llamada ecuación constitutiva,  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$ , donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico macroscópico, esto es una relación puntual, y si  $\mathbf{E}$  varía de un punto a otro dentro del material, entonces  $\mathbf{P}$  varía igualmente. En la mayoría de los materiales,  $\mathbf{P}$  se anula cuando  $\mathbf{E}$  se anula. A los materiales los podemos dividir en aquellos con polarización permanente y sin polarización permanente. A los materiales sin polarización permanente los podemos clasificar en isotrópicos y anisotrópicos, y a estos en lineales y no lineales. En el caso en el que la polarización no es permanente y que la relación entre la polarización y el campo eléctrico externo es puntual tenemos que:  $\mathbf{E} = \mathbf{0}$  lo que implica  $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ . Y podemos escribir la siguiente relación.

$$\mathbf{P} = \chi(\mathbf{E})\mathbf{E} \quad (3.41) \quad \{\text{equ39}\}$$

con  $\chi(\mathbf{E})$  es la susceptibilidad eléctrica del material. Ahora analicemos un poco los casos en que el material es isotrópico y lineal.

Para que el material sea lineal  $\chi \equiv \text{constante}$  entonces:

$$\begin{aligned} P_x &= \chi E_x \\ P_y &= \chi E_y \\ P_z &= \chi E_z \end{aligned} \quad (3.42) \quad \{\text{equ40}\}$$

En el caso isotrópico y no lineal  $\chi \equiv \chi(E)$  tenemos

$$\begin{aligned} P_x &= \chi E_x \\ P_y &= \chi E_y \\ P_z &= \chi E_z \end{aligned} \quad (3.43) \quad \{\text{equ41}\}$$

En el caso anisotrópico y lineal  $\chi_{ij}$  son constantes con  $i = x, y, z$  y  $j = x, y, z$  tenemos

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.44) \quad \{\text{equ42}\}$$

por lo que

$$\begin{aligned} P_x &= \chi_{xx}E_x + \chi_{xy}E_y + \chi_{xz}E_z \\ P_y &= \chi_{yx}E_x + \chi_{yy}E_y + \chi_{yz}E_z \\ P_z &= \chi_{zx}E_x + \chi_{zy}E_y + \chi_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.45) \quad \{\text{equ43}\}$$

En el caso anisotrópico y no lineal tenemos  $\chi_{ij} \equiv \chi_{ij}(E)$  con  $i = x, y, z$  y  $j = x, y, z$  por lo que 3.44 lo podemos escribir como

$$\chi(E) = \begin{pmatrix} \chi_{xx}(E) & \chi_{xy}(E) & \chi_{xz}(E) \\ \chi_{yx}(E) & \chi_{yy}(E) & \chi_{yz}(E) \\ \chi_{zx}(E) & \chi_{zy}(E) & \chi_{zz}(E) \end{pmatrix} \quad (3.46) \quad \{\text{equ44}\}$$

Ahora analicemos que relación existe entre  $\epsilon_0$  y  $\chi(E)$  en forma general (medio no lineal y anisotrópico) para esto tomemos la definición de  $\mathbf{D}$  y sustituyamos en esta a 3.41 por lo que obtenemos:

$$\mathbf{D} = [\epsilon_0 + \chi(E)]\mathbf{E} \quad (3.47) \quad \{\text{equ45}\}$$

y definimos

$$\epsilon(E) = \epsilon_0 + \chi(E) \quad (3.48) \quad \{\text{equ46}\}$$

donde a 3.48 lo llamamos permitividad del medio y tiene las mismas unidades que  $\chi(E)$  y  $\epsilon_0$  por lo que escribimos a 3.48 en la forma

$$\epsilon(E) = \begin{pmatrix} \chi_{xx}(E) + \epsilon_0 & \chi_{xy}(E) & \chi_{xz}(E) \\ \chi_{yx}(E) & \chi_{yy}(E) + \epsilon_0 & \chi_{yz}(E) \\ \chi_{zx}(E) & \chi_{zy}(E) & \chi_{zz}(E) + \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (3.49) \quad \{\text{equ47}\}$$

y definimos a  $k$  como la constante dieléctrica dada por

$$k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.50) \quad \{\text{equ48}\}$$

### 3.1.5. El campo local

Unicamente en el caso de un solo dipolo el campo efectivo es igual al campo externo aplicado. Cuando hay muchos dipolos presentes, como en un sólido, el campo local toma un valor diferente. Supongamos que del material tomamos una esfera en cuyo centro se encuentra el punto en el que deseamos conocer el campo local. El campo total en el centro de la esfera estará dado por

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_m \quad (3.51) \quad \{\text{emo11}\}$$

donde  $\mathbf{E}_l$  es el campo eléctrico local,  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico macroscópico,  $\mathbf{E}_P$  es el campo eléctrico debido a la carga superficial de polarización sobre la esfera y  $\mathbf{E}_m$  es la polarización

de los átomos que se encuentran en el interior de la esfera. Primero calculamos  $\mathbf{E}_P$ . Al quitar la esfera, como muestra la figura 3.3, en la superficie queda una distribución de carga superficial dada por la ecuación (3.34). Si suponemos que la esfera es lo suficientemente pequeña entonces la polarización será uniforme en toda su extensión

$$\mathbf{P} = P\mathbf{k}. \quad (3.52)$$

La distribución de carga superficial es entonces

$$\sigma_P = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = P\mathbf{k} \cdot (-\mathbf{u}_r) = -P\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_r = -P \cos \theta, \quad (3.53)$$

donde

$$\mathbf{u}_r = \sin \theta \cos \phi \mathbf{i} + \sin \theta \sin \phi \mathbf{j} + \cos \theta \mathbf{k}. \quad (3.54)$$

Un diferencial de carga de polarización sobre la superficie es

$$dq = \sigma_P ds = -P \cos \theta \sin \theta r^2 d\theta d\phi. \quad (3.55)$$

El diferencial de campo eléctrico producido por esta distribución de cargas es entonces

$$d\mathbf{E}_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{r^2} (-\mathbf{u}_r) \quad (3.56)$$

y el campo eléctrico total está dado por la suma

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_P &= - \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{r^2} \mathbf{u}_r \\ &= \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\sin \theta \cos \phi \mathbf{i} + \sin \theta \sin \phi \mathbf{j} + \cos \theta \mathbf{k}) \cos \theta \sin \theta r^2 d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Las integrales proporcionales a  $\mathbf{i}$  y  $\mathbf{j}$  se anulan ya que contienen términos proporcionales a

$$\int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = \int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = 0. \quad (3.58)$$

La única integral que no se anula es

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_P &= P\mathbf{k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ &= P\mathbf{k} \frac{2\pi}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= -P\frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta d(\cos \theta) \\ &= P\frac{1}{2\epsilon_0} \left. \frac{\cos^3 \theta}{3} \right|_0^\pi = -P\frac{1}{2\epsilon_0} \left( -\frac{1}{3} - \frac{1}{3} \right) \\ &= P\frac{1}{2\epsilon_0} \frac{2}{3} = \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \end{aligned} \quad (3.59)$$

El campo de los dipolos del interior de la esfera está dado por

$$\mathbf{E}_m = \sum_{i=1}^n \mathbf{E}_i = \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3} + \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^5} \right] \quad (3.60)$$

Puede demostrarse que para estructuras cristalinas este campo es igual a cero

$$\mathbf{E}_m = \mathbf{0}. \quad (3.61)$$

Finalmente, el campo molecular o local está dado, de acuerdo a la ecuación (3.51)

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad (3.62)$$

### 3.1.6. Polarizabilidad

El momento dipolar de una molécula por unidad de campo polarizante se llama su polarizabilidad  $\alpha$ , es decir

$$\{\text{equ58}\} \quad \mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_l, \quad (3.63)$$

Si hay  $N$  moléculas por unidad de volumen entonces la polarización  $\mathbf{P} = N\mathbf{p}$ , combinando esta ecuación con (3.63) obtenemos

$$\{\text{equ59}\} \quad \mathbf{P} = N\alpha \left( \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right), \quad (3.64)$$

esta ecuación puede expresarse en función de la constante dieléctrica  $K$ , ya que  $\mathbf{P} = (K - 1)\epsilon_0 \mathbf{E}$ , de este modo la ecuación (3.64) se convierte en

$$\{\text{equ60}\} \quad \alpha = \frac{3\epsilon_0(K - 1)}{N(K + 1)}. \quad (3.65)$$

Esta ecuación es la ecuación de Clausius-Mossotti.

La polarizabilidad se separa en cuatro casos principales, esto son

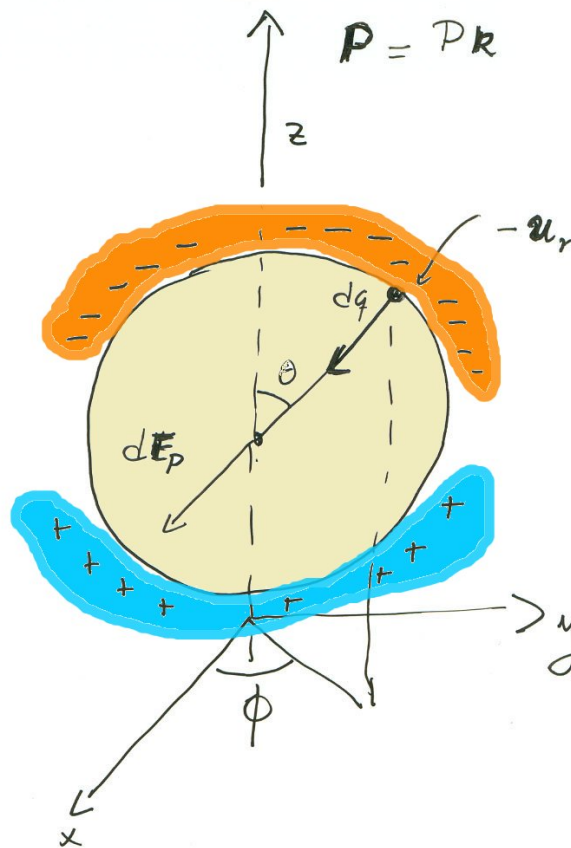
**Electrónica** Desplazamiento de las capas electrónicas con respecto al núcleo debido a la fuerza del campo eléctrico local.

**Dipolar o Molecular** Se debe al momento dipolar de las moléculas que forman un material.

**Interfacial** Acumulación de carga en interfases.

**Iónica** Desplazamiento de un ion cargado con respecto a otro.

En este texto sólo trataremos a las dos primeras.



{campolocalfig1}

Figura 3.3: Polarización y campo local

### 3.1.7. Polarizabilidad Electrónica

La densidad de carga para una nube electrónica de radio  $R_0$  es

$$\{\text{equ61}\} \quad \rho = \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} \quad (3.66)$$

y empleando la ley de Gauss tenemos

$$\begin{aligned} \epsilon_0 E_l 4\pi r^2 &= \frac{Zer^3 \frac{4}{3}\pi}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} \\ &= Ze \frac{r^3}{R_0^3} \end{aligned} \quad (3.67)$$

y como  $p = Zer$  deducimos que

$$\{\text{equ63}\} \quad \alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad (3.68)$$

### 3.1.8. Polarizabilidad Molecular

De la mecánica estadística tenemos que si  $A$  es una cantidad física entonces

$$\{\text{eqump1}\} \quad \langle A \rangle = \frac{\sum_E A(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E e^{-E/k_B T}}, \quad (3.69)$$

donde  $E$  es la energía. Tenemos que la energía de una molécula polar en un campo magnético local es

$$\{\text{eqump2}\} \quad E(x, p) = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_l \quad (3.70)$$

y tenemos que

$$\{\text{eqump3}\} \quad \langle P_{0z} \rangle = \frac{\int dp^3 \int d\omega^3 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi P_{0z} e^{-[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}I\omega^2 - P_0 E_l \cos \theta]\beta}}{\int dp^3 \int d\omega^3 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}I\omega^2 - P_0 E_l \cos \theta]\beta}} \quad (3.71)$$

$$\{\text{eqump4}\} \quad \langle P_{0z} \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \sin \theta P_0 \cos \theta e^{P_0 E_l \cos \theta \beta}}{\int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{P_0 E_l \cos \theta \beta}} \quad (3.72)$$

Si definimos a  $Z = \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{P_0 E_l \cos \theta \beta}$ , podemos escribir a la relación (3.72) como

$$\{\text{eqump5}\} \quad \langle P_{0z} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial E_l}. \quad (3.73)$$

Al integrar  $Z$  obtenemos

$$\{\text{eqump6}\} \quad Z = \frac{1}{E_l P_0 \beta} [e^{-E_l P_0 \beta} - e^{E_l P_0 \beta}] = \frac{2}{E_l P_0 \beta} \sinh(E_l P_0 \beta), \quad (3.74)$$

al efectuar (3.73) obtenemos

$$\{\text{eqump7}\} \quad \langle P_{0z} \rangle = -\frac{K_B T}{E_l} + P_0 \coth\left(\frac{E_l P_0}{K_B T}\right) = P_0 \left[ \coth\left(\frac{E_l P_0}{K_B T}\right) - \frac{1}{\frac{E_l P_0}{K_B T}} \right] \quad (3.75)$$

la relación (3.75) se conoce como formula de Langevin. Desarrollando la a (3.75) en series para  $\frac{E_l P_0}{K_B T} \ll 1$ , obtenemos

$$\{eqump8\} \quad \langle P_{0z} \rangle \approx \frac{1}{3} P_0 \frac{E_l P_0}{K_B T}, \quad (3.76)$$

como  $\langle P_{0z} \rangle$  es el momento dipolar efectivo promedio, entonces  $P = N \langle P_{0z} \rangle$  que tiene la dirección de  $E_l$ , en concecuencia (3.76) la podemos escribir como

$$\frac{1}{N} P = \frac{P_0^2}{3K_B T} E_l \quad (3.77) \quad \{eqump9\}$$

de donde vemos que la polarizabilidad es

$$\alpha = \frac{P_0^2}{3K_B T} \quad (3.78) \quad \{eqump10\}$$

### 3.1.9. Ferroelectricidad

Vimos que el campo  $E_l$  es el responsable de la polarización de las moléculas individuales. La relación entre  $E_l$ , la polarización  $P$  y el campo eléctrico macroscópico  $E$  es (??) (??). En la mayoría de los casos la polarización es proporcional a  $E$  de modo que  $E_l$  se anula cuando  $E$  tiende a cero, pero la ecuación (??) también es compatible con

$$E_l = \frac{1}{3\epsilon_0} P_0 \quad (3.79) \quad \{equ82\}$$

cuando  $E = 0$ , es decir si existe una polarización  $P_0$  esta creara en la molécula un campo eléctrico que tiende a polarizarla. Con toda seguridad, existe un campo polarizante; pero si este campo da origen a una polarización distinta de  $P_0$  estonces la solución no es auto consistente. Por tanto si  $N$  es el número de moléculas por unidad de volumen,

$$P_0 = N\alpha E_l = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} P_0 \quad (3.80) \quad \{equ83\}$$

que se satisface cuando  $P_0 = 0$  o cuando

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = 1. \quad (3.81) \quad \{equ84\}$$

Por consiguiente la condicion para que se de una polarizacion permanente es (3.81).

El ejemplo mas conocido de material ferroeléctrico es el titanato de bario,  $BaTiO_3$ , que presenta un momento dipolar espontaneo a temperaturas inferiores a  $408K$ . Otros materiales con un comportamiento ferroeléctrico y sus temperaturas críticas se muestran en la tabla 3.1.

### 3.1.10. Teoría de Landau de Transiciones de Fase

Recordemos que el potencial de Helmholtz es

$$F(T, V, P) \equiv u - TS = TS + \sum_{i=1}^n X_i Y_i - TS = \sum_{i=1}^n X_i Y_i = -PV + EP \quad (3.82) \quad \{equ92n\}$$

Compuesto	Temperatura Crítica
$KNbO_3$	$T_c = 708K$
$PbTiO_3$	$T_c = 765K$
$LiNbO_3$	$T_c = 1480k$
$KH_2PO_4$	$T_c = 123K$

Cuadro 3.1: Materiales ferroeléctricos y sus temperaturas críticas. [5]

{ferro}

y considerando volumen constante, tenemos a  $F$  en forma diferencial como

$$dF = -SdT + EdP \quad (3.83) \quad \{\text{equ93n}\}$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (3.84) \quad \{\text{equ94n}\}$$

si  $T = \text{constante}$

$$dF = EdP \quad (3.85) \quad \{\text{equ95n}\}$$

$$\frac{1}{T}[Q(A) - Q(B)] \leq \frac{1}{T}[u(A) - u(B) + \frac{1}{T}W_{A \rightarrow B}] \leq S(B) - S(A) \quad (3.86) \quad \{\text{equ96n}\}$$

$$[u(A) - TS(A)] - [u(B) - TS(B)] \geq -W_{A \rightarrow B} \quad (3.87) \quad \{\text{equ97n}\}$$

$$-W_{A \rightarrow B} \leq [-F(B) + F(A)] = \Delta F \quad (3.88) \quad \{\text{equ98n}\}$$

$$W_{A \rightarrow B} \geq \Delta F \quad (3.89) \quad \{\text{equ99n}\}$$

si  $W_{A \rightarrow B} = 0$  y reversible

$$\Delta F = 0 \quad (3.90) \quad \{\text{equ100n}\}$$

y

$$F(A) = F(B) \quad (3.91) \quad \{\text{equ101n}\}$$

Energía libre de Landau tiene la forma

$$F(P, T, E) = PE + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \dots \quad (3.92) \quad \{\text{equ88}\}$$

con  $g_n \equiv g_n(T)$ . En el equilibrio térmico el valor de  $P$  esta dado por el mínimo de  $F$  y en ese valor se define la energía libre de Helmholtz.

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots \quad (3.93) \quad \{\text{equ89}\}$$

Para obtener un estado ferroeléctrico

$$g_2 = \gamma(T - T_0) \quad (3.94) \quad \{\text{equ90}\}$$



### 3.1.11. Primer Orden

$$\{equ91\} \quad \gamma(T - T_0)P_s + g_4 P_s^3 = 0 \quad (3.95)$$

lo que implica

$$\{equ92\} \quad P_s = 0 \quad (3.96)$$

$$\{equ93\} \quad P_s^2 = \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)(T_0 - T), \quad (3.97)$$

para  $T \geq T_0$   $P_0 = 0$  es la unica raiz real. Para  $T < T_0$  tenemos

$$|P_s| = \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)^{1/2} (T - T_0)^{1/2}. \quad (3.98) \quad \{equ94\}$$

### 3.1.12. Segundo orden

$g_4 < 0$  tenemos que dejar a  $g_6$  para evitar  $F \rightarrow -\infty$

$$\gamma(T - T_0)P_s - |\gamma_4|P_s^3 + g_6 P_s^5 = 0 \quad (3.99) \quad \{equ95\}$$

lo que implica

$$P_s = 0 \quad (3.100) \quad \{equ96\}$$

o

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6 P_s^4 = 0 \quad (3.101) \quad \{equ97\}$$

## 3.2. Respuesta al campo magnético

{tonio}

### 3.2.1. Las corrientes de magnetización $\mathbf{j}_M$ y $\mathbf{J}_M$

Empecemos con la ley de Biot - Savart

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (3.102) \quad \{21\}$$

La ecuación anterior quiere decir que para todo campo magnético  $\mathbf{B}$  siempre existe una posible configuración de densidad de corriente  $\mathbf{J}$  que lo origina.

Ahora expresemos la ley de Biot Savart de una forma diferente:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \nabla_{\mathbf{r}} \times \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} = \nabla_{\mathbf{r}} \times \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.103) \quad \{22\}$$

Para obtener la ecuación 3.103 a partir de 3.102 usamos los siguientes resultados matemáticos:

$$\nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = - \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (3.104) \quad \{23\}$$

$$\nabla \times (\varphi \mathbf{F}) = \nabla \varphi \times \mathbf{F} + \varphi \nabla \times \mathbf{F} \quad (3.105) \quad \{24\}$$

Si tomamos  $\varphi = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$  entonces combinando 3.104 y 3.105 obtenemos

$$\nabla_{\mathbf{r}} \times \left( \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{J}(\mathbf{r}') \right) = \left( \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') + \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \nabla_{\mathbf{r}} \times \mathbf{J}(\mathbf{r}')$$

pero  $\nabla_{\mathbf{r}} \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') = 0$  puesto que las derivadas se hacen respecto a las coordenadas  $x, y, z$  y  $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$  depende de las coordenadas  $x', y', z'$ . Por lo tanto

$$\nabla_{\mathbf{r}} \times \left( \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{J}(\mathbf{r}') \right) = \left( \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') = \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}$$

De regreso a la ecuación 3.103 identificamos a la parte derecha de la igualdad como el potencial vectorial  $\mathbf{A}$  porque la definición de  $\mathbf{A}$  es

$$\{25\} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (3.106)$$

Por lo tanto

$$\{26\} \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (3.107)$$

Ahora, simplifiquemos la expresión para  $\mathbf{A}$  llevando a cabo la siguiente aproximación  $\mathbf{r} \gg \mathbf{r}'$ . Lo que equivale a decir que vamos a evaluar el potencial  $\mathbf{A}$  muy lejos del material de volumen  $V'$ . Entonces al usar el teorema de Taylor:  $f(\mathbf{r}') = f(\mathbf{0}) + \nabla_{\mathbf{r}'} f(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{r}' + \dots$  Por lo tanto

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \nabla_{\mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \bigg|_{\mathbf{r}'=0} \cdot \mathbf{r}' + \dots = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \bigg|_{\mathbf{r}'=0} \cdot \mathbf{r}' + \dots = \frac{1}{|\mathbf{r}|} \left( 1 + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}|^2} \right)$$

en dónde en el segundo paso nos hemos auxiliado de la ecuación 3.104 y además hemos supuesto que el volumen  $V'$  se haya localizado en el origen. Entonces la expresión para  $\mathbf{A}$  queda como la suma de dos integrales. La primera incluye las corrientes externas al material y la segunda corresponde propiamente al material magnético:

$$\{27\} \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi|\mathbf{r}|} \int_{v'} \mathbf{J}(\mathbf{r}') + \frac{\mu_0}{4\pi|\mathbf{r}|^3} \int_{v'} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' \mathbf{J}(\mathbf{r}') \quad (3.108)$$

Desarrollemos el segundo integrando

$$(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') = x_i x_i \mathbf{J}(\mathbf{r}')$$

dónde hemos usado la notación de Einstein:  $\sum_{i=1}^3 \equiv x_i x_i$  entonces

$$\begin{aligned} \int_{v'} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') &= \int_{v'} x_i x_i \mathbf{J}(\mathbf{r}') = x_i \int_{v'} x'_i \mathbf{J}(\mathbf{r}') = x_i \int_{v'} x'_i (J_1(\mathbf{r}'), J_2(\mathbf{r}'), J_3(\mathbf{r}')) \\ \{28\} \quad &= x_i \int_{v'} x'_i (J'_1, J'_2, J'_3) \end{aligned} \quad (3.109)$$

dónde  $J'_1 \equiv J_1(\mathbf{r})'$ . Resolvamos una de las tres integrales de 3.109:

$$x_i \int_{v'} x'_i J'_i = x_i \int_{v'} x'_i \mathbf{J}' \cdot \frac{\partial \mathbf{r}'}{\partial x'_j} = x_i \int_{v'} (\mathbf{J}' \cdot \nabla x'_j) x'_i =$$

$$\begin{aligned}
& \langle \text{porque } \mathbf{J} \cdot \nabla x_j = \left( \frac{\partial x_j}{\partial x_1}, \frac{\partial x_j}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial x_j}{\partial x_j}, \dots \right) \cdot (J_1, J_2, \dots, J_j, \dots) = \\
& \quad (0, 0, \dots, 1, \dots) \cdot (J_1, J_2, \dots, J_j, \dots) = J_j \rangle \\
& = x_i \left( \int_{v'} \nabla \cdot (\mathbf{J}' x'_i x'_j) - \int_{v'} (\nabla \cdot \mathbf{J}') x'_i x'_j - \int_{v'} \mathbf{J}' \cdot (\nabla x'_i) x'_i x'_j \right) = \\
& = x_i \left( \oint x'_i x'_j \mathbf{J}' \cdot \mathbf{n} - \int_{v'} \nabla \cdot \mathbf{J}' x'_i x'_j - \int_{v'} \mathbf{J}' \cdot (\nabla x'_i) x'_j \right) \quad (3.110) \quad \{29\}
\end{aligned}$$

La primera integral es aproximadamente el flujo de corriente que atraviesa un volúmen que contenga a todo el material, es decir, que contenga a  $V'$ . Por lo tanto, podemos escoger un volúmen de integración suficientemente grande para evitar todo tipo de corriente y hacer que el flujo sea cero. Así pues:

$$\oint x'_i x'_j \mathbf{J}' \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.111) \quad \{30\}$$

Por otro lado, si la densidad de carga  $\rho$  es independiente del tiempo, la ecuación de continuidad  $\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial \rho}{\partial t}$  nos permite deshacernos de la segunda integral:

$$\int_{v'} \nabla \cdot \mathbf{J}' x'_i x'_j = 0 \quad (3.112) \quad \{31\}$$

Entonces:

$$x_i \int_{v'} x'_i J'_j = -x_i \int_{v'} x'_j J'_i \quad (3.113) \quad \{32\}$$

A partir de 3.113 se obtiene

$$x_i \int_{v'} x'_i J'_j = \frac{1}{2} x_i \int_{v'} (x'_i J'_j - x'_j J'_i) = \frac{1}{2} x_i \int_{v'} (\delta_{jn} \delta_{mi} - \delta_{jm} \delta_{ni}) x'_m J'_n =$$

en dónde en el último paso hemos empleado la definición

$$\begin{aligned}
\delta_{im} x'_m &= \sum_{m=1}^3 \delta_{im} x'_m = x'_i \\
&= \frac{1}{2} x_i \int_{v'} \epsilon_{kjm} \epsilon_{kni} x'_m J'_n = \frac{1}{2} \int_{v'} \epsilon_{kjm} \epsilon_{kni} x_i x'_m J'_n = \\
&= \frac{1}{2} \int_{v'} [\mathbf{r}' \times \mathbf{r}]_k \epsilon_{kjm} J'_n = \frac{1}{2} \int_{v'} [\mathbf{r}' \times \mathbf{r}]_k \epsilon_{jnk} J'_n = \\
&= \frac{1}{2} \int_{v'} (\mathbf{J} \times [\mathbf{r}' \times \mathbf{r}])_j = \frac{1}{2} \int_{v'} (\mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') \times \mathbf{r})_j
\end{aligned}$$

En los pasos anteriores hemos usado las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
\delta_{jn} \delta_{mi} - \delta_{jm} \delta_{ni} &= \epsilon_{kjm} \epsilon_{kni} \\
(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i &= \sum \epsilon_{ikl} \mathbf{A}_k \mathbf{B}_l \\
\epsilon_{kjm} &= \epsilon_{nkj} = \epsilon_{jnk}
\end{aligned}$$

Por lo tanto

$$x_i \int_{v'} x'_i J'_j = \frac{1}{2} \int_{v'} [(\mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}')) \times \mathbf{r}]_j \quad (3.114) \quad \{33\}$$

Al sustituir la ecuación 3.114 en la ecuación 3.109 y el resultado a su vez en 3.108 obtenemos:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r} \int_{v'} \mathbf{J}(\mathbf{r}') + \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \frac{1}{2} \int_{v'} \mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') \right] \times \mathbf{r} \quad (3.115) \quad \{34\}$$

Definimos

$$\{34a\} \quad m \equiv \frac{1}{2} \int_{v'} \mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') \quad (3.116)$$

A  $m$  se le conoce como momento dipolar magnético. Entonces, el potencial vectorial debido puramente al material magnético es

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mathbf{m} \times \mathbf{r}$$

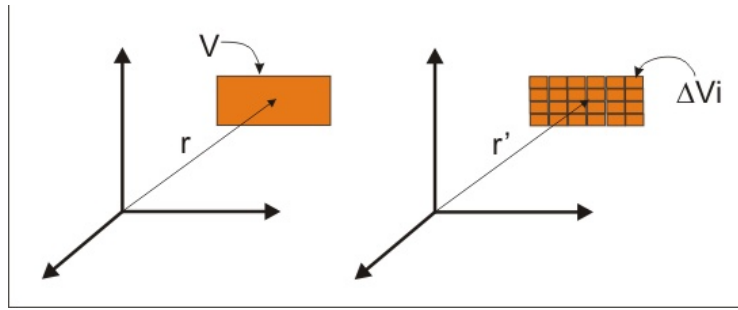
Un caso más general es cuando el volumen del material no se haya localizado en el origen, sino en un  $\mathbf{r}'$ , entonces

$$\{35\} \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (3.117)$$

En la ecuación anterior  $\mathbf{m}$  es el momento magnético de un material localizado en  $\mathbf{r}'$ . Para una descripción más precisa del material, supondremos ahora que éste se haya formado por el conjunto de muchos pedacitos de material con volumen  $\Delta v_i$ . Entonces, cada uno de estos volumencitos tiene su propio momento magnético  $\mathbf{m}_i$ . Realicemos ahora otra de esas abstracciones matemáticas odiosas que sin embargo terminan por facilitarnos la vida y ser felices: supongamos que los volumencitos son infinitamente pequeños y entonces definimos la cantidad  $M$  como

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}') = \lim_{\Delta v_i \rightarrow 0} \frac{\mathbf{m}_i(\mathbf{r}')}{\Delta v_i}$$

Entonces



{fig1}

Figura 3.4:

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{M}(\mathbf{r}') \Delta v \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}$$

Así que el potencial vectorial total del volumen  $V$  está dado por

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=0}^n \mathbf{M}(\mathbf{r}') \Delta v_i \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \mathbf{M}(\mathbf{r}') \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} = \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \mathbf{M}(\mathbf{r}') \times \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\end{aligned}$$

En el paso anterior se empleó la ecuación 3.103. Ahora usamos el siguiente resultado matemático:

$$\mathbf{A} \times \nabla \Psi = \Psi \nabla \times \mathbf{A} - \nabla \times (\Psi \mathbf{A})$$

para obtener:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla_{\mathbf{r}'} \times \mathbf{M}(\mathbf{r}') - \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \nabla_{\mathbf{r}'} \times \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.118) \quad \{36\}$$

o lo que es lo mismo:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{v'} \frac{\nabla_{\mathbf{r}'} \times \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_{s'} \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \mathbf{n}' \quad (3.119) \quad \{37\}$$

Comparamos las ecuaciones 3.119 y 3.107 para definir dos corrientes de magnetización:

$$\nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{J}_M(\mathbf{r}) \quad (3.120) \quad \{38\}$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{n}} \equiv \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (3.121) \quad \{39\}$$

observese que  $\mathbf{j}$  es efectivamente una corriente superficial, pues es normal al vector de superficie  $\hat{\mathbf{n}}$ .

### 3.2.2. El campo $\mathbf{H}$ y condiciones de continuidad.

Según la ley de Ampere en el caso de campos eléctricos estáticos

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_{efectiva} \quad (3.122) \quad \{40\}$$

Pues resulta que la ley de Ampere se sigue cumpliendo dentro de un material magnético si la  $\mathbf{J}_{efectiva}$  es la suma de las  $\mathbf{J}$  verdaderas, más las  $\mathbf{J}_M$  de magnetización. Entonces

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{J} + \mathbf{J}_M) = \mu_0 (\mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M}) \quad (3.123) \quad \{41\}$$

Entonces

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \right) = \mathbf{J}$$

Definimos la cantidad  $\mathbf{H}$  como

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (3.124) \quad \{42\}$$

Ahora veamos lo que ocurre en la frontera de un material magnético. El primer resultado se basa en la inexistencia de monopolos magnéticos dentro del material, al menos. Para ello

consideramos un volúmen diferencial que encierre parte del material magnético y parte del exterior. Además, tomemos un volúmen tal que la distancia que une las caras externa e interna sea 0, es decir,  $l \rightarrow 0$  en la figura. Entonces

$$\int_v \nabla \cdot \mathbf{B} = \oint_a \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{B}_{c1} \cdot \hat{\mathbf{n}}_1 A_c + \mathbf{B}_{c2} \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 A_c + \mathbf{B}_f \cdot \hat{\mathbf{n}}_3 A_f = 0$$

Pero como  $l \rightarrow 0$  entonces  $A_f = 0$ . Entonces

$$\mathbf{B}_{c1} \cdot \hat{\mathbf{n}}_1 = \mathbf{B}_{c2} \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 \quad (3.125) \quad \{43\}$$

Es decir, la componente del campo magnético que es normal a la superficie es continua al pasar del material al exterior. El segundo resultado se basa en la ley de Ampere en ausencia de campos eléctricos cambiantes en el tiempo:  $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}$ . Entonces hagamos la siguiente integral sobre la superficie encerrada  $s$  por una trayectoria que pase dentro del material magnético y por fuera de él. Suponemos que es tan pequeña que en cada tramo el campo es tomado como constante. Además suponemos que el trayecto  $h$  que une el camino exterior con el interior es tan pequeño que se toma como 0.

$$\int_s (\nabla \times \mathbf{H}) \cdot \hat{\mathbf{n}}' = \int_s \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}'$$

Entonces

$$\begin{aligned} \int_s \nabla \times \mathbf{H} \cdot \mathbf{n}' &= \oint_c \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{t}} = \mathbf{H}_2 \cdot \hat{\mathbf{t}} l + \mathbf{H}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 \frac{h}{2} + \mathbf{H}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_1 \frac{h}{2} - \mathbf{H}_1 \cdot \hat{\mathbf{t}} l - \mathbf{H}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_1 \frac{h}{2} - \mathbf{H}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2 \frac{h}{2} = \\ &= (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) \cdot \hat{\mathbf{t}} l = \int_s \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}' \cong \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}' l h + \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{n}}' l \end{aligned}$$

Ahora, si tomamos en cuenta que  $h \rightarrow 0$ , entonces, no pasa ninguna corriente volumétrica por el área  $s$  pero si podría pasar una corriente superficial  $\mathbf{j}$  (ver figura). Entonces

$$\{44\} \quad (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) \cdot \hat{\mathbf{t}} = \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{n}}' \quad (3.126)$$

La ecuación anterior quiere decir que si existen corrientes en la superficie del material entonces la componente de  $\mathbf{H}$  paralela a la superficie no es continua al pasar del material al exterior.

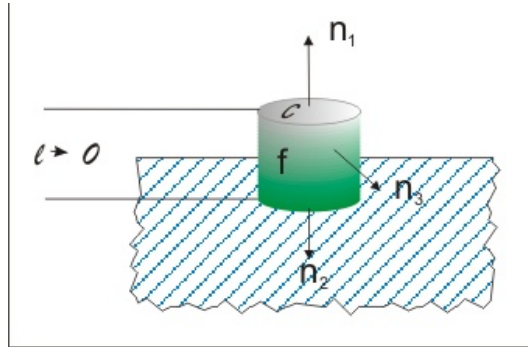


Figura 3.5:

{fig2}

### 3.2.3. Energía de un dipolo en un campo magnético

Un dipolo magnético puede verse como simplemente un anillo de corriente. Por lo tanto produce su propio campo magnético. Entonces, si colocamos este anillo en un campo magnético externo, ambos campos interactúan y ejercen una fuerza que obliga al dipolo a girar. Se  $\mathbf{B}$  un campo magnético uniforme y pongamos un dipolo dentro de este campo. la fuerza ejercida por el campo  $\mathbf{B}$  sobre una carga en movimiento se expresa:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

dónde  $\mathbf{v}$  es la velocidad de la carga. Por tanto:

$$\mathbf{J} = qn\mathbf{v}$$

Entonces la fuerza ejercida sobre un pedazo del anillo de corriente es:

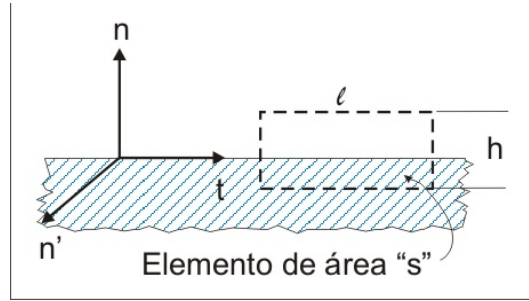
$$d\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} dv$$

Entonces

$$\mathbf{F} = \int_v \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (3.127) \quad \{45\}$$

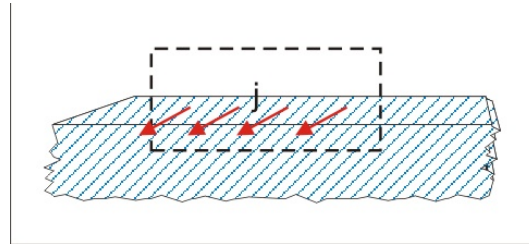
De la figura vemos que  $F_1$  se cancela con  $F_2$  y  $F_3$  con  $F_4$  pero éste último par de fuerzas tienen diferente línea de acción y por lo tanto provocan una torca sobre el anillo

$$\boldsymbol{\tau} = \int_v \mathbf{r} \times d\mathbf{F} = \int_v \mathbf{r} \times (\mathbf{J} \times \mathbf{B}) \quad (3.128) \quad \{46\}$$



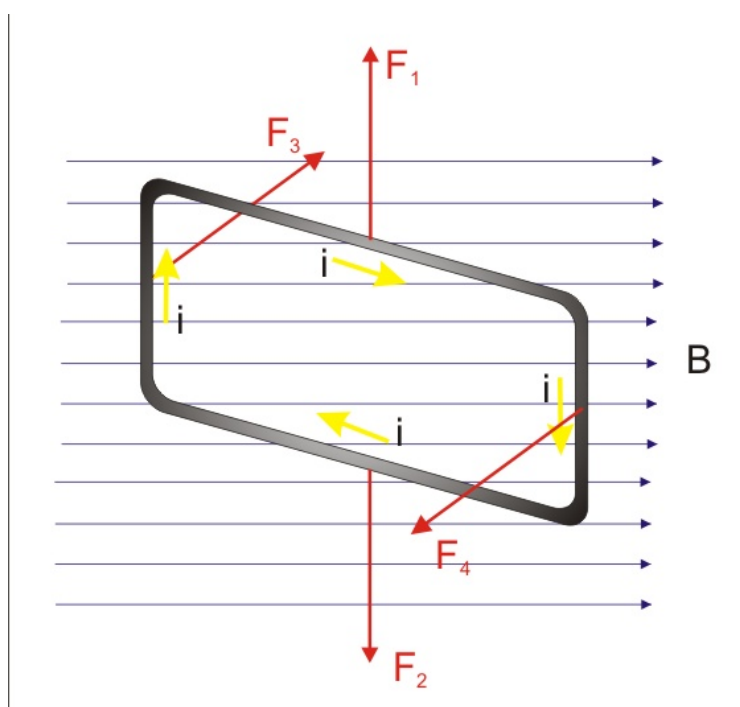
{fig3}

Figura 3.6:



{fig4}

Figura 3.7:



{fig5}

Figura 3.8:



Al considerar  $\mathbf{B}$  constante entonces

$$\boldsymbol{\tau} = -\mathbf{B} \times \int_v \mathbf{r} \times \mathbf{J}$$

Ahora usmos la definición de momento magnético 3.116 para expresar la torca como:

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \quad (3.129) \quad \{47\}$$

o en magnitud:

$$\tau = mB \sin \theta$$

Ésta torca tiende a alinear el momento magnético (el vector de momento magnético es normal a la superficie que encierra el anillo de corriente) con el campo magnético externo  $\mathbf{B}$ . Por lo tanto podemos asociar una energía potencial al sistema campo-dipolo por medio del trabajo necesario para rotar al dipolo.

$$W = \int_{\theta} \tau = mB \int_{\theta} \sin \theta = -mB \cos \theta = u_m$$

Por lo tanto, la energía potencial asociada al sistema campo-dipolo es

$$u_m = -mB \cos \theta = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{m} \quad (3.130) \quad \{48\}$$

### 3.2.4. El campo magnético molecular

Por alguna razón, un átomo, una molécula o algo que sea así de pequeño, siente en promedio, un campo magnético mayor al que sentiría, digamos, un alfiler dentro de un material. Probablemente sea debido a que en zonas del orden de magnitud de unas cuantas moléculas, sus respectivos momentos dipolares magnéticos se hallan ordenados, y por tanto, contribuyen de manera cooperativa para aumentar el campo magnético en esa pequeña vecindad. En cambio, un alfiler es tan grande pero tan grande, que no ve ningún orden en los momentos magnéticos moleculares. Pudiera haber razones con mayor o menor tinte teológico pero desgraciadamente, están muy, muy, muy fuera del alcance de este manual. En fin, sea cual fuese la razón, el cálculo tradicional del campo magnético molecular se da a continuación.

Apliquemos un campo  $\mathbf{B}_{aplicado}$  constante y con dirección  $\hat{\mathbf{k}}$  sobre un material. Este campo magnetiza al material. Supongamos que es un material decente y por tanto la magnetización tiene la dirección del campo magnético aplicado.

$$\mathbf{M} = M_0 \hat{\mathbf{k}} \quad (3.131) \quad \{48a\}$$

Entonces, el campo magnético tradicional, es decir, aquel que medimos macroscópicamente con un aparato, está dado por  $\mathbf{B}$ . El campo magnético local se obtiene considerando que existe una corriente superficial alrededor del punto en cuestión, y además, naturalmente, considerando el campo magnético de las moléculas vecinas, es decir.

$$\mathbf{B}_m = \mathbf{B} + \mathbf{B}_s + \mathbf{B}_{vecinos} \quad (3.132) \quad \{48b\}$$

Dónde  $\mathbf{B}_s$  es el campo magnético producido por la corriente superficial. Pero resulta que el campo magnético de los átomos vecinos tiende a anularse:

$$\mathbf{B}_{\text{vecinos}} = 0 \quad (3.133) \quad \{49\}$$

Usted podría dudar del hecho anterior y realizar el cálculo... pero sería herejía. Calculemos entonces el campo producido por la corriente superficial y para ello simplifiquemos dicha superficie considerandola como una esfera. Desde la figura podemos intuir la

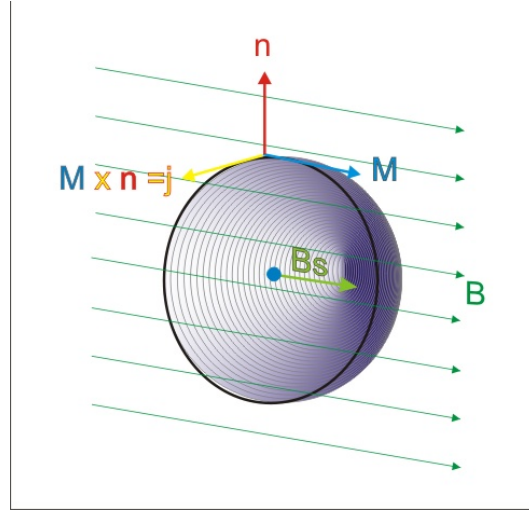


Figura 3.9:

{fig6}

dirección del campo magnético  $\mathbf{B}_s$  en el centro de la esfera ( $\mathbf{r}^*$ ). De la ecuación 3.102

$$\mathbf{B}_s(\mathbf{r}^*) = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_s \frac{\mathbf{j} \times (\mathbf{r}^* - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}^* - \mathbf{r}|} \quad (3.134) \quad \{50\}$$

Con ayuda de la ecuación 3.121 y del hecho  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$

$$\mathbf{H}_s = \frac{1}{4\pi} \oint_s \frac{\mathbf{M} \times \hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{r}^* - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}^* - \mathbf{r}|}$$

para facilitarnos el cálculo consideremos que el origen de nuestro sistema de coordenadas coincide con el origen del centro de la esfera. Entonces  $\mathbf{r}^* = 0$  y  $\hat{\mathbf{n}} = \mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{H}_s = \frac{1}{4\pi} \oint_s \frac{(M_0 \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{r}') \times \mathbf{r}'}{r'^3} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{(M_0 \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{r}') \times \mathbf{r}'}{r'^3} r'^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

desarrollaremos en coordenadas esféricas a  $M_0 \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{r}'$

$$\begin{aligned} M_0 \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{r}' &= M_0 \hat{\mathbf{k}} \times (\sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta \hat{\mathbf{k}}) = \\ &= M_0 (\hat{\mathbf{j}} \sin \theta \cos \varphi - \hat{\mathbf{i}} \sin \theta \sin \varphi) \end{aligned}$$

entonces

$$(M_0 \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{r}') \times \mathbf{r}' = r' M_0 (-\hat{\mathbf{k}} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \hat{\mathbf{i}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi - \hat{\mathbf{k}} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \hat{\mathbf{j}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi)$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_s &= \frac{M_0 \hat{\mathbf{k}} r'^3}{4\pi r'^3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \sin \theta d\theta d\varphi) = \\ &= \frac{\mu_0 \hat{\mathbf{k}} 2\pi}{4\pi} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{\mu_0 \hat{\mathbf{k}}}{2} \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2M_0 \hat{\mathbf{k}}}{3} \\ \mathbf{H}_s &= \frac{2\mathbf{M}}{3} \end{aligned} \quad (3.135) \quad \{51\}$$

Las integrales en las componentes  $\hat{\mathbf{i}}$  y  $\hat{\mathbf{j}}$  se eliminan porque  $\int_0^{2\pi} \sin \varphi = 0$  y  $\int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = \int_0^\pi \frac{\sin 2\theta}{2} d\theta = 0$ . Y entonces:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_m &= \mathbf{H} + \mathbf{H}_s = \mathbf{H} + \frac{2}{3}\mathbf{M} \\ \Rightarrow \frac{\mathbf{B}_m}{\mu_0} &= \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} + \frac{2}{3}\mathbf{M} \\ \mathbf{B}_m &= \mathbf{B} + \mu_0 \frac{2}{3}\mathbf{M} \end{aligned} \quad (3.136) \quad \{52\}$$

### 3.2.5. El diamagnetismo de Langevin

Un material diamagnético es aquel que en cuanto se somete a un campo magnético externo  $\mathbf{B}_0$ , tiene un campo magnético  $\mathbf{B}$  en su interior menor que  $\mathbf{B}_0$ . Como se verá a continuación esto provoca que el material rechaze el campo  $\mathbf{B}_0$ . Esto quiere decir que la constante de permeabilidad magnética  $k_m$  es menor que 1.

$$\mathbf{B} = k_m \mathbf{B}_0 \quad (3.137) \quad \{53\}$$

la explicación clásica del diamagnetismo viene directamente de la ley de Lenz.

.En un circuito conductor cerrado, la corriente inducida aparece en una dirección tal que ésta se opone al cambio que la produce”

Desde un punto de vista clásico, los electrones giran alrededor del núcleo del átomo, comportándose entonces como si hubiera una corriente en un anillo conductor. Entonces, al aplicarse el campo externo  $\mathbf{B}_0$  hay un cambio en el flujo magnético a través del anillo. Siguiendo la ley de Lenz, debe aparecer una corriente inducida que se oponga al aumento del flujo magnético. Es decir, la corriente inducida producirá un campo magnético  $\mathbf{B}'$  que se opondrá al campo magnético externo aplicado:  $\mathbf{B}_0$ . Dado que  $\mathbf{B}'$  está en dirección contraria a  $\mathbf{B}_0$  el campo neto dentro del material  $\mathbf{B}$  es menor que  $\mathbf{B}_0$ .

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 - \mathbf{B}' \quad (3.138) \quad \{54\}$$

Como ejemplo considerese un electrón que gira alrededor de un átomo, como se ve en a) de la figura. Luego acercamos por la izquierda el polo norte de un imán (inciso b)). Entonces

hay un aumento de flujo que según la ley de Lenz, deberá ser contrareestado mediante una corriente inducida  $j'$ . La regla de la mano derecha nos dice que  $i'$  debe ir en el sentido mostrado en el c) de la figura. Como puede observarse, el campo  $\mathbf{B}'$  inducido es opuesto a  $\mathbf{B}_0$ . Por último, la aparición de la corriente inducida  $i'$  es equivalente a considerar una corriente  $i_{equivalente}$  o  $i_{neta}$ .

$$\{55\} \quad i_{neta} = i - i' \quad (3.139)$$

Es decir, en este caso, la corriente tiene que disminuir para cumplir con la ley de Lenz. Para que la corriente disminuya es necesario que la velocidad angular  $w$  decrezca también.

En el caso opuesto, es decir, si hubieramos acercado el polo sur del imán, puede usted seguir el mismo razonamiento y encontrar que el campo  $\mathbf{B}'$  inducido también se opone a  $\mathbf{B}_0$  pero que ahora, esto se logra con

$$\{56\} \quad i_{neta} = i + i' \quad (3.140)$$

Ahora, cuantifiquemos el razonamiento anterior. Imaginemos un electrón muy feliz girando alrededor de un núcleo, también muy feliz puesto que no hay campo magnético externo. Entonces, aplicando las leyes de Newton:

$$\{57\} \quad \mathbf{F}_{coulomb} = m_e w_0^2 R \quad (3.141)$$

Luego apliquemos un campo magnético  $\mathbf{B}_0$  perpendicular al plano de la órbita. Aplicando nuevamente las leyes de Newton tenemos:

$$\{58\} \quad \mathbf{F}_{coulomb} + \mathbf{F}_{magnética} = m_e (w_0 \pm \Delta w)^2 R \quad (3.142)$$

Sustituyendo la ecuación 3.154 en 3.155

$$m_e w_0^2 R + q|\mathbf{v} \times \mathbf{B}| = 2m_e w_0^2 \pm m_e R w_0 \Delta w + m_e R \Delta w^2$$

podemos despreciar el término  $m_e R \Delta w^2$  en la ecuación anterior si suponemos que  $\Delta w$  es muy pequeño. Entonces, dado que  $\mathbf{v}$  es perpendicular a  $\mathbf{B}_0$  se tiene

$$qvB = \pm 2m_e w_0 \Delta w R$$

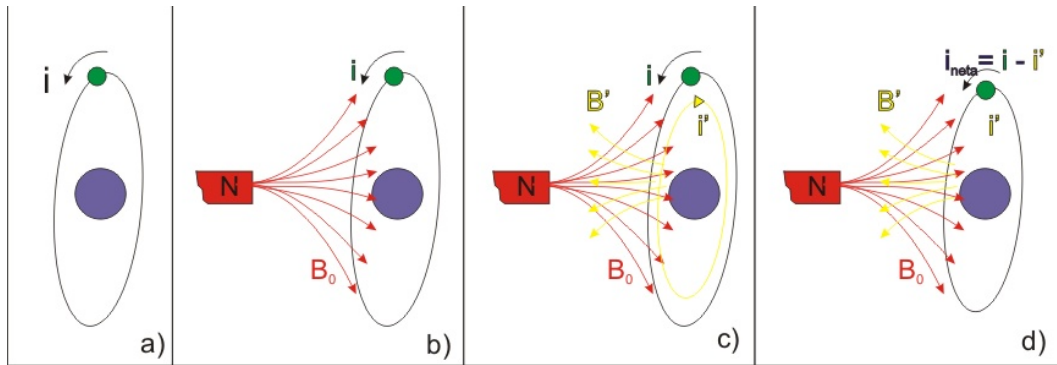


Figura 3.10:

{fig7}

Aproximando  $v = (w_0 + \Delta w)R$  por  $v \simeq w_0 R$  obtenemos

$$\{60\} \quad \Delta w = \pm \frac{qB}{2m_e} = \mp \frac{eB}{2m_e} \quad (3.143)$$

dónde  $q$  es la carga del electrón y debe incluir el signo respectivo.  $B$  es la magnitud del campo magnético aplicado.

Ahora relacionemos el cambio en la frecuencia angular  $\Delta w$  con un cambio en el momento magnético  $\Delta m$ . El momento magnético está dado por  $\mathbf{m} = I\mathbf{A}$  dónde  $I$  es la corriente en el circuito cerrado y  $\mathbf{A}$  es el área que encierra el circuito. Entonces, si  $T$  es el periodo de un electrón de carga  $q = e$  alrededor del núcleo, la corriente es:

$$I = \frac{q}{T} = \frac{\frac{e}{2\pi}}{w_0 \pm \Delta w} = \frac{e(w_0 \pm \Delta w)}{2\pi} \quad (3.144) \quad \{61\}$$

y el momento magnético es

$$m = \frac{ew_0 R^2}{2} \pm \frac{e\Delta w R^2}{2} = \frac{ew_0 R^2}{2} \pm \left(\mp \frac{eB}{2m_e}\right) \frac{eR^2}{2} \equiv m_0 + \Delta m \quad (3.145) \quad \{62\}$$

Porque el área encerrada por el circuito es el área de la órbita del electrón:  $A = \pi R^2$ .

$$\Delta m = -\frac{e^2 R^2}{4m_e} B \quad (3.146) \quad \{63\}$$

Por lo tanto De la definición de la susceptibilidad magnética  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} = \chi \frac{\mathbf{B}}{\mu_0}$  obtenemos otra relación

$$\Delta M = N \Delta m = -N \frac{e^2 R^2}{4m_e} B = -\frac{N \mu_0 e^2 R^2}{4m_e} \frac{B}{\mu_0} = \chi \frac{B}{\mu_0}$$

dónde  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen. nos queda entonces la siguiente expresión para la susceptibilidad magnética

$$\chi = -\frac{N \mu_0 e^2 R^2}{4m_e} \quad (3.147) \quad \{64\}$$

Esta ecuación fue obtenida suponiendo que el electrón se halla siempre a una distancia  $R$  del núcleo en una órbita circular plana. pero en el caso de una órbita más caprichosa en tercera dimensión todavía se tienen medios para calcular  $\chi$  pensando en una distancia promedio  $\langle r \rangle$  del electrón respecto al núcleo.

$$\chi = -\frac{N \mu_0 e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \quad (3.148) \quad \{64b\}$$

### 3.2.6. Paramagnetismo

Un material paramagnético es aquel que en presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{B}_0$ , responde produciendo un campo magnético propio  $\mathbf{B}'$  en el mismo sentido que  $\mathbf{B}_0$ , produciendo un campo neto  $\mathbf{B} > \mathbf{B}_0$  en el interior del material. Por lo tanto, en los materiales paramagnéticos  $k_m$  es mayor que 1 según la ecuación 3.137.

El paramagnetismo se origina porque un dipolo magnético (un circuito de corriente) tiende a alinearse en la dirección del campo magnético aplicado  $\mathbf{B}_0$ . Dónde por "alineación" de un dipolo entendemos que es el vector de momento dipolar  $\mathbf{m}$  el que se alinea con  $\mathbf{B}_0$ . A su vez, el dipolo magnético produce un campo magnético  $\mathbf{B}'$  en la dirección y sentido de  $\mathbf{m}$ . Así pues,  $\mathbf{B}'$  se alinea con  $\mathbf{B}_0$  y el campo magnético resultante es mayor. Este tipo de materiales son atraídos por  $\mathbf{B}_0$ .

Abordemos ahora el paramagnetismo desde un punto de vista cuántico. Hasta ahora hemos

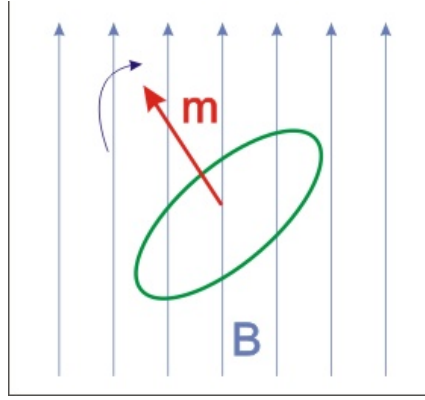


Figura 3.11:

{fig8}

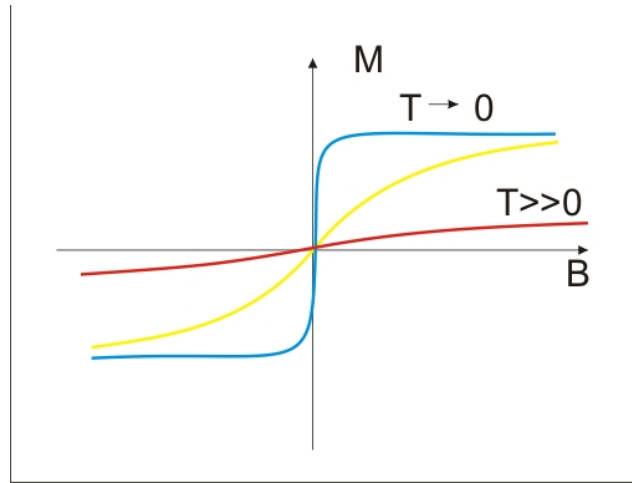


Figura 3.12:

{fig8a}

relacionado el momento magnético  $\mathbf{m}$  de un sistema formado por un electrón girando en una órbita circular alrededor de un núcleo, con su momento angular  $\mathbf{L}$

$$\{54m\} \quad \mathbf{m} = I\mathbf{A} = \frac{-ewR^2}{2} = \frac{-e}{2m_e}(R)(m_e R w) = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{R} \times \mathbf{p} = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (3.149)$$

En la teoría cuántica todas las partículas elementales tienen un momento magnético intrínseco relacionado con su momento angular intrínseco  $\mathbf{S}$  llamado espín, mediante una ecuación similar a la 3.149. Adicionalmente algo que esté formado por partículas elementales como por ejemplo, un átomo, tendría una relación semejante a la 3.149.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (3.150) \quad \{\text{dipolo55}\}$$

dónde  $\mathbf{J}$  es la suma de todos los momentos angulares de las partículas, ya sea debido a momentos angulares por rotación ( $\mathbf{L}$ ) o intrínsecos ( $\mathbf{S}$ ).

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} \oplus \mathbf{S} \quad (3.151) \quad \{55a\}$$

dónde el simbolo  $\oplus$  significa que ésta operación sigue las reglas de Hund, las cuales veremos en el siguiente capítulo. A la constante  $\gamma$  se le llama razón giromagnética y sirve para poder ajustar los experimentos a la ecuación 3.137. A la constante  $\mu_B$  se le conoce como magnetón de Bohr y tiene un valor de

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \quad (3.152) \quad \{56\}$$

A la constante  $g$  se le conoce como factor de desdoblamiento espectroscópico y tiene una función similar a  $\gamma$  solo que  $g$  puede calcularse teóricamente

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{3J(J+1)}$$

Sabemos que un dipolo en un campo magnético externo tiene una energía dpotencial de  $U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$  según la ecuación 3.130. Dónde  $\mathbf{m}$  es el momento magnético. Dado que un átomo también tiene un momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$ , entonces un átomo dentro de un campo magnético externo tendrá una energía de

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (3.153) \quad \{56a\}$$

Sin embargo, según la mecánica cuántica, la proyección del vector  $\boldsymbol{\mu}$  sobre el vector  $\mathbf{B}$  solo puede tomar valores discretos, por lo tanto la energía dada por 3.153 se discretiza:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = m_J g \mu_B B \quad (3.154) \quad \{57\}$$

dónde  $m_J g \mu_B$  es la proyección de  $\boldsymbol{\mu}$  sobre  $\mathbf{B}$  y a  $m_J$  se le conoce cómo número cuántico azimutal y tiene los valores

$$m_J = J, J-1, \dots, -J \quad (3.155) \quad \{58\}$$

Como ejemplo consideremos el caso de un átomo con un único electrón dónde el momento magnético orbital neto es cero ( $L = 0$ ). Entonces la única contribución al momento magnético total proviene del espín (spin) del electrón, por lo tanto, usando las ecuaciones 3.151, 3.154 y 3.155 se tiene

$$|\mathbf{J}| = |\mathbf{L} \oplus \mathbf{S}| = S = \frac{1}{2}$$

$$m_J = J, J+1, \dots, -J = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + J(J+1) - J(J+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{1}{2J}$$

$$U = \pm \mu_B B \quad (3.156) \quad \{59\}$$

Lo cual significa que el átomo considerado (con memento orbital cero y con un solo electrón) tiene solamente dos estados de energía disponibles. Sabemos que estadísticamente siempre hay más átomos en los niveles bajos de energía que en los niveles más altos. Es decir, los estados de mayor energía tienen menor probabilidad de estar ocupados que los estados menos energéticos. Ésto se expresa matemáticamente considerando que la cantidad de átomos en un estado con energía  $U$  es proporcional a  $N(U) = e^{-U/(k_B T)}$  (distribución de Maxwell). Entonces si  $\tau \equiv k_B T$  la proporción de átomos con energía  $U$  es:

$$\{60\} \quad P(U) = \frac{N(U)}{\sum_i N(U_i)} = \frac{e^{-U/\tau}}{\sum_i N(U_i)} \quad (3.157)$$

Con la ecuación 3.157 podemos obtener el promedio (o valor esperado) de cualquier propiedad  $A$  que dependa de la energía  $U$ :

$$\begin{array}{rcl} \text{Sea } A_1 & = & A(U_1) \\ A_2 & = & A(U_2) \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \end{array}$$

entonces

$$\{61\} \quad \langle A \rangle = A_1 P(U_1) + A_2 P(U_2) + \dots \quad (3.158)$$

Por ejemplo, calcularemos el valor esperado de  $\mu$  cuando  $\mu$  es paralelo al campo externo  $B$ , es decir

$$\{61a\} \quad U = \mu \cdot B = \mu B \quad (3.159)$$

$$U_1 = \mu B$$

$$U_2 = -\mu B$$

$$A_1 = \mu_1 = \mu$$

$$A_2 = \mu_2 = -\mu$$

$$P(U_1) = \frac{e^{-\mu B/\tau}}{\sum_i N(U_i)}$$

$$P(U_2) = \frac{e^{+\mu B/\tau}}{\sum_i N(U_i)}$$

$$\sum_i N(U_i) = e^{-U_1/\tau} + e^{-U_2/(k_B T)} = e^{-\mu B/\tau} + e^{\mu B/\tau}$$

Entonces

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu e^{-\mu B/\tau} + (-\mu) e^{\mu B/\tau}}{e^{-\mu B/\tau} + e^{\mu B/\tau}}$$

$$\langle \mu \rangle = \mu \tanh(\mu B/\tau)$$



Un procedimiento alterno para calcular el promedio del momento magnético  $m$  es usando la función de partición de  $z$ , como se muestra a continuación.

Empezamos de manera similar usando la distribución de maxwell de la energía:  $\rho(u) = e^{u/(k_B T)}$ , entonces:

$$\langle m(u) \rangle = \frac{\int e^{-u/\tau} m(u) du}{\int e^{-u/\tau} du} = \frac{e^{-u/\tau} \frac{u}{B} du}{\int e^{-u/\tau} du}$$

dónde hemos usado la ecuación 3.159. Además notamos que

$$\frac{\partial}{\partial T} \int e^{-u/(k_B T)} du = \int e^{-u/(k_B T)} \frac{u}{k_B T^2} du = \frac{1}{k_B T^2} \int e^{-u/k_B T} \frac{u}{B} B du$$

Entonces

$$\langle m(u) \rangle = \frac{k_B T^2}{B} \frac{\partial}{\partial T} \int e^{-u/\tau} du. \quad (3.160) \quad \{63\}$$

si

$$si \int e^{-u/\tau} du = e^{-U_1/\tau} + e^{-U_2/\tau} = e^{U/\tau} + e^{-U/\tau}. \quad (3.161) \quad \{64\}$$

Entonces

$$\frac{\partial}{\partial T} \int e^{-u/(k_B T)} du = \frac{U}{k_B T^2} (e^{U/\tau} - e^{-U/\tau}) \quad (3.162) \quad \{65\}$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.161, 3.162 en la ecuación 3.160 llegamos al resultado esperado:

$$\langle m(u) \rangle = \frac{\frac{U}{B} e^{U/\tau} - \frac{U}{B} e^{-U/\tau}}{e^{U/\tau} + e^{-U/\tau}} = \frac{\mu e^{U/\tau} - \mu e^{-U/\tau}}{e^{U/\tau} + e^{-U/\tau}} = \mu \tanh(\mu B/\tau)$$

Un átomo con momento angular de número cuántico  $J$  situado en un campo magnético, posee  $2J + 1$  niveles de energía igualmente espaciados como indica la ecuación 3.155. Para este caso

$$\langle m \rangle = gJ\mu_B \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)gJ\mu_B B/k_B T}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{gJ\mu_B B/k_B T}{2J} \quad (3.163) \quad \{62a\}$$

$$cuando \frac{B}{T} \ll 1 \text{ se tiene } M \simeq B \frac{C}{T} \quad (3.164) \quad \{62b\}$$

dónde a

$$C = \frac{g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (3.165) \quad \{62c\}$$

se le conoce como Constante de Curie. A la ecuación 3.164 se le llama Ley de Curie.

Ahora expliquemos cuales son las reglas de la operación  $\oplus$ . Estas reglas se aplican a cada capa de un átomo y determinan el orden en que los electrones ocupan los orbitales en el estado fundamental.

Reglas de Hund.

1. El valor del espín total  $S$  es el máximo permitido por el principio de exclusión de Puli.

2. El valor del momento angular orbital  $L$  es el máximo compatible con este valor de  $S$ .
3. El valor del momento angular total  $J$  es  $|L - S|$  cuando menos de la mitad de la capa está ocupada y  $L + S$  cuando más de la mitad de la capa está ocupada. Cuando la capa esta llena justamente a la mitad,  $L = 0$ , y entonces,  $J = S$ .

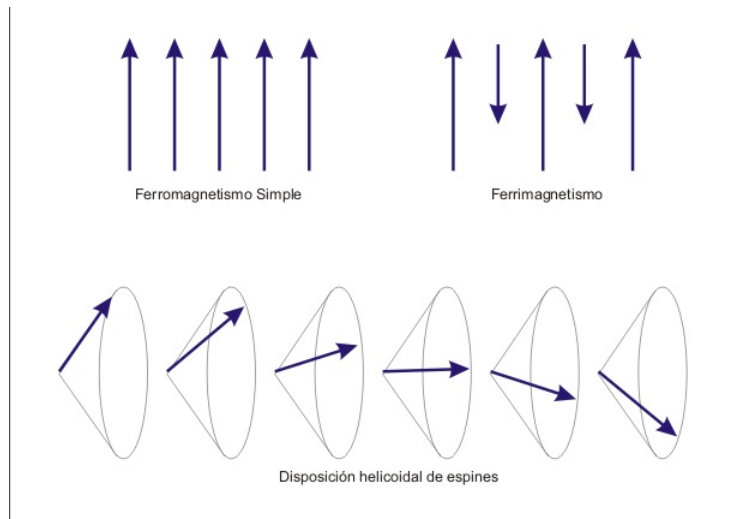
### 3.2.7. Ferromagnetismo

Se dice que un material es ferromagnético cuando posee un momento magnético incluso en ausencia de campo magnético externo. Por ello se dice que estos materiales presentan un campo magnético espontáneo.

Considerese una barra de hierro. Al acercarla a un imán permanente el hierro se magnetiza y así permanece aún cuando se ha retirado el imán, pudiendose levantar pequeños trozos de hierro con la barra. Este momento magnético espontáneo solo existe por debajo de una temperatura llamada "Temperatura de Curie" es mayor entre más frío esté el material. Cuando  $T = 0$  el momento magnético espontáneo es máximo y se le conoce como momento de saturación.

La existencia del momento magnético espontáneo nos hace suponer que los momento dipolares atómicos interaccionan de tal manera que se mantienen ordenados aún cuando se suprime el campo magnético externo. Éste orden puede darse de distintas maneras:

- Cuando todos los espines señalan a una sola dirección decimos que el orden es propio del ferromagnetismo simple.
- Cuando se intercalan espines hacia arriba y hacia abajo decimos que el orden es propio del Ferrimagnetismo.
- También está la disposición helicoidal de espines y un montón más de configuraciones caprichosas.



{fig9}

Figura 3.13:



# Bibliografía

- [1] <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch13/unitcellframe.html> (2006).
- [2] R. A. Serway, C. J. Moses, y C. A. Moyer, *Física Moderna* (Thompson, México, 2006), cap. 8.1.
- [3] R. A. Serway, C. J. Moses, y C. A. Moyer, *Física Moderna* (Thompson, México, 2006), cap. 8.2-8.5.
- [4] S. Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids* (Wiley, Sussex, England, 2000), cap. 2.2.
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, EUA, 1996), cap. 13.