

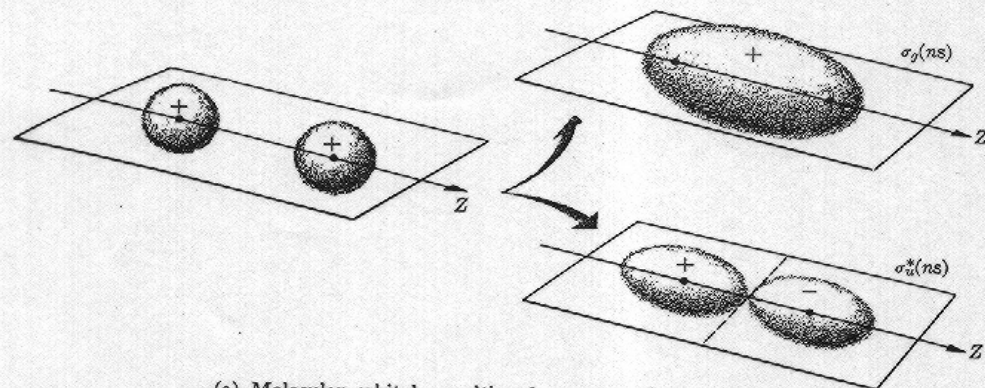
Dalle molecole ai solidi

Introduzione alla struttura elettronica dei solidi

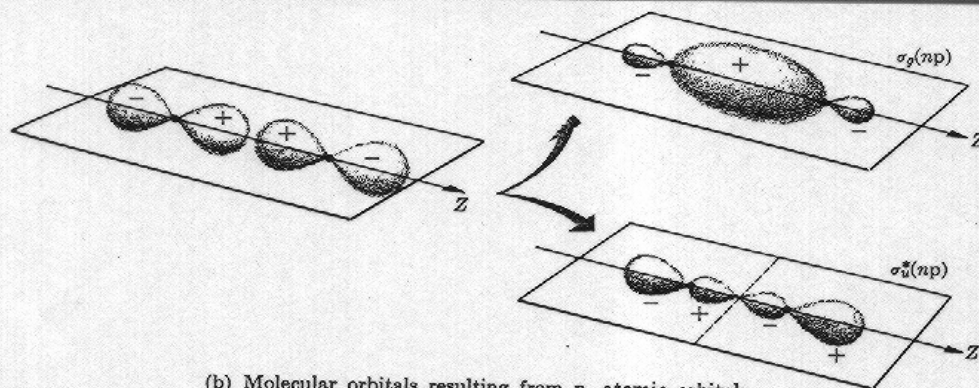
L.Sangaletti

Corso di Struttura della Materia

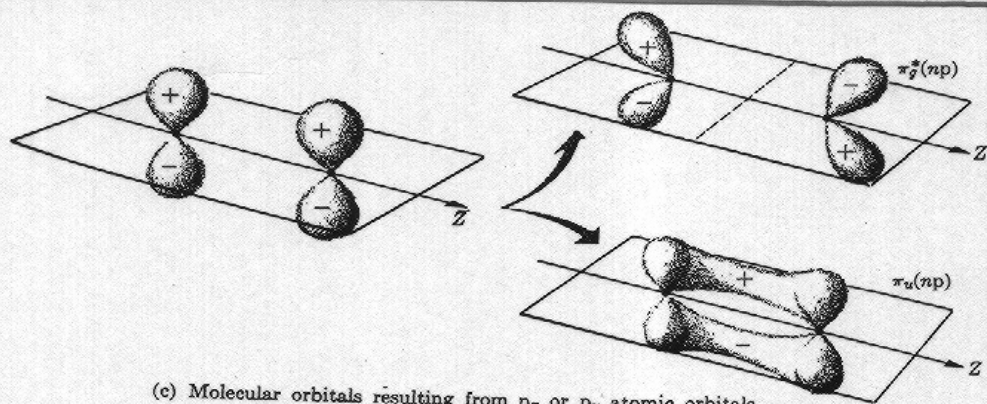
a.a. 2007-2008



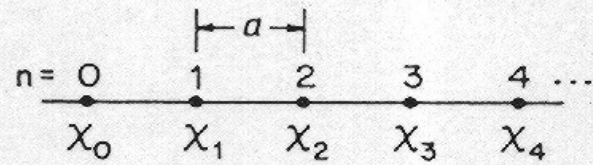
(a) Molecular orbitals resulting from s atomic orbitals



(b) Molecular orbitals resulting from p_z atomic orbitals



(c) Molecular orbitals resulting from p_x or p_y atomic orbitals



$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \cdot \chi_n$$

n = indice di sito

a = costante reticolare = spaziatura tra gli atomi

χ_n = orbitale atomico n -esimo

e^{ikna} = fattore di fase

$$k=0 \quad \psi_0 = \sum_n e^0 \cdot \chi_n = \sum_n \chi_n$$

$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$

A horizontal line with four circles. All circles are shaded with diagonal lines, representing in-phase atomic orbitals.

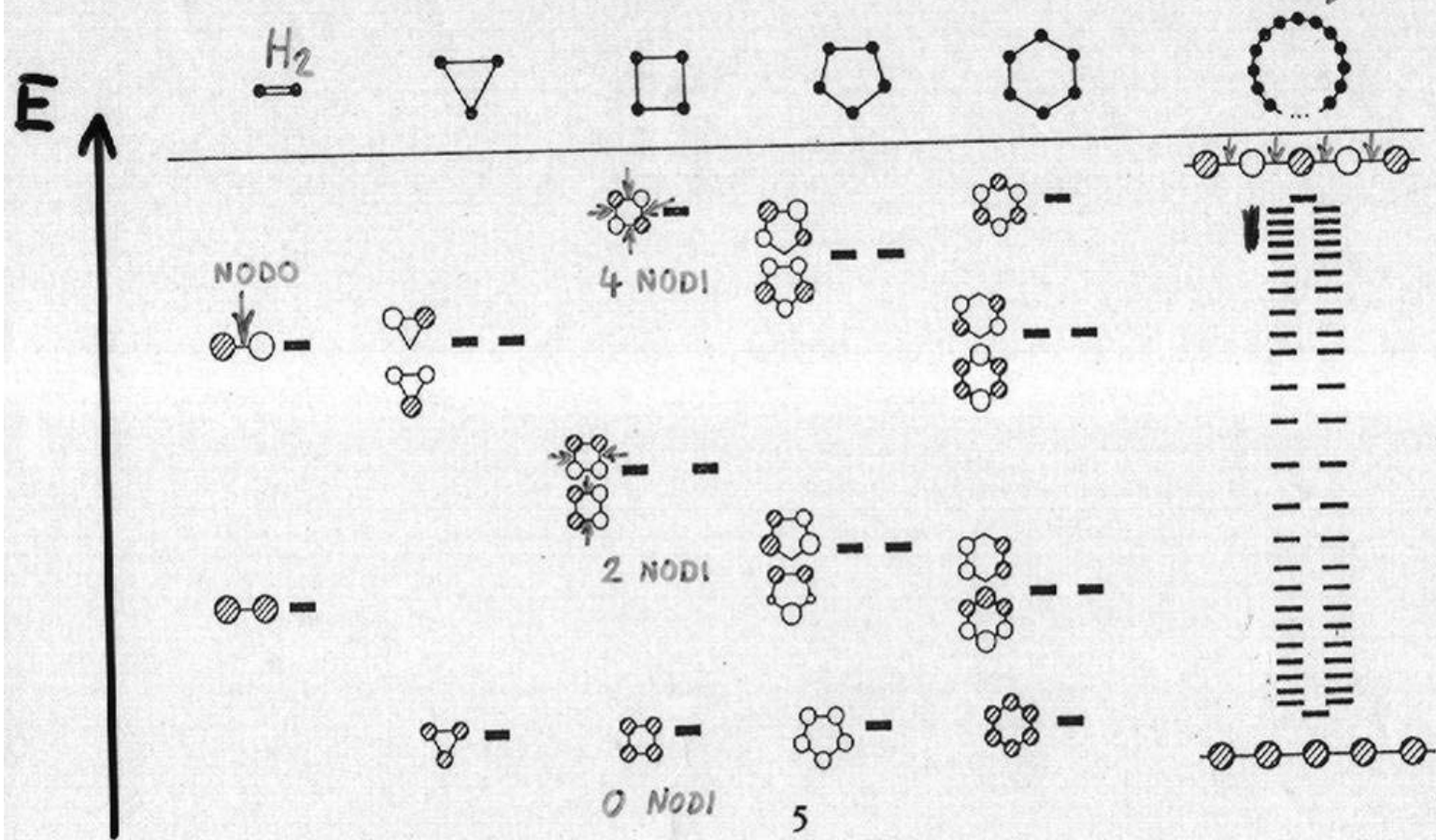
$$k=\frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{\pi in} \cdot \chi_n = \sum_n (-1)^n \cdot \chi_n$$

$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$

A horizontal line with four circles. The circles alternate in shading: shaded, unshaded, shaded, unshaded, representing out-of-phase atomic orbitals.

BANDE E ORBITALI IN UNA DIMENSIONE

DALLA MOLECOLA LINEARE INFINITA ALLA MOLECOLA CICLICA



IL NUMERO DI NODI CRESCE CON L'ENERGIA

La molecola di benzene (C_6H_6)

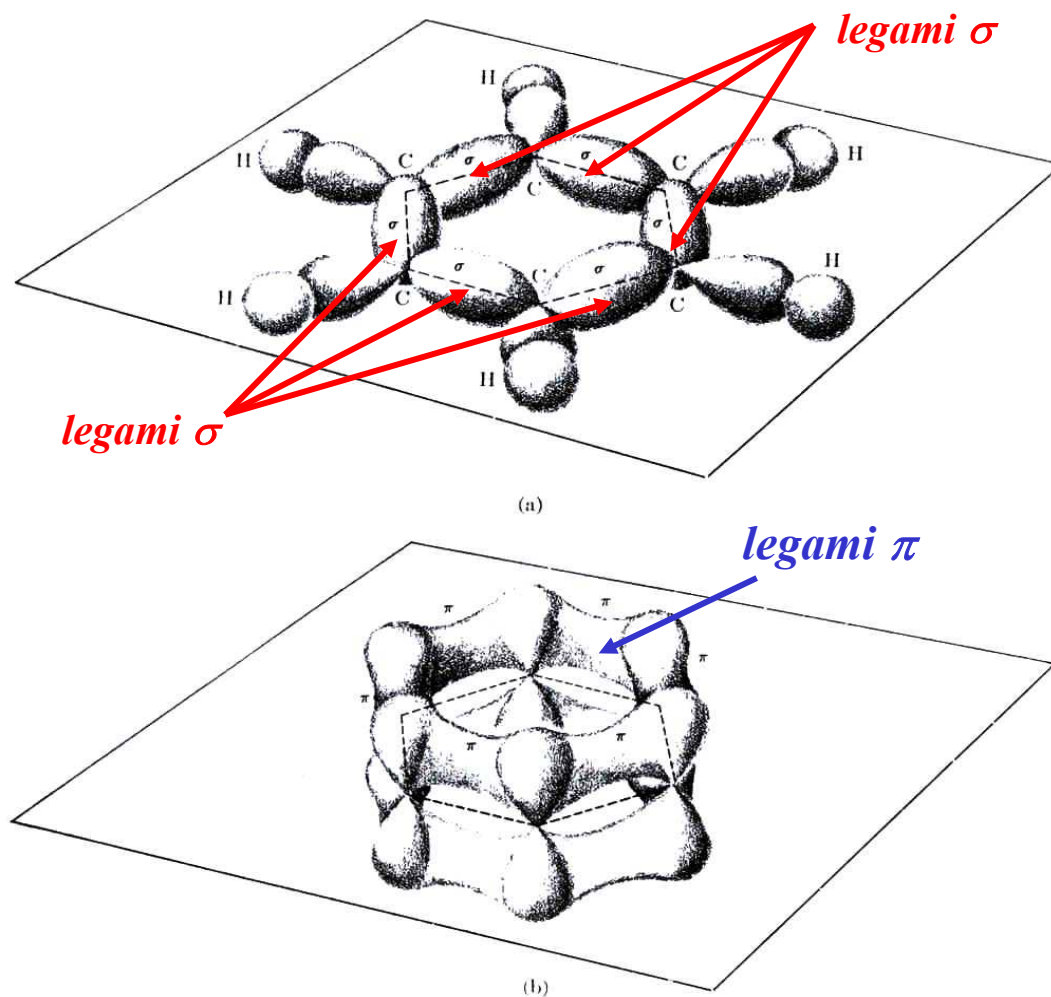


Fig. 5-28. Benzene molecular orbitals. (a) Localized σ -bonds; (b) unlocalized π -bonds.

La molecola di benzene (C_6H_6)

Orbitali molecolari (autovettori):

$$\psi(a_{2u}) = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} (p_A + p_B + p_C + p_D + p_E + p_F)$$

$$\psi(e_{1g}) = (a) \left(\frac{1}{12}\right)^{1/2} (2p_A + p_B - p_C - 2p_D - p_E + p_F) \text{ and}$$

$$(b) \frac{1}{2} (p_B + p_C - p_E - p_F)$$

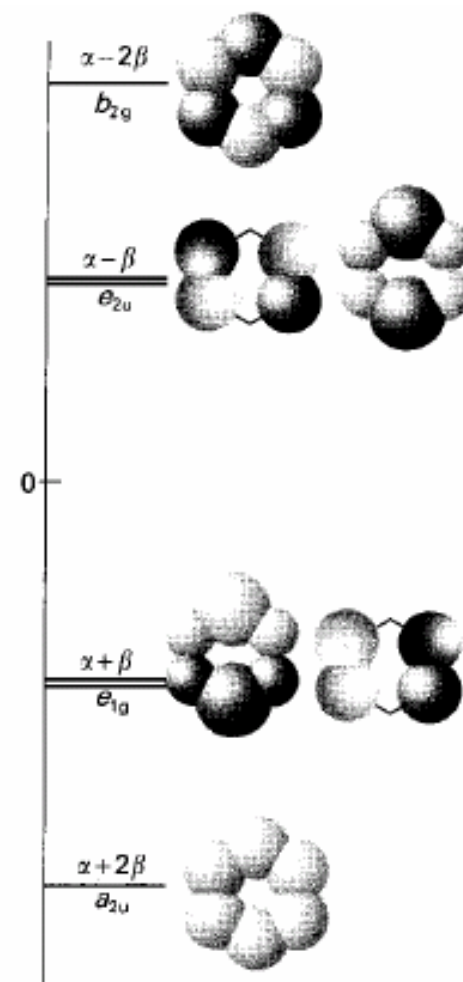
$$\psi(e_{2u}) = (a) \left(\frac{1}{12}\right)^{1/2} (2p_A - p_B - p_C + 2p_D - p_E - p_F) \text{ and}$$

$$(b) \frac{1}{2} (p_B - p_C + p_E - p_F)$$

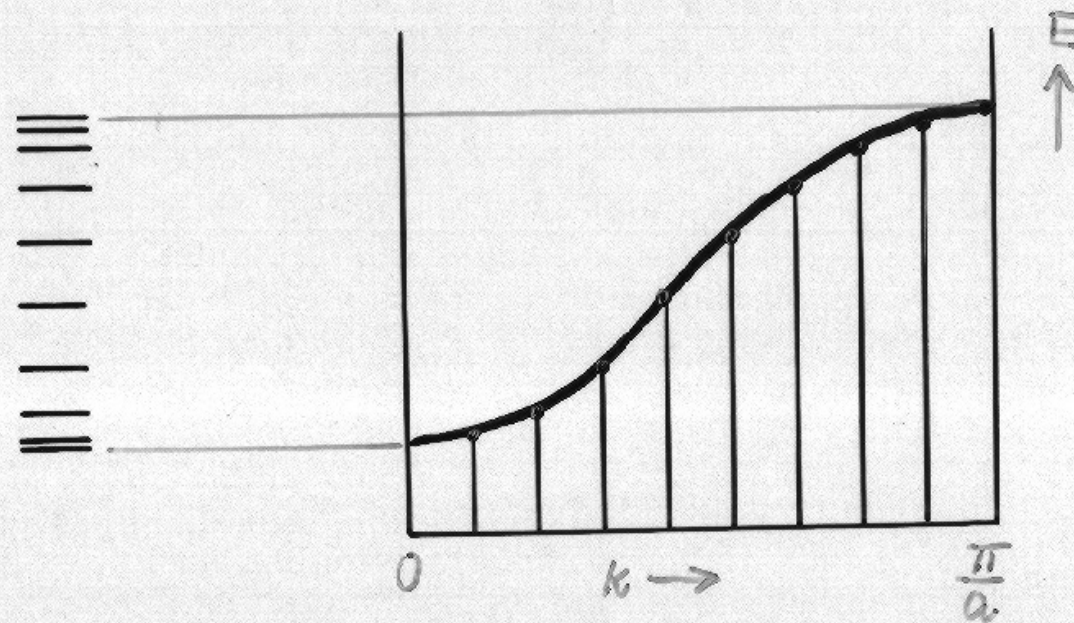
$$\psi(b_{2g}) = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} (p_A - p_B + p_C - p_D + p_E - p_F)$$

Autovalori:

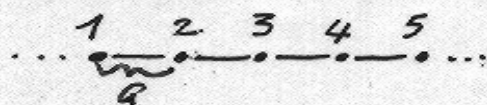
$$E(a_{2u}) = \alpha + 2\beta \quad E(e_{1g}) = \alpha + \beta \quad E(e_{2u}) = \alpha - \beta \quad E(b_{2g}) = \alpha - 2\beta$$



- LA FUNZIONE D'ONDA CORRISPONDENTE A $k=0$ È LA PIÙ "LEGANTE", QUELLA CORRISPONDENTE A $k=\pi/a$ LA PIÙ "ANTILEGANTE"
- k PERMETTE DI CONTARE I NODI DELLA FUNZIONE D'ONDA. PIÙ k È GRANDE, MAGGIORE È IL NUMERO DEI NODI
- $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ → PRIMA ZONA DI BRILLOUIN



QUANTI SONO I VALORI DI k ?
 I VALORI DI k SONO TANTI QUANTE
 LE TRASLAZIONI NEL CRISTALLO



FRAMMENTO DI ANELLO

SIMMETRIA TRASLAZIONALE



TEOREMA DI BLOCH

(1) CASO 1D

$$\psi(x+m) = e^{-imk} \psi(x)$$

$\forall m$ multiplo
intero di a



(2)

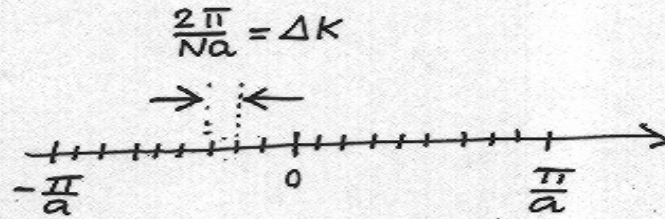
ESISTE $u(x)$ PERIODICA CON LA PERIODICITÀ
DEL RETICOLO $u(x+m) = u(x)$
TALE CHE $\psi(x) = e^{ikx} u(x)$

$$\begin{aligned} \text{(2)}: \quad \psi(x+m) &= e^{ik(x+m)} u(x+m) = \\ &= e^{ikx} e^{ikm} u(x) = e^{ikm} \psi(x) \rightarrow \text{(1)} \end{aligned}$$

PLAUSIBILITÀ: $|\psi(x+m)|^2 = |\psi(x)|^2$

dove $|\psi|^2 \sim$ DENSITÀ DI CARICA

$$\underbrace{-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}}_{\frac{2\pi}{a}}$$

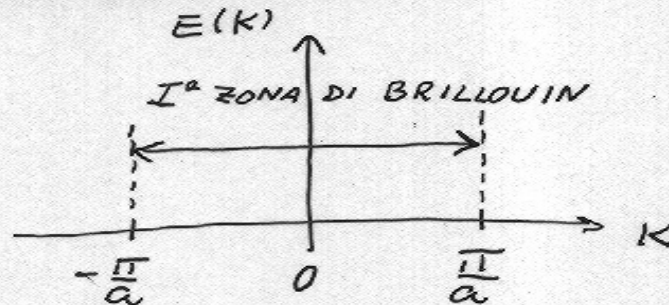


N VALORI DI K CON
SPAZIATURA $\frac{2\pi}{Na}$



"VOLUME" IN UNA
 DIMENSIONE

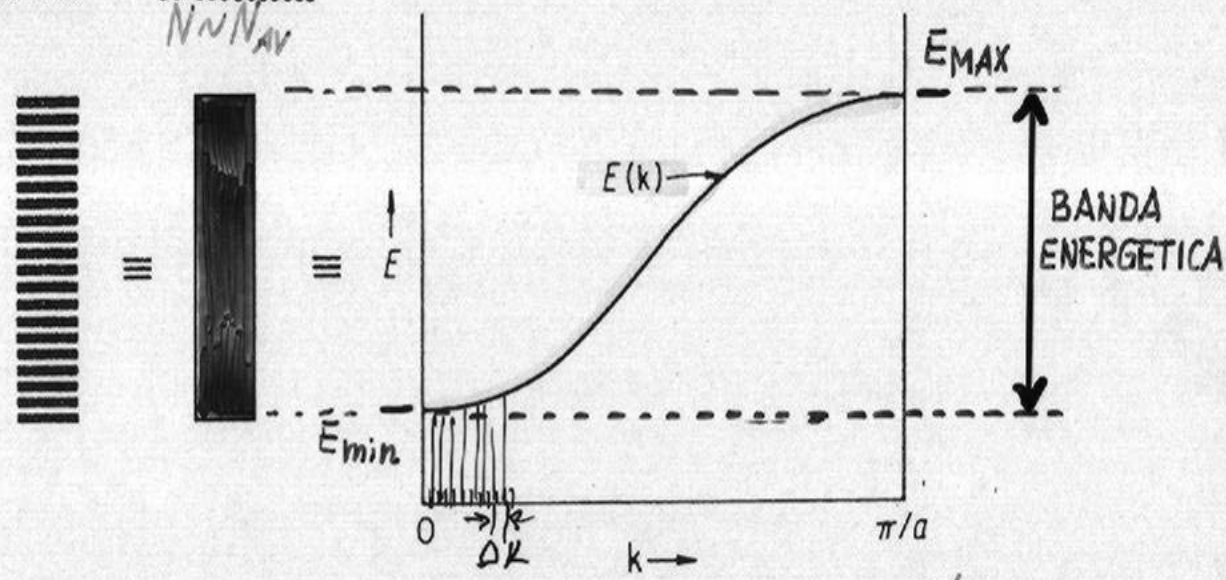
$$d(k) = \frac{1}{\Delta k} = \frac{Na}{2\pi} = \text{NUMERO DI PUNTI } k \text{ PER "UNITÀ DI VOLUME" (nello spazio dei } k\text{)}$$



Numero, N , di atomi del sistema

DISCRETO
CONTINUO
 $N \sim N_{AV}$

$E = E(k)$ curva di dispersione
L'insieme delle $E(k)$ è detto struttura delle bande



$k=0$
MINIMA ENERGIA
 $E(k=0) = E_{MIN}$
"0" NODI

$k = \pi/a$
MASSIMA ENERGIA
 $E(k = \frac{\pi}{a}) = E_{MAX}$
NUMERO MASSIMO DI NODI

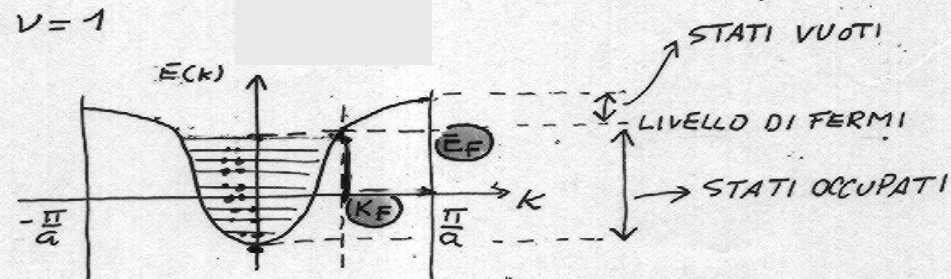
COSA DETERMINA L'OCCUPAZIONE DI UN ORBITALE?

- ① PRINCIPIO DELL' "AUFBAU"
- ② PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

$$N \text{ ATOMI ; } \psi_k = A \sum_{j=1}^N e^{ikja} \chi_j$$

ν ELETTRONI PER ATOMO

Consideriamo una catena di atomi di idrogeno:



$$2 \left(\frac{Na}{2\pi} \right) (2k_F) = N\nu \Rightarrow k_F = \frac{\pi\nu}{2a}$$

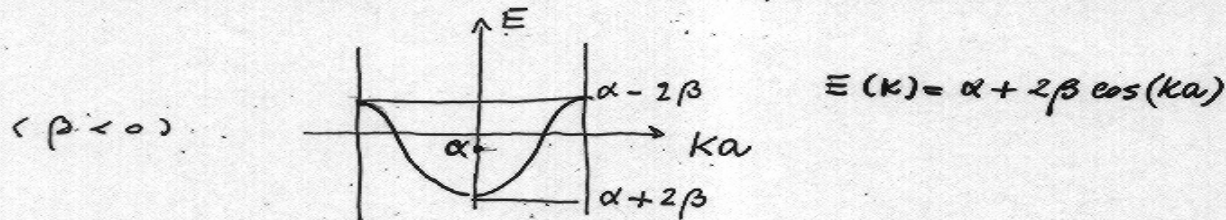
$$\nu = 1 \quad k_F = \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$$

$$\nu = 2 \quad k_F = \frac{\pi}{a} \rightarrow \text{BANDA PIENA}$$

DENSITÀ DEGLI STATI

$$D(E) = \frac{dS}{dE} = \frac{dS}{dk} \left| \frac{dk}{dE} \right| = \frac{dS}{dk} = 2 \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{\left| \frac{dE}{dk} \right|}$$

PER UN "ANELLO": $E = \alpha + 2\beta \cos \vartheta$ $\vartheta = ka$



$$\left| \frac{dE}{dk} \right| = |2\beta \sin \vartheta| \frac{d\vartheta}{dk} = |2\beta \sin(ka)| \cdot a$$

$$D(E) = \frac{Na}{\pi} \frac{1}{2\beta a \sin(ka)} = \frac{Na}{\pi} \frac{1}{2\beta a} \frac{1}{\frac{[4\beta^2 - (E-\alpha)^2]^{1/2}}{2\beta}}$$

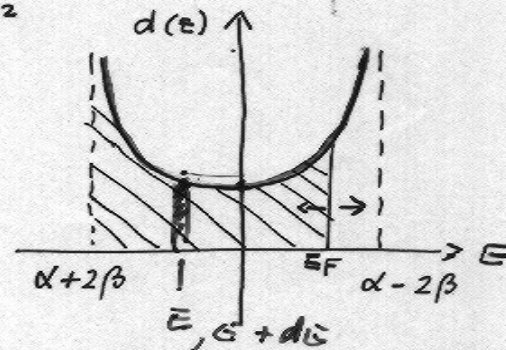
$$\sin^2 ka = 1 - \cos^2 ka \Rightarrow \cos^2 ka = \left(\frac{E-\alpha}{2\beta} \right)^2$$

$$\downarrow$$

$$\cos ka = \frac{E-\alpha}{2\beta}$$

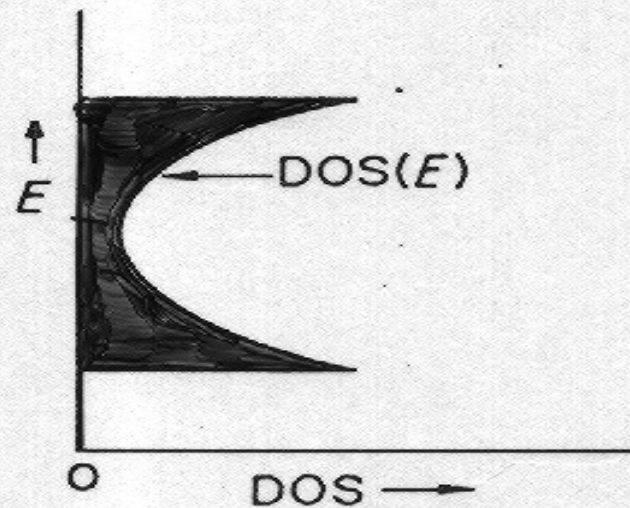
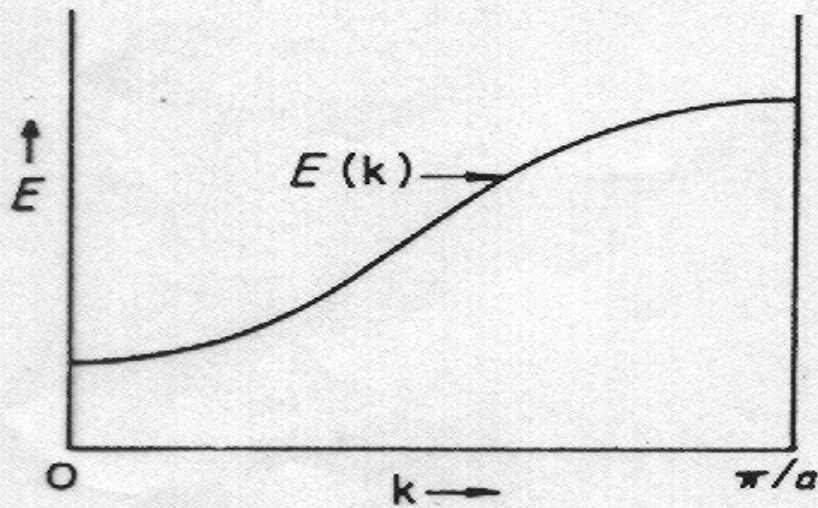
$$D(E) = \frac{N}{\pi} \frac{1}{[4\beta^2 - (E-\alpha)^2]^{1/2}}$$

$$\frac{D(E)}{N} = d(E)$$

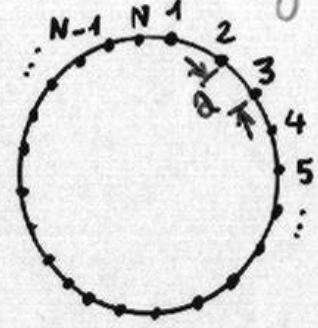
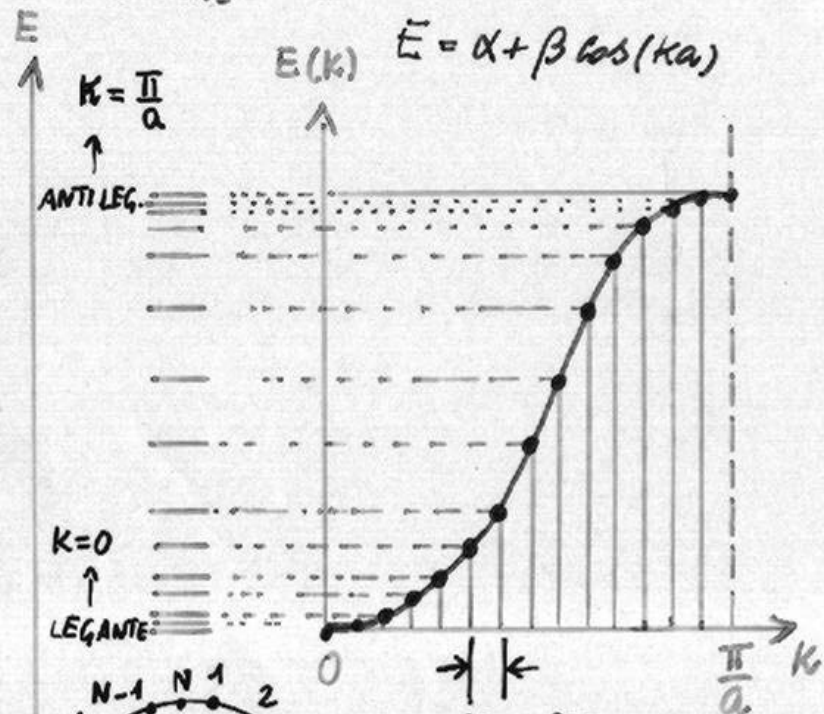


DENSITÀ DEGLI STATI (DOS)

$DOS(E) dE =$ numero di livelli energetici compresi nell'intervallo $(E, E+dE)$



$$\psi_k = \sum_m e^{ikma} \chi_m$$

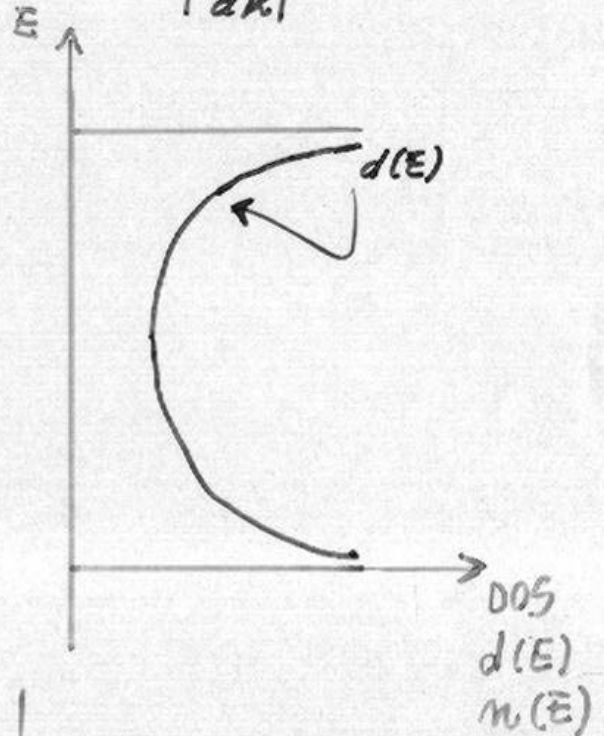


$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na} \quad N \rightarrow \infty$$

- T. BLOCH $\psi(x+ma) = e^{ikm} \psi(x)$
- BORN VON KARMAN $\psi(x+ma) = \psi(x)$

N ATOMI \rightarrow N ORBITALI \rightarrow
 \rightarrow N LIVELLI ENERGETICI \rightarrow
 \rightarrow N VALORI DI K CON $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$

$$DOS \sim \frac{1}{\left| \frac{dE}{dk} \right|}$$



$d(E) =$ NUMERO DI STATI ELETTRONICI CHE SI TROVANO NELL'INTERVALLO DI ENERGIE $E, E+dE$

Effetti della sovrapposizione degli orbitali

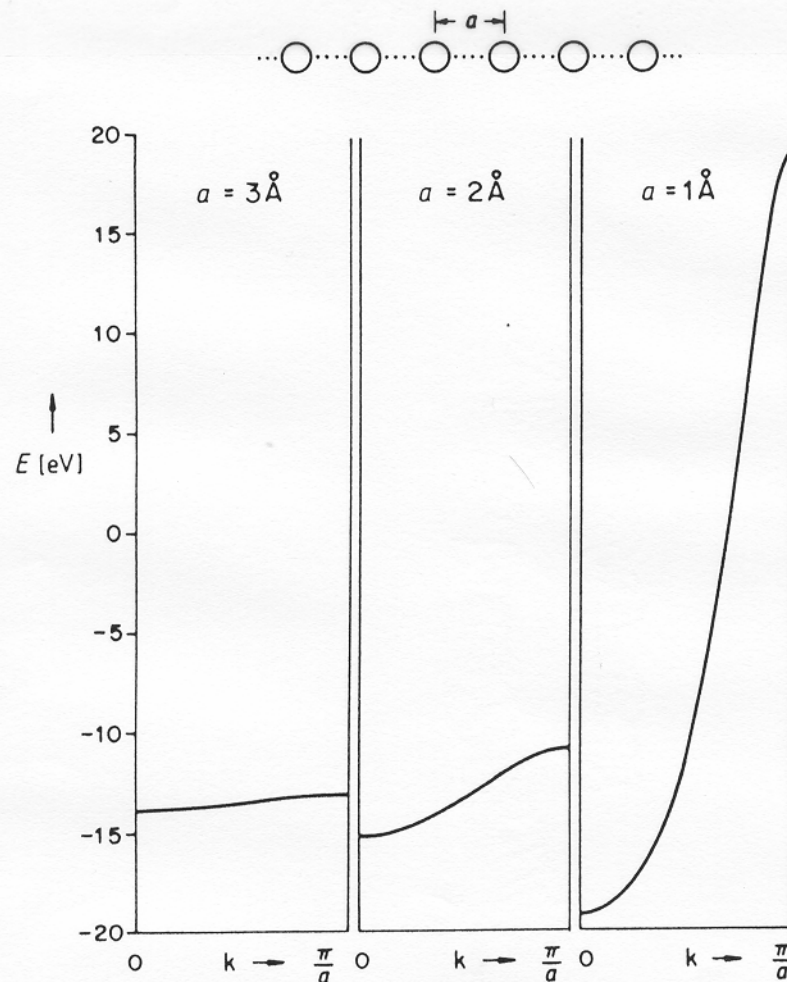


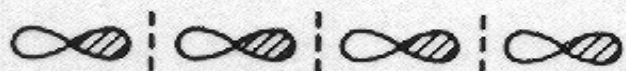
Figure 1 The band structure of a chain of hydrogen atoms spaced 3, 2, and 1 Å apart. The energy of an isolated H atom is -13.6 eV .

Se riduciamo il parametro reticolare a otteniamo che:

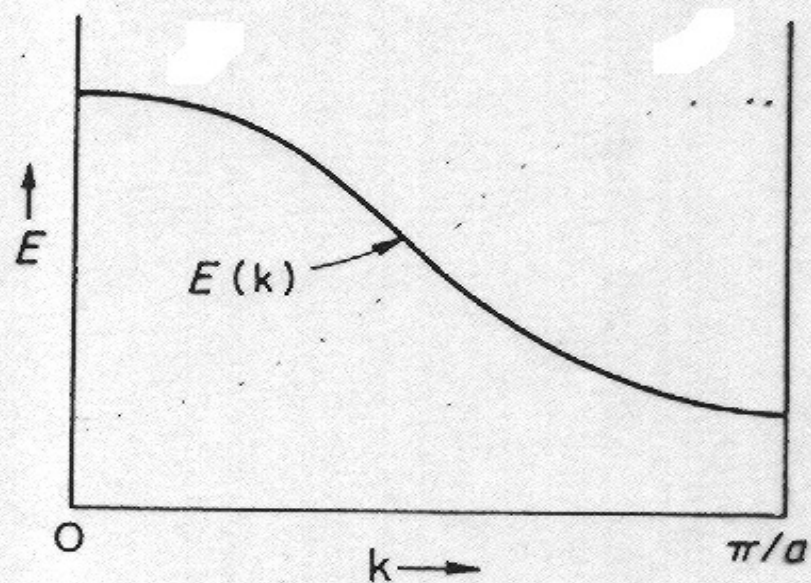
- Cresce la sovrapposizione spaziale tra gli orbitali
- La banda diventa più legante a $k=0$
- La banda diventa più antilegante a $k=\pi/a$.
- L'incremento del carattere antilegante è superiore a quello del carattere legante.
- L'ampiezza della banda cresce.
- La mobilità elettronica cresce.

Bande ampie → Buona sovrapposizione tra orbitali → alta mobilità dei portatori

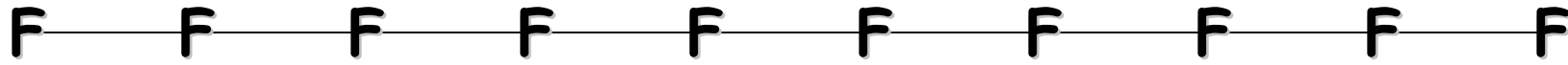
$$\psi_0 = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$



$$\psi_{\frac{\pi}{a}} = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$



Struttura a bande: Catena lineare di atomi di F

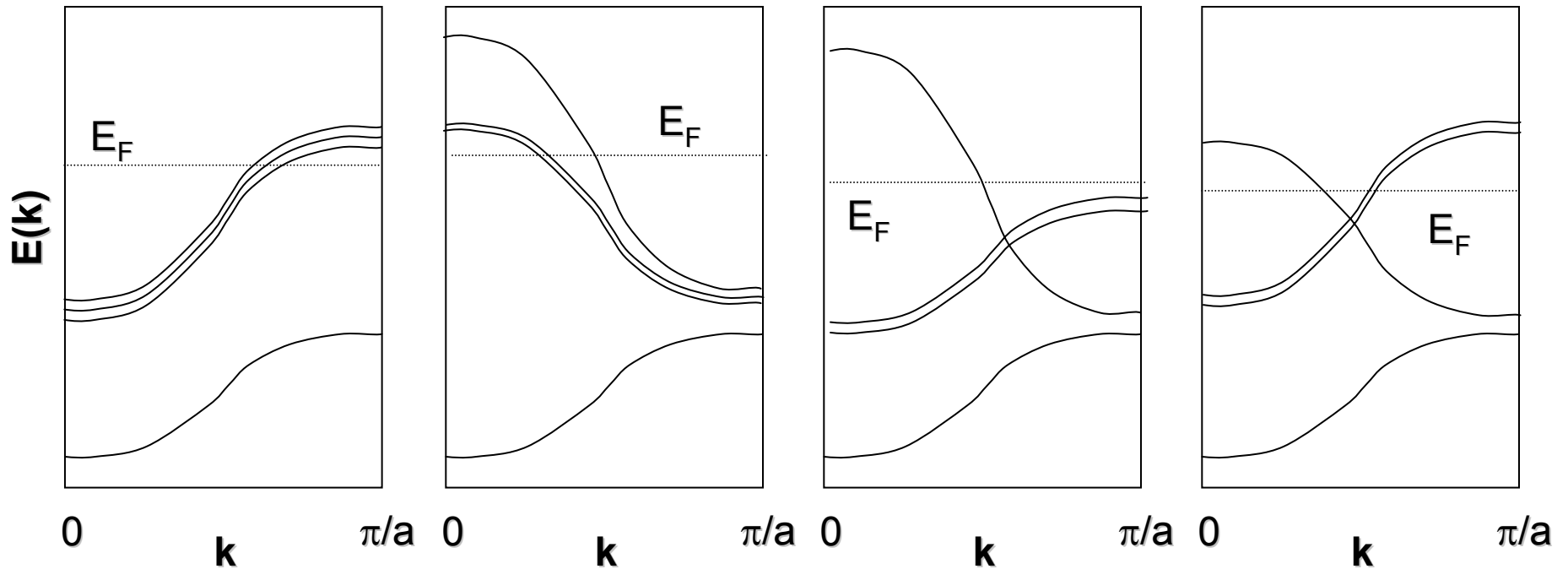


(a)

(b)

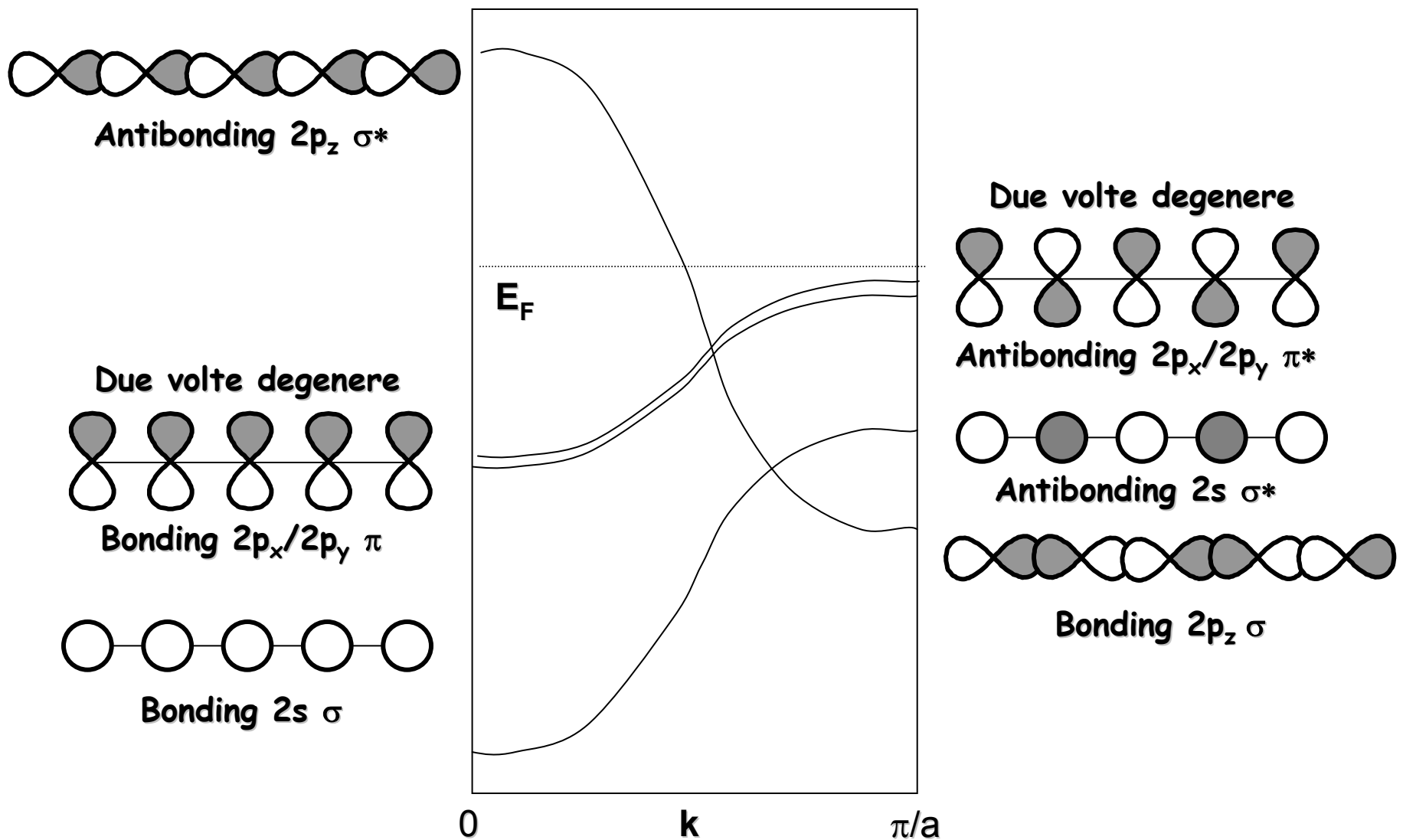
(c)

(d)

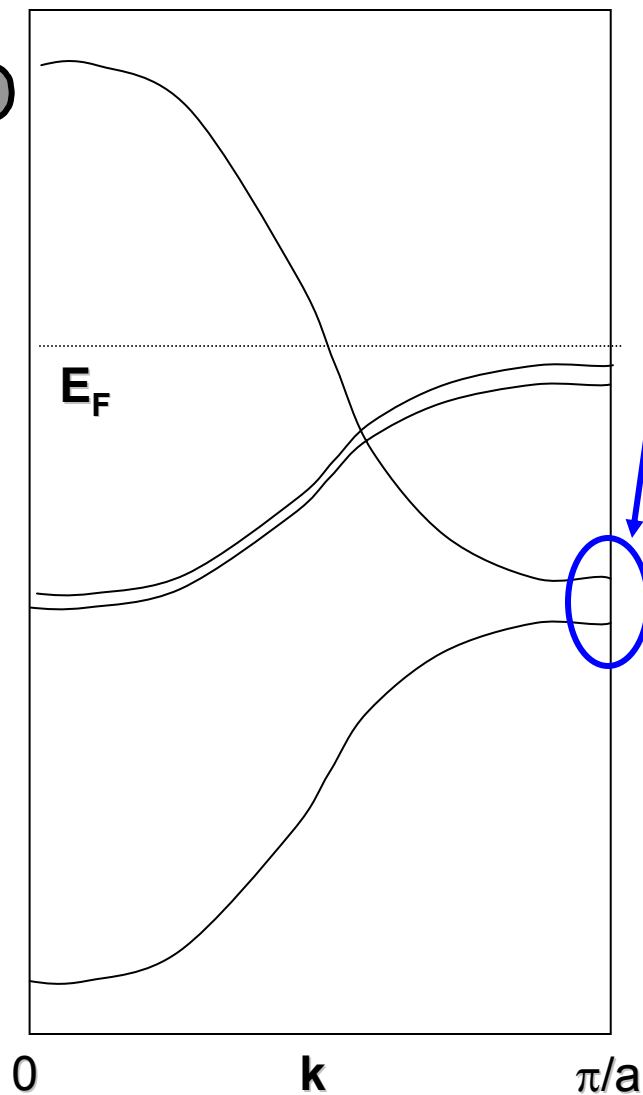
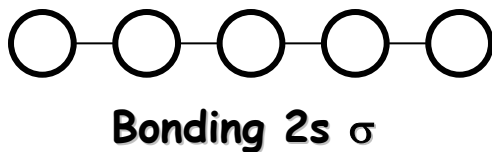
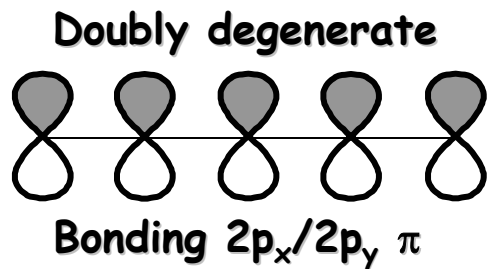


Quale dei seguenti diagrammi è quello corretto?

Struttura a bande: Catena lineare di atomi di F



Struttura a bande: Catena lineare di atomi di F



Calcoli più avanzati mostrano che non vi è alcun incrocio tra le bande $2p_z \sigma$ e $2s \sigma^*$ a $k=\pi/a$. Mixing tra le bande che dà origine a ibridi sp

Cosa abbiamo imparato

- Nel legame entrano in gioco 4 orbitali nella cella unitaria (un singolo atomo di F con 1 orbitale $2s$ + 3 orbitali $2p$) che danno origine a 4 bande.
- Il fatto che la funzione d'onda cambi segno in corrispondenza del nucleo determina una opposta dispersione delle $2p \sigma$ rispetto alla $2s \sigma$.
- La ridotta sovrapposizione spaziale degli orbitali determina una minore dispersione delle bande π rispetto alla σ .
- Le bande $2p$ si trovano ad una energia più alta rispetto alla $2s$ (dalla teoria quantistica atomica)

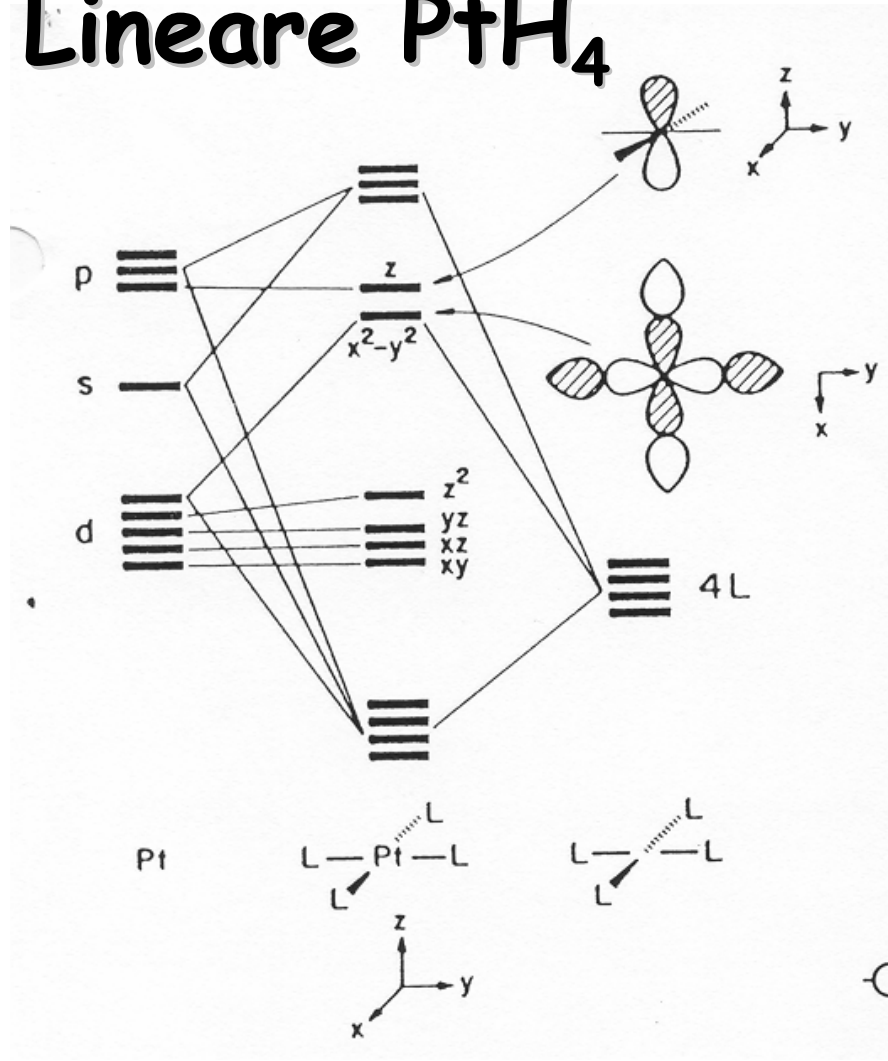
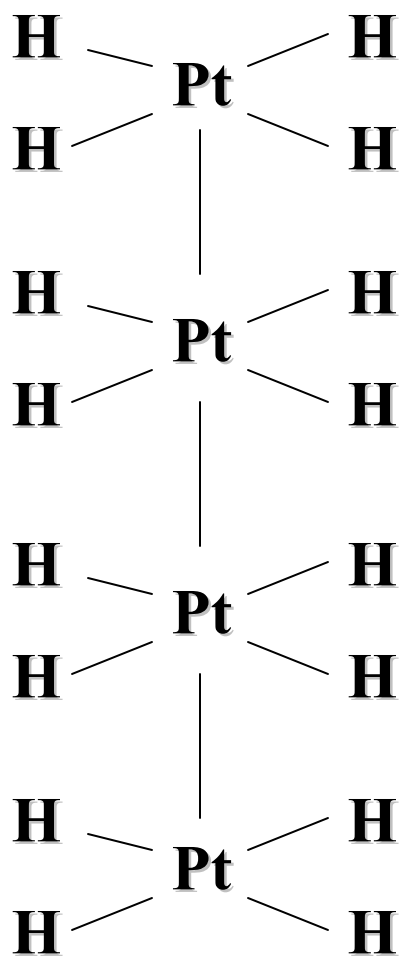
PtH_4 : Un composto molecolare sotto forma di catena lineare

A_2PtX_4 (A è un catione +1, ad esempio K^+ , e X è un anione -1, come ad esempio Cl^- , CN^- o H^-).

Costruiamo le bande per il complesso PtH_4^{2-}

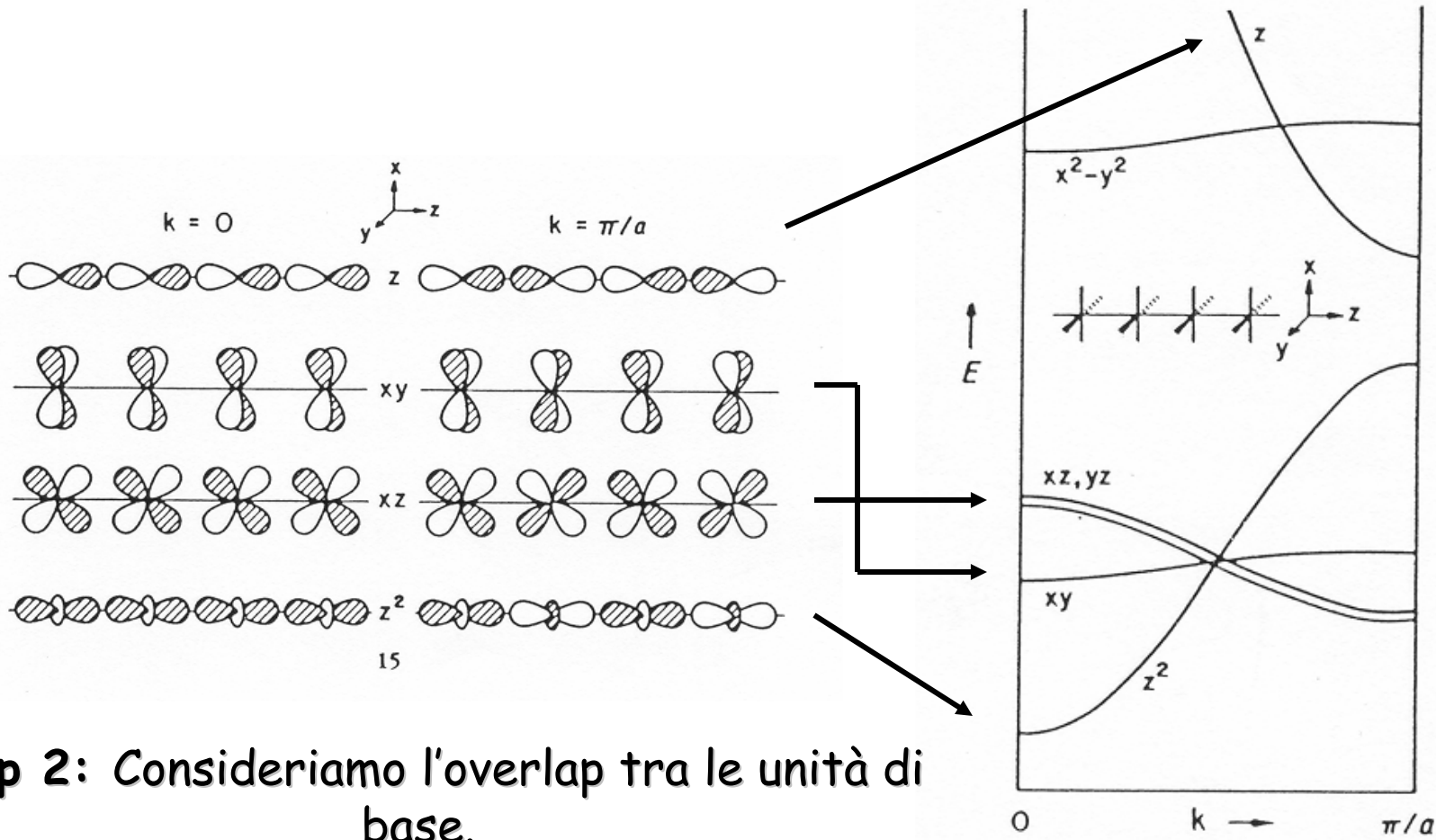
(Gli ioni K^+ sono molto elettropositivi e servono principalmente da donori di elettroni. Li ignoreremo se non nel momento in cui doremo contare gli elettroni di ciascuna unità formula).

Catena Lineare PtH₄



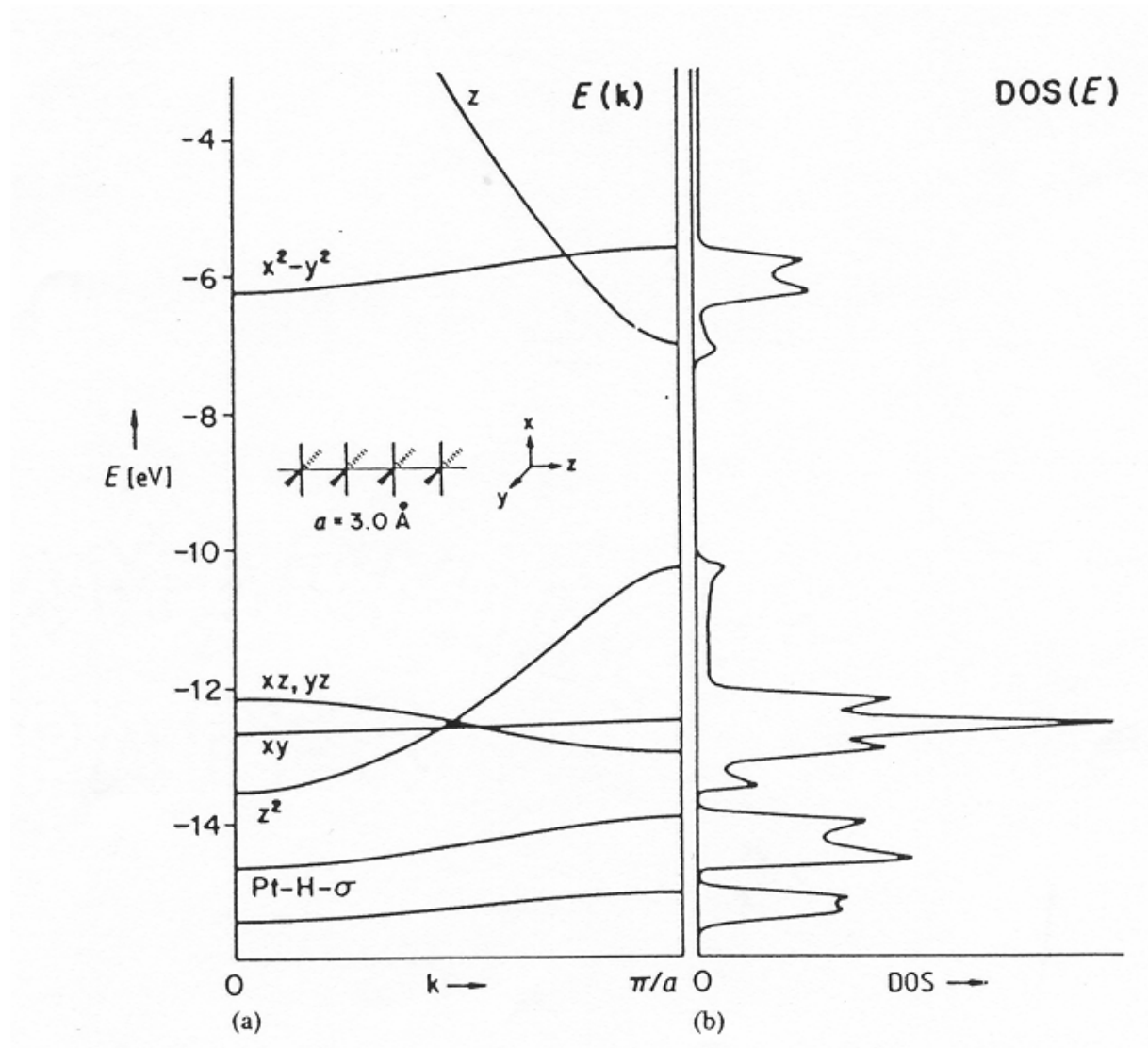
Step 1: Diagramma degli orbitali molecolari MO della unità di base (PtH₄, quadrato planare).

Catena Lineare PtH₄



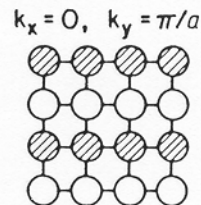
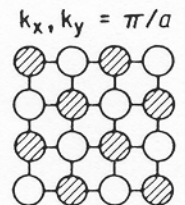
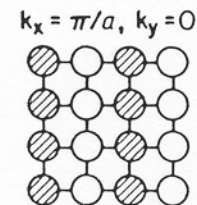
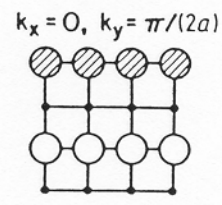
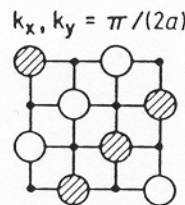
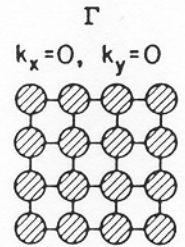
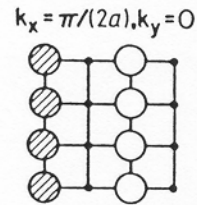
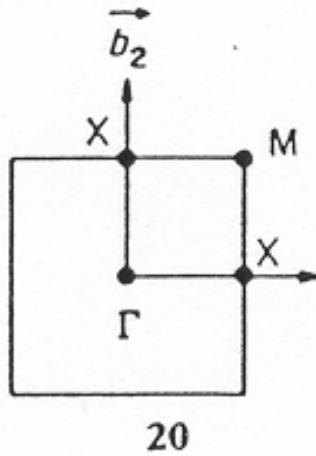
Step 2: Consideriamo l'overlap tra le unità di base.

Catena Lineare PtH₄



Step 3: Dalla struttura a bande alla densità degli stati

Due dimensioni

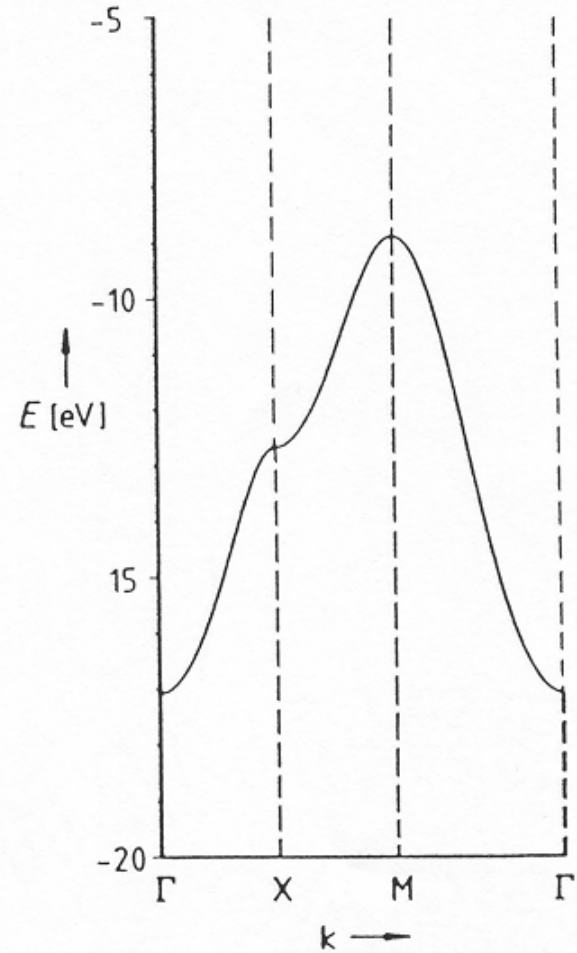


X

M

X

19



$$\Gamma = (k_x=0, k_y=0, k_z=0)$$

$$M = (\pi/a, \pi/a, 0)$$

$$R = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$$

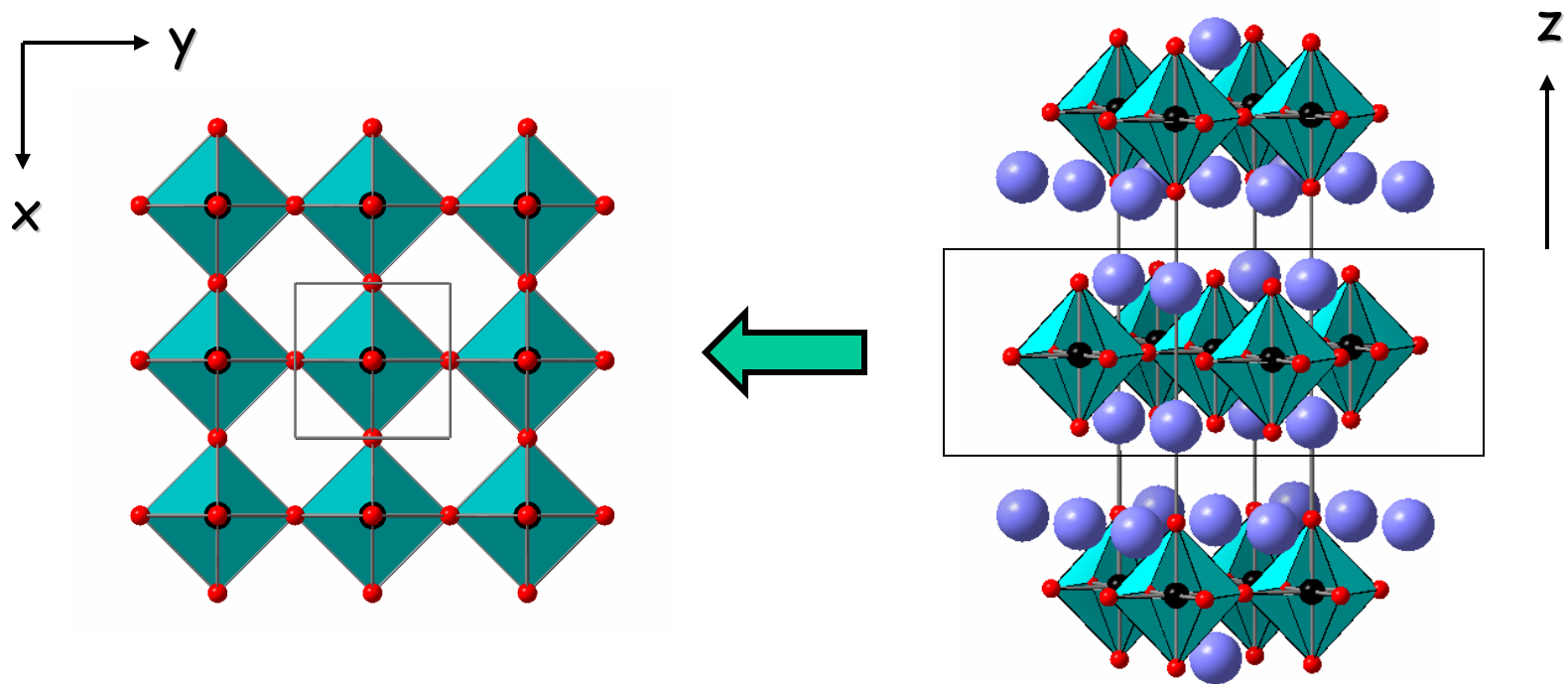
$$X = (\pi/a, 0, 0)$$

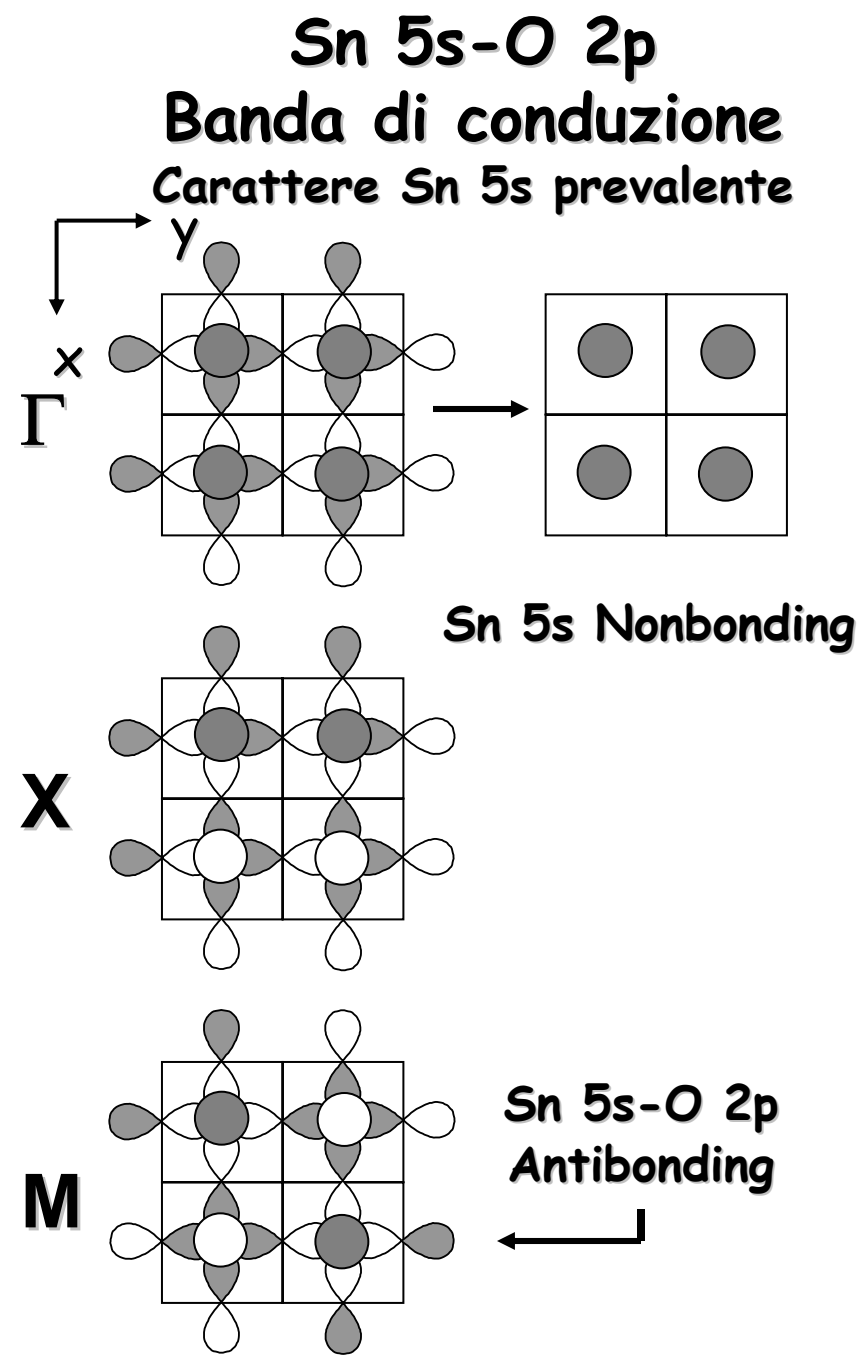
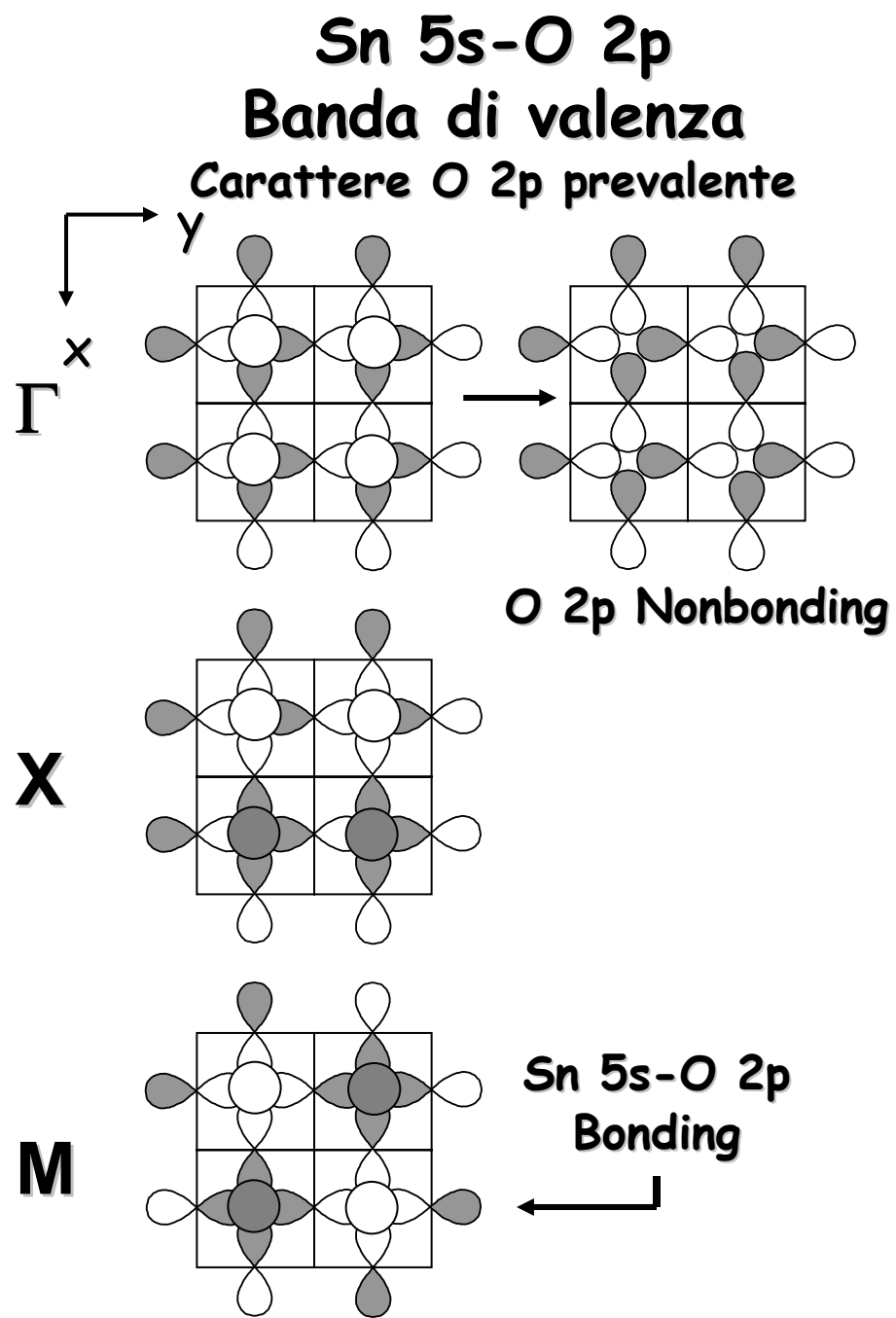
$$Y = (0, \pi/a, 0)$$

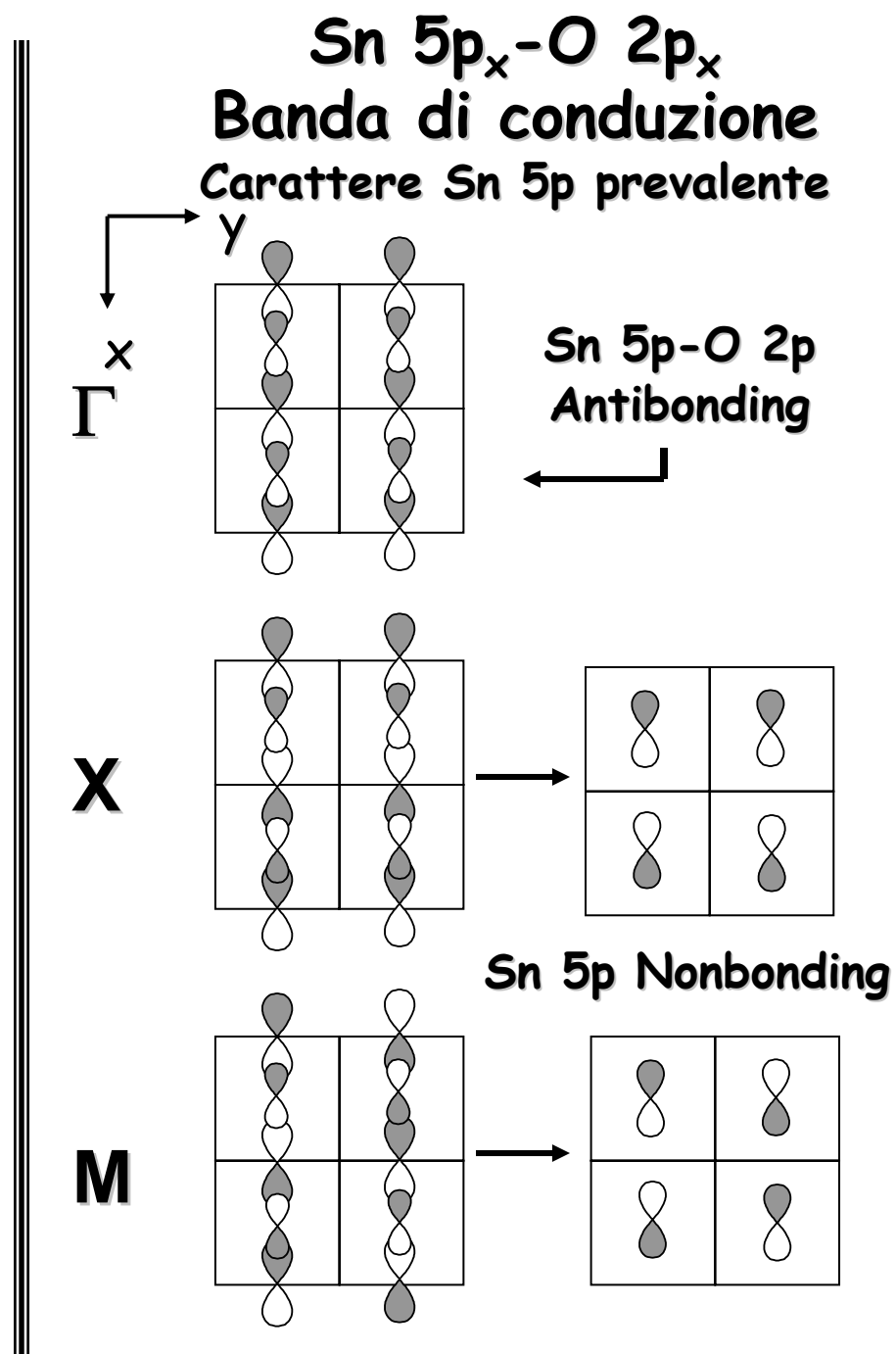
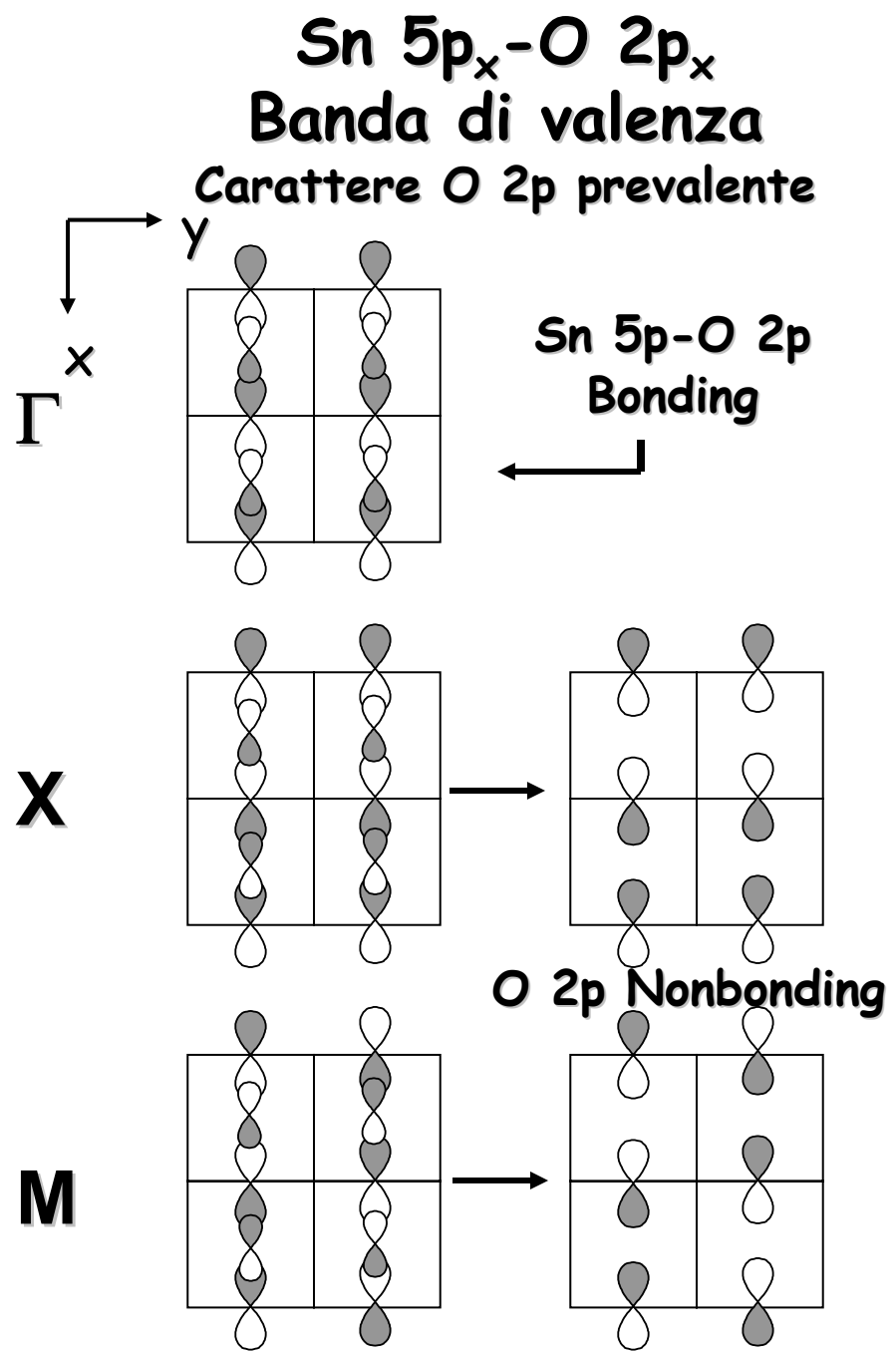
$$Z = (0, 0, \pi/a)$$

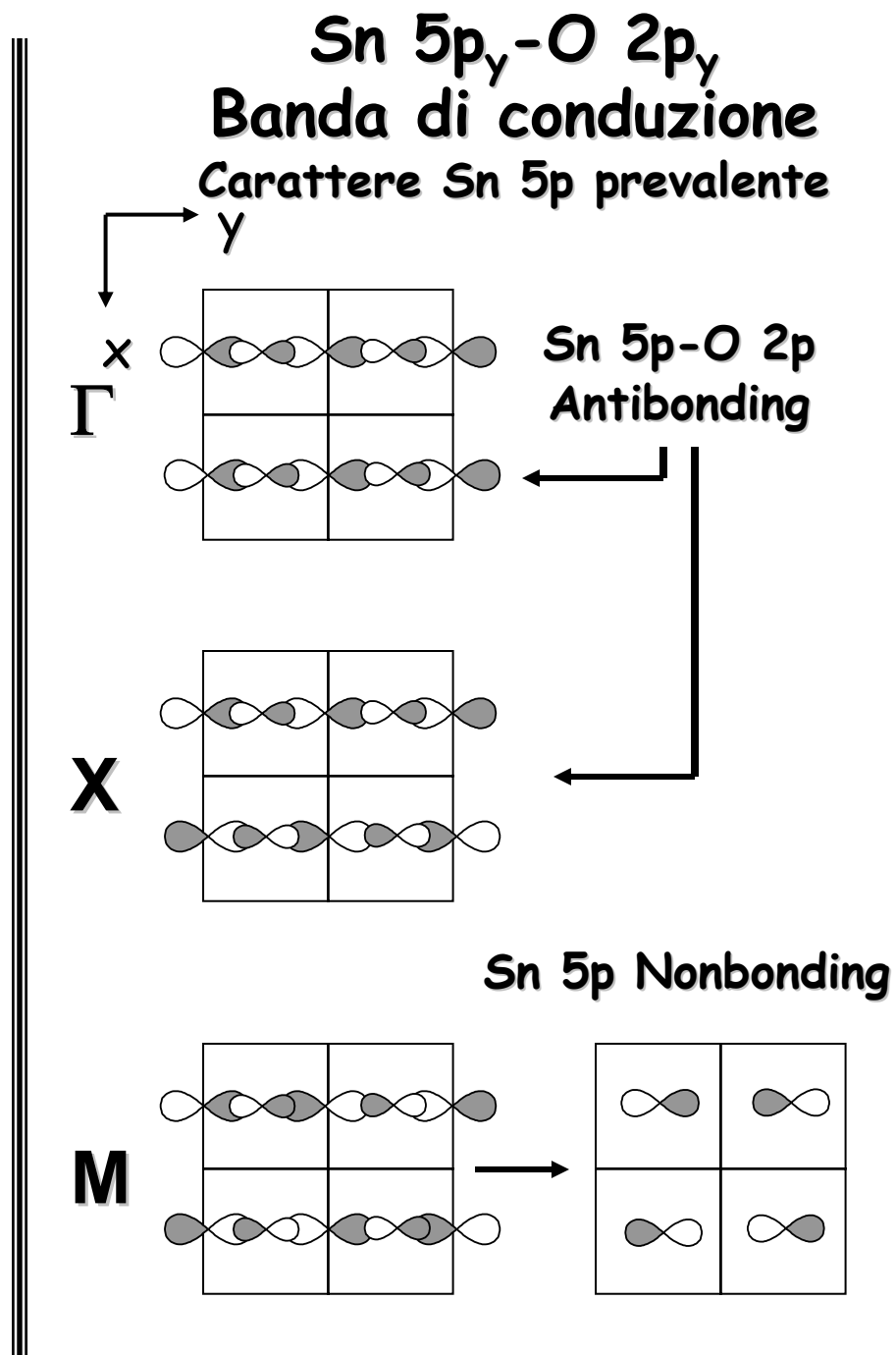
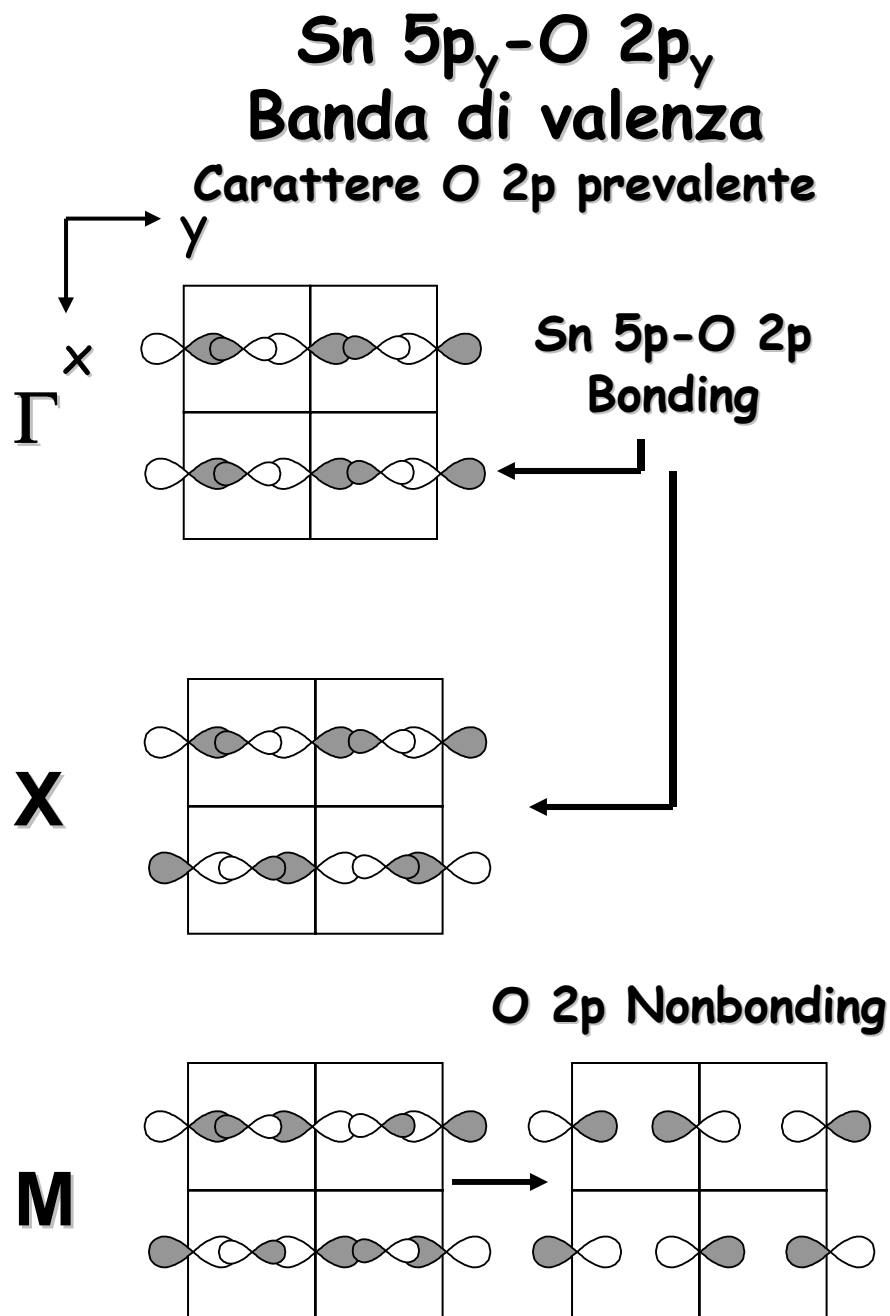
Struttura a bande del Ba_2SnO_4

Esempio di sistema con struttura a bande prevalentemente bidimensionale.

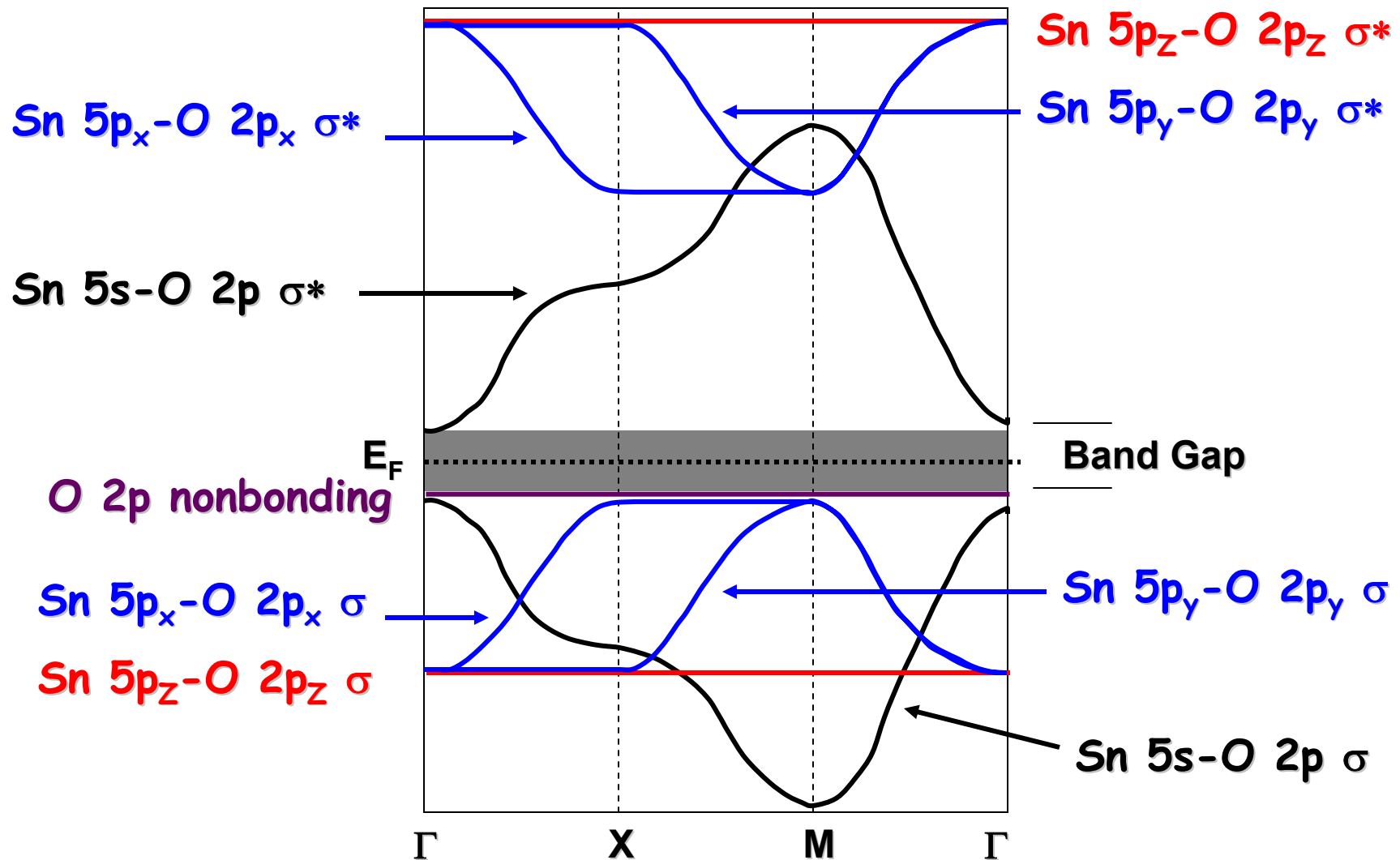




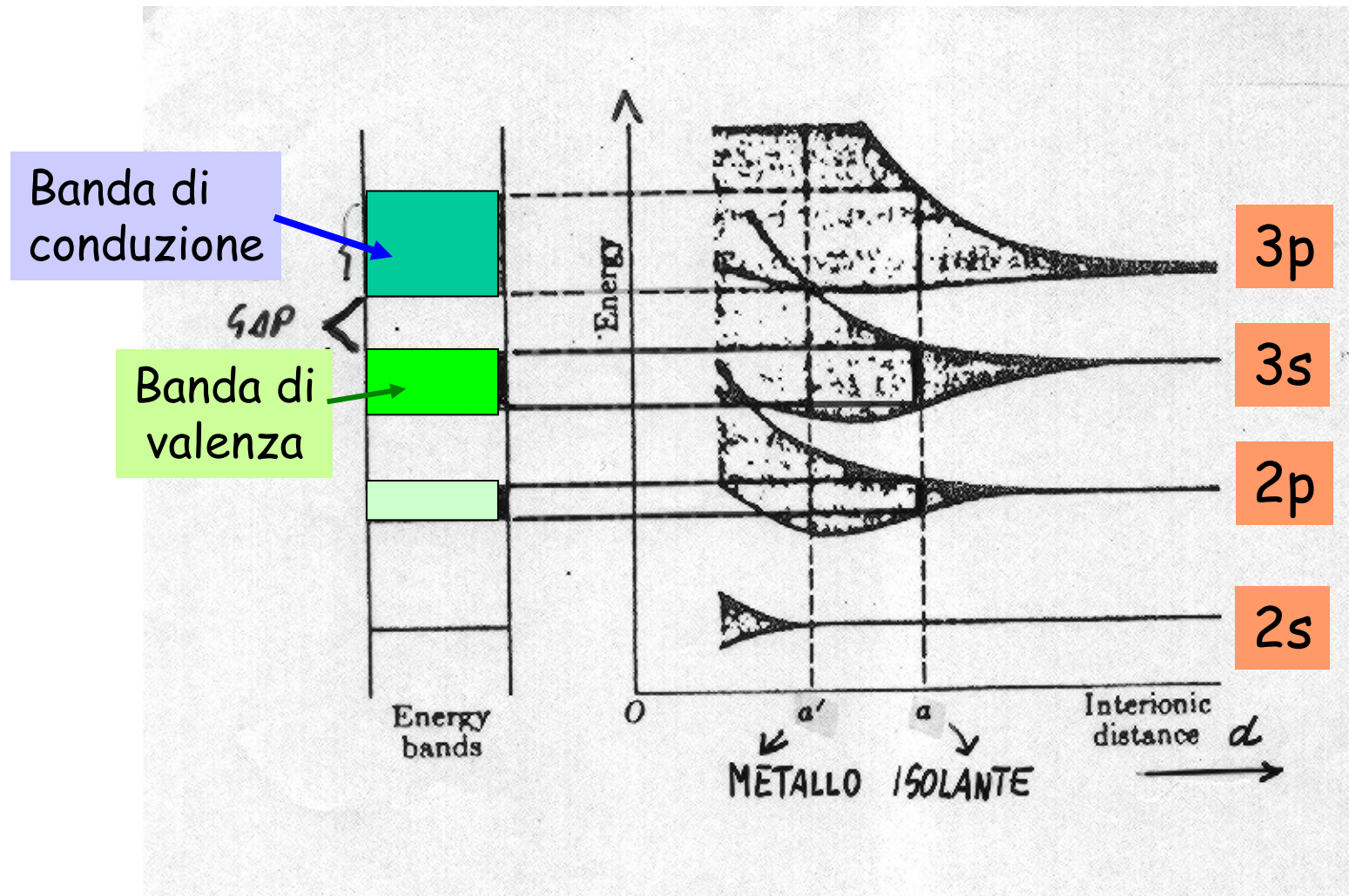




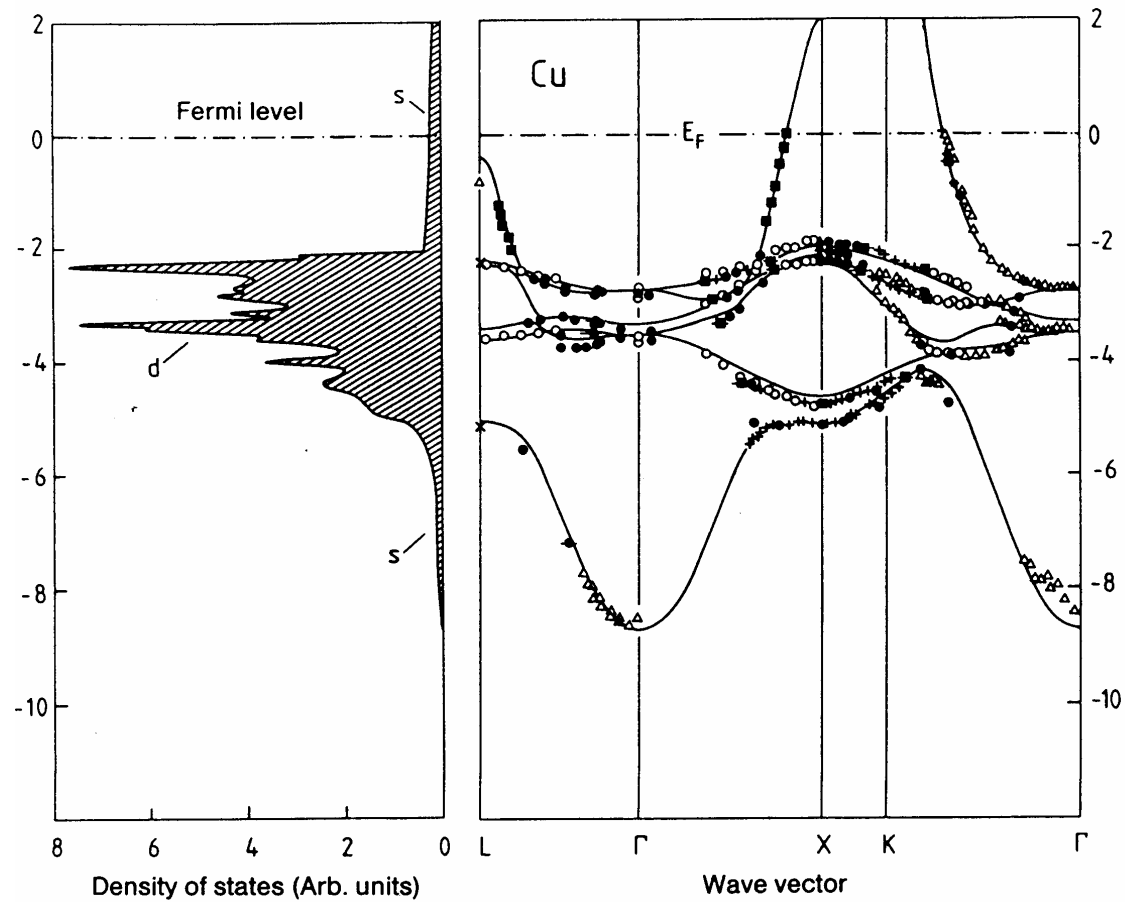
Ba₂SnO₄: Struttura a bande



Metalli o isolanti?



Struttura a bande e DOS per il Cu



Struttura a bande del Ge

- minimo BC
- massimo BV

