

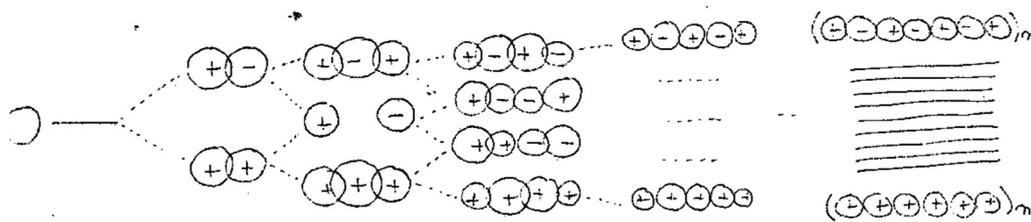
## Capitolo 5

### INTRODUZIONE ALLA TEORIA DELLE BANDE NEI SOLIDI CON IL METODO LCAO

#### SOLIDI MONODIMENSIONALI

##### Bande s

Consideriamo una catena lineare di lunghezza crescente di atomi di Na, ove l'elettrone di energia più elevata si trova nell'orbitale più esteso 3s (sferico). Il processo di formazione di dimeri, trimeri, tetrameri ecc. può essere rappresentato qualitativamente seguendo la falsariga già documentata per gli idrocarburi.



Se si trascura l'integrale di sovrapposizione s:

Dimero	Trimero	Tetramero	Pentamero	$\infty$
$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha - E & & & \\ & \alpha - E & & \\ & & \alpha - E & \\ & & & \alpha - E \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha - E & & & & \\ & \alpha - E & & & \\ & & \alpha - E & & \\ & & & \alpha - E & \\ & & & & \alpha - E \end{bmatrix}$

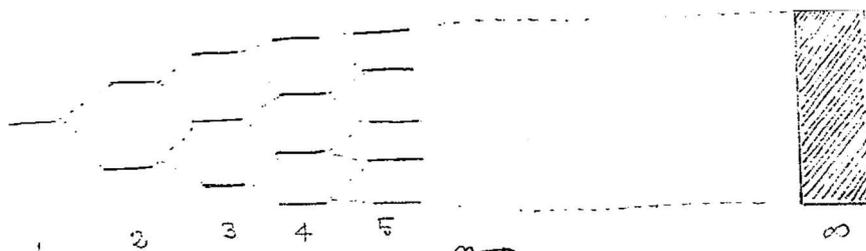
Poiché il det è tridiagonale segue che:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, N$$

Quando  $N \rightarrow \infty$ , la separazione tra i singoli livelli energetici diminuisce, ma la larghezza delle bande rimane finita:

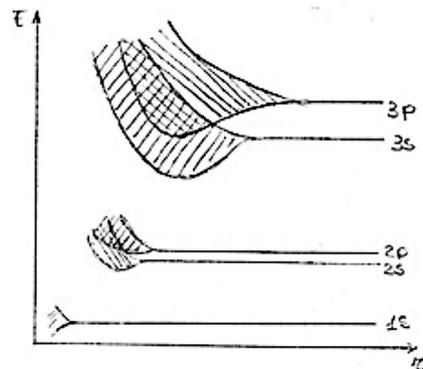
$$\lim_{N \rightarrow \infty} E_N - E_1 = 4\beta$$

Schematicamente i livelli si dispongono come illustrato nello schema che segue:



Per  $n = \infty$  i livelli sono infiniti e formano una banda s.

La formazione delle bande è funzione della distanza tra gli atomi. Con gli atomi troppo lontani non si ha ricoprimento effettivo tra gli orbitali e i livelli energetici rimangono livelli individuali e indipendenti. Con l'avvicinarsi degli atomi comincia la sovrapposizione degli orbitali più estesi nello spazio.



### Funzione di Bloch

Come abbiamo già visto, la funzione d'onda per una catena monodimensionale infinita può essere scritta come combinazione lineare di orbitali atomici:

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x)$$

Ove:

$\varphi_n(x)$  = orbitale atomico centrato sui singoli  $n$  atomi della catena;

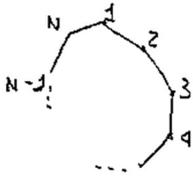
$c_n$  = coefficiente della combinazione lineare;

$\Psi(x)$  = funzione d'onda complessiva

D'ora in poi chiameremo queste funzioni d'onda con il nome di orbitale cristallino. Per una catena di  $N$  atomi vi sono  $N$  orbitali cristallini e  $N$  livelli. Per  $N \rightarrow \infty$  vi sono infiniti orbitali e infiniti livelli che formano una banda.

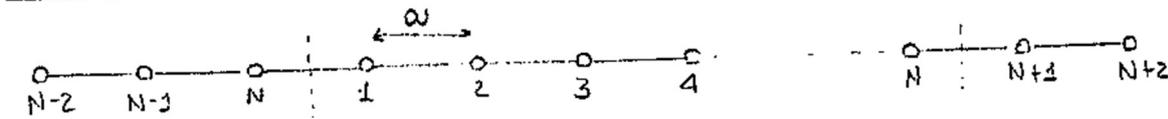
Il nostro problema diviene ora quello di trovare i coefficienti  $c_n$ . Per fare questo occorre ricordare che al crescere della lunghezza della catena il contributo di ciascun orbitale atomico all'orbitale molecolare tende a divenire uguale, mentre l'effetto dovuto alla terminazione della catena tende a decrescere progressivamente. Per catene infinite tale effetto non è più presente.

Quest'ultima osservazione significa anche che ogni  $\Psi$  assume lo stesso valore nei punti della catena definiti dalle coordinate  $x$  e  $x+Na$  (ove  $a$ =distanza interatomica) ove  $N$  può essere grande a piacere.



È come se, per evitare gli effetti di terminazione della catena, avessimo assunto che la catena si richiude su se stessa dopo N passi, così che necessariamente  $\Psi_{N+1} = \Psi_1$ .

Un altro modo di rappresentare l'assenza di effetto di terminazione di catena (senza necessariamente lavorare con  $N = \infty$ ) è quello di assumere che la catena lineare si ripeta identicamente a se stessa nelle due direzioni:



Così che:

$$\Psi(x + Na) = \Psi(x) \tag{a}$$

Altro effetto che si verifica all'allungarsi della catena è che la densità elettronica  $\rho$  tende a ripetersi identicamente così che nell'ipotesi di catena infinita:

$$\rho(x + a) = \rho(x) \quad \text{o} \quad \Psi^*(x + a)\Psi(x + a) = \Psi^*(x)\Psi(x)$$

Questa condizione può essere soddisfatta solo se poniamo:

$$\Psi(x + a) = u\Psi(x) \tag{b}$$

Così che otteniamo:

$$u^*u\Psi^*(x)\Psi(x) = \Psi^*(x)\Psi(x) \quad u^*u = 1 \tag{c}$$

L'effetto di traslazione di n distanze interatomiche è quindi:

$$\Psi(x + na) = u^n\Psi(x) \tag{b'}$$

e per  $n=N$  ne deriva di conseguenza che:

$$u^n = 1 = u^N \tag{d}$$

Come deve essere  $u$ ? Sulla base dell'equazione (c) possiamo scrivere che:

$$u = e^{ih} \quad u^* = e^{-ih} \tag{e}$$

Ma sulla base di quest'ultima equazione possiamo riscrivere l'equazione (d) come:

$$u^n = e^{ihn} = \cos Nh + i \sin Nh = 1$$

Tale equazione è identicamente soddisfatta se:

$$Nh = 2\pi\rho \quad \text{ove} \quad \rho = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$\rho$  esprime un multiplo di  $2\pi$  con valori positivi o negativi che soddisfano le condizioni di periodicità della catena di lunghezza  $L=Na$

da cui

$$h = \frac{2\pi\rho}{N}$$

e quindi

$$u = e^{\frac{i2\pi\rho}{N}}$$

Se vogliamo svincolarci da  $N$  che è un numero arbitrario (di comodo) possiamo definire (per regioni che saranno chiare in seguito):

$$\frac{2\pi\rho}{Na} = k \quad (\text{f}) \quad \text{da cui anche:} \quad u = e^{ika} \quad (\text{g})$$

L'equazione (g) indica una funzione periodica.

Si tratta più in dettaglio di un'ampiezza complessa ovvero un'ampiezza modulante che si ripete da una cella all'altra del reticolo e quindi presenta la stessa periodicità del reticolo.

Sulla base dell'equazione (g) possiamo scrivere (b) e (b') nel modo seguente:

$$\begin{aligned} \Psi(x+a) &= e^{ika}\Psi(x) \\ \Psi(x+na) &= e^{ikna}\Psi(x) \end{aligned} \quad (\text{h})$$

Soddisfa la (h) ogni funzione  $\Psi(x)$  avente la forma:

$$\Psi(x) = e^{ikx} \quad (\text{i})$$

cioè la forma già vista per l'elettrone nella scatola monodimensionale.

$\Psi(x) = e^{ikx}$  è un fattore di fase che non ha la periodicità del reticolo.

Infatti, sostituendo nella seconda delle (h), si vede che:

$$\begin{aligned} e^{ik(x+na)} &= e^{ikna}e^{ikx} \\ e^{ikna}e^{ikx} &= e^{ikna}e^{ikx} \end{aligned}$$

In realtà la (i) non è la soluzione più generale. Infatti, una espressione del tipo:

$$\Psi(x) = e^{ikx}u(x) \quad \text{Funzione di Bloch} \quad (\text{l})$$

è una soluzione valida, se  $u(x)$  è tale per cui:

$$u(x) = u(x+na) \quad (\text{m})$$

Possiamo osservare che  $u(x)$  è simile alla funzione d'onda di un atomo isolato, mentre  $e^{ikx}$  è la funzione d'onda di una particella libera in una buca di potenziale.

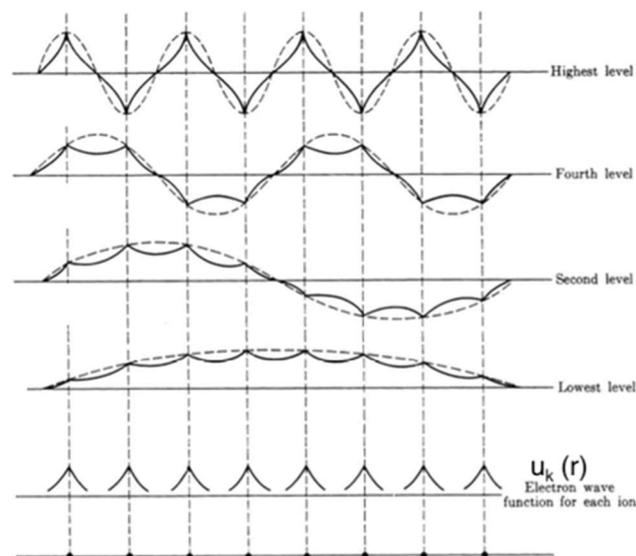
Quindi la funzione di Bloch descrive il moto di un elettrone in un potenziale periodico cristallino.

Riassumiamo più in generale: le funzioni d'onda elettroniche e quelle che descrivono lo spostamento degli atomi dalle loro posizioni di equilibrio (queste ultime non oggetto di questo corso) sono scomponibili in due fattori:

- i) un'ampiezza complessa  $u(r)$  che ha la stessa periodicità del reticolo
- ii) un fattore di fase  $e^{ikr}$  che non ha la periodicità del reticolo.

La conseguenza è che per descrivere il moto di un elettrone o una vibrazione reticolare in un cristallo ideale basta conoscere la descrizione all'interno di una cella (ampiezza complessa periodica) e il valore del vettore d'onda  $k$  che 'pilota' la fase nel piano complesso di cella in cella.

Come il potenziale periodico modula l'ampiezza dell'onda dell'elettrone libero



$$a) \quad \lambda = \frac{2a}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$b) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$c) \quad k = \frac{2\pi}{2a/n} = \frac{2\pi}{a} \qquad k = \frac{2\pi\rho}{Na}$$

## Funzione d'onda dell'orbitale cristallino

Quindi affronteremo la descrizione dei solidi a partire dal concetto di Orbitali Molecolari (O.M.) usato per le molecole e la similitudine è basata sull'utilizzo della simmetria traslazionale per determinare la struttura dei livelli di energia.

Ricapitolando se non si considera la variazione di energia potenziale che l'elettrone subisce viaggiando lungo il reticolo, le soluzioni di Schrödinger sono quelle della particella libera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

con:

$$\Psi = e^{\pm ikx}; \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}; \quad V(x) = 0$$

In un solido reale e quindi in presenza di un potenziale periodico:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

$$V(x+a) = V(x)$$

dobbiamo considerare la Funzione di Bloch:

$$\Psi = e^{ikx} u_k(x)$$

$e^{ikx}$  = fattore di fase che non ha periodicità (particella libera in scatola)

$u_k(x)$  = ampiezza complessa con la stessa periodicità del reticolo (simile a funzioni d'onda di atomi isolati)

Ciò premesso ritorniamo all'espressione delle  $\Psi(x)$  espressa secondo la teoria degli orbitali molecolari:

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x)$$

Se calcoliamo questa funzione nel punto  $x=na$  (cioè sull'atomo n-esimo) il valore di  $\Psi(x)$  è:

$$\Psi(x=na) = c_n \varphi_n(x=na)$$

che paragonato all'equazione (h) :

$$\Psi(x+na) = e^{ikna} \Psi(x)$$

ci dice immediatamente che:

$$c_n = e^{ikna}$$

(p)

(ovvero  $c_n$  è un coefficiente espresso in termini di un'ampiezza complessa con la stessa periodicità del reticolo e simile alla funzione d'onda degli atomi isolati)

Torniamo ora al significato di  $k$  (dato dalla (f)).

$$k = \frac{2\pi\rho}{Na}$$

Ove  $\rho$  assume i valori  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Se il numero di atomi che formano la catena è  $N$ , allora il numero di orbitali cristallini deve essere  $N$ . Questo limita il valore massimo di  $\rho$ . Se assumiamo che  $\rho$  assuma valori positivi, allora  $\rho_{\min}=0$  e  $\rho_{\max}=N \rightarrow k_{\min}=0$  e  $k_{\max}=2\pi/a$ .

In questo intervallo di  $k$  sono contenuti  $N$  orbitali cristallini ed  $N$  livelli.

Se invece dell'intervallo  $0-N$  (per  $\rho$ ) assumiamo l'intervallo  $-N/2 \div N/2$  ( $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ ), anche in questo caso avremo  $N$  orbitali cristallini ed  $N$  livelli. Normalmente si usa l'intervallo ( $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ ).

Avremo quindi per  $k=0 \rightarrow$  combinazione orbitali in fase e per  $k=\pi/a \rightarrow$  combinazione orbitali fuori fase. Valori di  $\rho$  e di  $k$  fuori dall'intervallo sono ovviamente accettabili. Tuttavia possono non essere considerati esplicitamente poiché danno origine a funzioni d'onda identiche a quelle comprese nell'intervallo considerato.

Per dimostrare quanto affermato, consideriamo un valore  $k'=k+2\pi/a$ .

Allora il corrispondente  $c_n'$  è:

$$c_n' = e^{i(kna + \frac{2\pi}{a}na)} = e^{ikna} e^{in2\pi} = c_n$$

(essendo  $e^{in2\pi} = \cos 2\pi n + i \sin 2\pi n = 1$ )

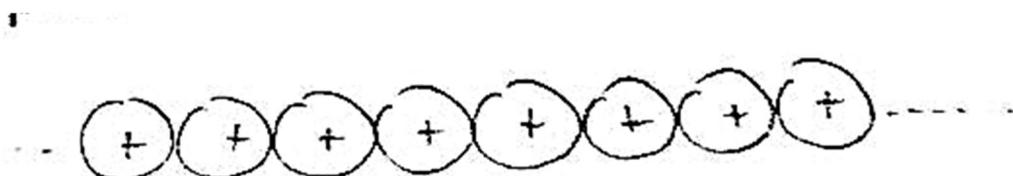
Pertanto,  $k$  e  $k'$  forniscono i coefficienti dello stesso orbitale cristallino, e di conseguenza funzioni d'onda identiche a quelle dell'intervallo ( $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ ).

Sia

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x)$$

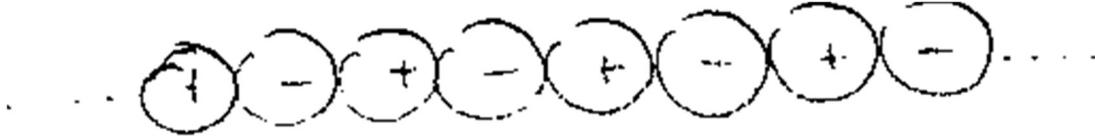
dove  $c_n = e^{ikna}$  ed  $e^{ikna} = \cos nka + i \sin nka$

L'orbitale corrispondente a  $k=0$  è una somma di Bloch con coefficienti tutti uguali e dello stesso segno, rappresentabili come segue:



Tutti gli orbitali atomici sono in fase e l'orbitale molecolare è interamente legante.

L'orbitale corrispondente a  $k=\pi/a$  è costituito da orbitali fuori fase:



e l'orbitale corrispondente è interamente antilegante.

### Energia degli orbitali cristallini

Se vogliamo ora calcolare l'energia dei vari orbitali cristallini, applichiamo la formula nota:

$$E_k = \frac{\int \Psi_k^* \bar{H} \Psi_k d\tau}{\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau}$$

dove:

$$\int \Psi_k^* \bar{H} \Psi_k d\tau = \int \left( \sum_{m=1}^N c_m^* \varphi_m^* \right) \bar{H} \left( \sum_{n=1}^N c_n \varphi_n \right) d\tau = \int \left( \sum_{m=1}^N c_m^* \varphi_m^* \right) \left( \sum_{n=1}^N c_n \bar{H} \varphi_n \right) d\tau \quad (\mathbf{r})$$

ponendo  $c_n = e^{ikna}$  e  $c_m = e^{-ikma}$

$$\int \Psi_k^* \bar{H} \Psi_k d\tau = \int \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left( e^{ika(n-m)} \varphi_m^* \bar{H} \varphi_n \right) d\tau = \sum_{n=1}^N \left( \sum_{m=1}^N \left( e^{ika(n-m)} \int \varphi_m^* \bar{H} \varphi_n d\tau \right) \right)$$

Sostituisco a  $m$  valori progressivamente più grandi fino a  $N$  e su questi termini sommo su  $m$  e su  $n$ .

Otengo termini misti e termini in cui  $n=m$ .

Analogamente:

$$\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau = \sum_{n=1}^N \left( \sum_{m=1}^N \left( e^{ika(n-m)} \int \varphi_m^* \varphi_n d\tau \right) \right)$$

I termini misti ( $\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau$  con  $m \neq n$ ) sono nulli, in quanto le  $\varphi$  sono ortonormali  $\rightarrow$  Sopravvivono solo termini del tipo ( $\int \varphi_m^* \varphi_m d\tau = 1$ ), per cui questo integrale diventa uguale ad  $N$ .

Se gli orbitali atomici sono normalizzati:

$$\int \varphi_m^* \varphi_m d\tau = 1 \quad \text{quindi} \quad \int \Psi_k^* \Psi_k d\tau = N$$

poiche vi sono N termini pari a 1 per cui m=n.

Inoltre sappiamo da quanto detto per gli idrocarburi che possiamo porre:

$$\int \varphi_n^* \bar{H} \varphi_n d\tau = \alpha \quad \text{Integrale coulombiano} \quad (t)$$

$$\int \varphi_m^* \bar{H} \varphi_n d\tau = \beta \quad \text{Integrale di risonanza} \quad (u)$$

se m e n sono adiacenti nella catena.

L'equazione relativa all'energia diviene:

$$E_k = \frac{1}{N} \int \Psi_k^* \bar{H} \Psi_k d\tau = \frac{1}{N} N [\alpha + \beta (e^{ika} + e^{-ika})]$$

$$E_k = [\alpha + 2\beta \cos(ka)] \quad (v)$$

L'ultima equazione è uguale a quella che avevamo anticipato nel caso degli idrocarburi.

Infatti, l'espressione (v) è:

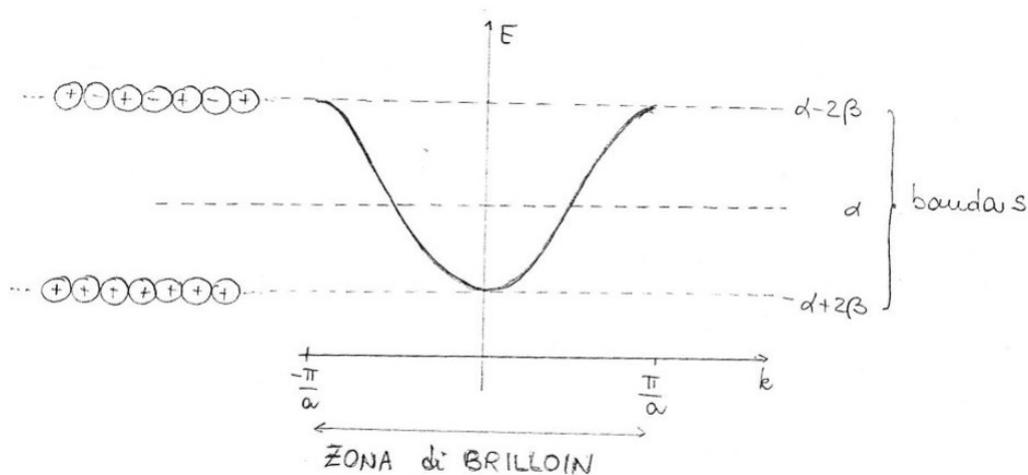
$$E_k = [\alpha + 2\beta \cos(ka)] = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi\rho}{Na} a = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi\rho}{N}$$

e va confrontata con l'espressione ottenuta per la molecola butadiene (*vedi capitolo 4*):

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{N+1} \quad n = 0, 1, \dots \quad \frac{n\pi}{N+1} = \frac{2n\rho}{N} \rightarrow \rho = \frac{n}{2}$$

Se consideriamo che per N grande  $N+1 \approx N$  e che  $\rho$  può assumere solo valori  $\rho = n/2$  (poiché n può assumere solo valori positivi, mentre  $\rho$  può assumere valori sia positivi che negativi), ne concludiamo che le due espressioni sono identiche.

I valore di E per  $k=0$  è  $E_0=\alpha+2\beta$  e il valore di E per  $k=\pi/a$  è  $E_{\pi/a}=\alpha-2\beta$ . In mezzo a questi due estremi vi sono infiniti livelli e la loro distribuzione è descritta dal diagramma (curva di dispersione di energia):



In un solido periodico non ho più livelli discreti di energia ma una banda continua. In un sistema a N atomi una banda può contenere al massimo 2 N elettroni, e quanto deriva dalla combinazione di OA in ciascuno dei quali posso disporre solo  $2e^-$ .

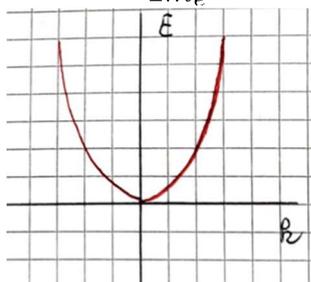
La dispersione dei valori dell'energia dipende, come si vede, da  $\beta$ . Orbitali atomici fortemente interagenti danno origine a bande di grande ampiezza (rispetto all'energia). Orbitali poco interagenti danno origine a bande più strette o, al limite, strettissime. Quando le interazioni sono deboli, gli OA sono centrati sui singoli atomi e la banda è stretta ( $\beta$  è piccolo).

La variazione di E con k è parabolica, come per la particella libera, ma per effetto del reticolo periodico si osservano discontinuità in corrispondenza di  $k = \pm n\pi/a$  (ove si osserva la formazione di un gap di energia). Rimandiamo la spiegazione più avanti nel corso di queste lezioni, ma riportiamo in figura le due curve di dispersione.

Curve di dispersione delle energie

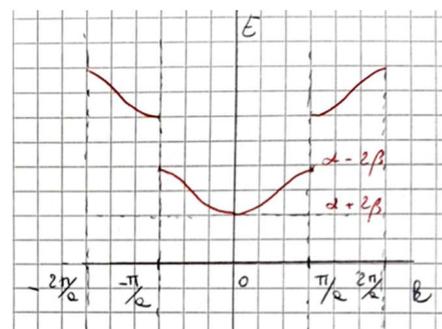
*elettrone libero*

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$



*elettrone entro un reticolo unidimensionale → discontinuità in corrispondenza dei valori  $k=\pm n\pi/a$*

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

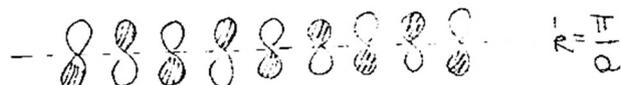


### Bande $p_\pi$ e $p_\sigma$

Tutti i ragionamenti fin qui condotti valgono anche per orbitali  $p_z$  perpendicolari alla direzione del filare (orbitali  $\pi$ ). In questo caso l'orbitale cristallino totalmente legante è:



Mentre quello totalmente antilegante è:



La situazione si presenta analoga anche quando consideriamo orbitali  $p$  disposti lungo la direzione di legame (legami  $\sigma$ ).

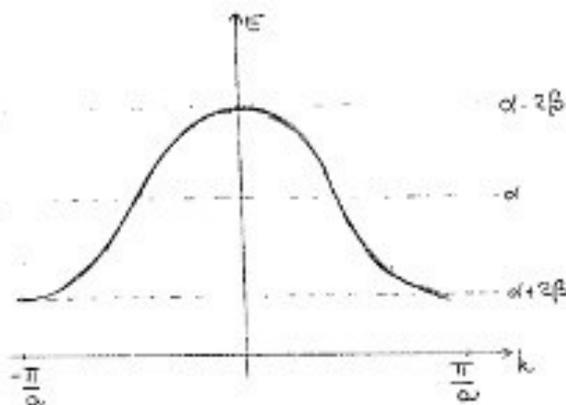
Per  $k=\pm\pi/a$  le combinazioni fuori fase sono, al contrario di prima, leganti: (*massima  $\rho$ , E minima*)



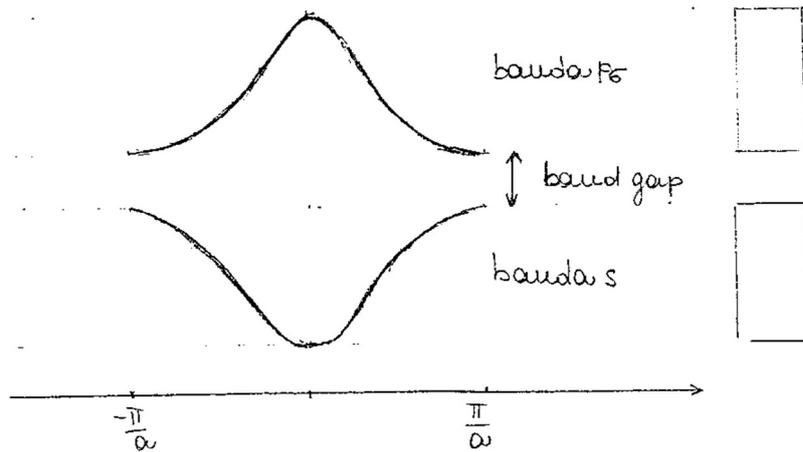
Per  $k=0$  le combinazioni in fase sono antileganti: (*minima  $\rho$ , E massima*)



Come si può vedere siamo in una situazione opposta a quella vista per gli orbitali  $s$  e  $p_\pi$ . Pertanto, il profilo dell'energia nella prima zona di Brillouin per una banda  $p_\sigma$  sarà:



Ma in un filare coesistono sia le bande  $p$  che la banda  $s$ , pertanto possiamo avere il diagramma complessivo:



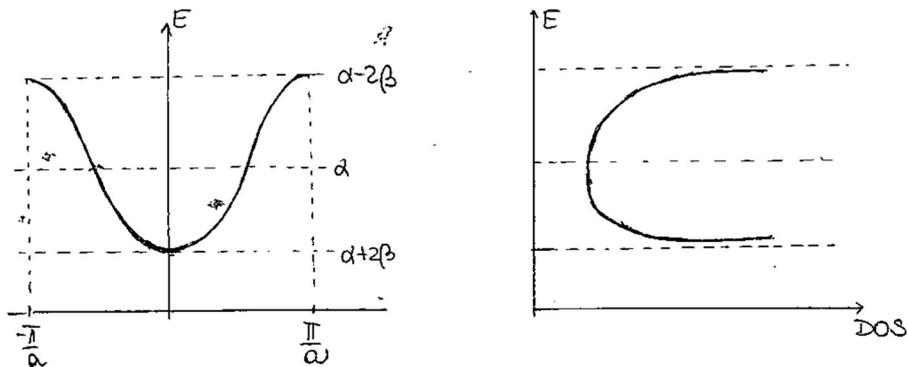
**Banda s deriva da orbitali atomici s oppure  $p_z$**

**Banda  $p_\sigma$  deriva da orbitali atomici  $p_x$  oppure  $p_y$**

### Densità degli stati (DOS)

Possiamo ora passare al concetto di densità degli stati.

È possibile mostrare numericamente che il numero infinito di stati (corrispondenti ai vari valori di  $k$  permessi) con energie comprese tra  $\alpha+2\beta$  e  $\alpha-2\beta$ , è distribuito in modo tale che gli stati si affollano prevalentemente agli estremi. La densità degli stati, definita come numero di stati per intervallo unitario di energia, ha un andamento del tipo:



### La densità degli stati in un solido lineare (approfondimento facoltativo)

Quando gli stati sono molto vicini tra loro così che si possano approssimare ad un continuo, possiamo scrivere:

$$dn = \rho(E) dE$$

Perché un aumento di energia di  $dE$  corrisponde a un aumento di  $n$  in  $dn$ .

$$\rho(E) = dn/dE$$

$$E = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right)$$

$$E - \alpha = 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) = \epsilon$$

$$\cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) = \frac{E - \alpha}{2\beta}$$

$$\frac{n\pi}{N+1} = \arccos\left(\frac{E - \alpha}{2\beta}\right)$$

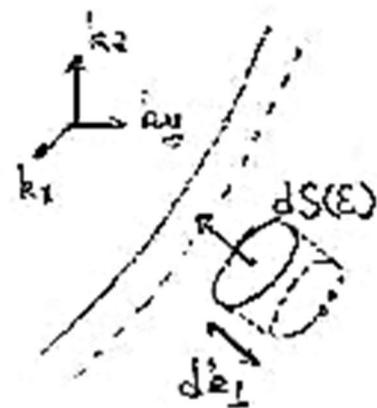
$$n = \frac{N+1}{\pi} \arccos\left(\frac{E - \alpha}{2\beta}\right) = \frac{N+1}{\pi} \arccos\left(\frac{\epsilon}{2\beta}\right)$$

$$\frac{dn}{d\epsilon} = \frac{N+1}{\pi} \frac{1}{2\beta} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{2\beta}\right)^2}} \quad (\text{con } \beta < 0)$$

**Alla estremità della banda, dove  $E = \alpha \pm 2\beta$ ,  $\epsilon = \pm 2\beta$ , si ha  $\rho(E) = \infty$ .**

Infatti  $\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \left(\frac{N+1}{\pi}\right) \left(\frac{1}{2\beta}\right) \left(\frac{1}{0}\right) = \infty$

Calcoliamo ora la densità degli stati considerando un volumetto infinitesimo nella regione tra le due superfici a energia costante  $E$  ed  $E + dE$ , nello spazio  $k$ . Effettuiamo il prodotto della superficie  $dS(E)$  per lo spessore  $dk_{\perp}$ , che è l'incremento di  $k$  nella direzione del gradiente di  $E$ .



$$\rho(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS(E)}{|\nabla_k E|} = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{k^2 d\Omega}{|\nabla_k(\alpha + 2\beta \cos(2k))|} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{4\pi k^2}{2\beta a \sin(ka)} = \frac{k^2}{2\pi^2 \beta a \sin(ka)}$$

$$k = \frac{\pi}{a} \quad (\text{bordo zona}) : \quad \rho(E) = \frac{\pi^2}{2\pi^2 a^2 \beta a \sin \pi} \rightarrow \infty$$

$$k = 0 \quad (\text{centro zona}) : \quad \rho(E) = \frac{0^2}{\sin 0} \rightarrow 0$$

La crescita della DOS alle estremità della banda è una caratteristica dei solidi lineari.

### La densità degli stati in un solido a più dimensioni

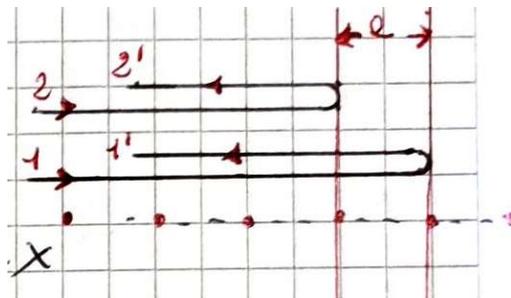
Nel caso di solidi a più dimensioni la DOS è grande al centro della banda ed è piccola alle estremità. Questa differenza deriva dalla possibilità di degenerazioni.

### Come si origina il gap di energia

Consideriamo un'onda piana progressiva in una direzione  $\Psi = e^{ikx}$ , che per  $k = \pm n\pi/a$  viene riflessa e viaggia nella direzione opposta  $\Psi = e^{-ikx}$ , quando viene soddisfatta la condizione di Bragg. Ciascuna riflessione di Bragg successiva inverte la direzione di propagazione. Un'onda che non viaggia né verso destra né verso sinistra è un'onda stazionaria. Possiamo concludere che per questi valori di  $k$  le funzioni d'onda sono composte in parti uguali da onde viaggianti nelle due direzioni.

Date quindi due onde viaggianti:

$$\Psi = e^{\pm ikx} = \cos(kx) \pm i\sin(kx)$$



Si generano due onde stazionarie  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$  indipendenti dal tempo, indicate con + e - se cambiano o meno segno quando  $-x$  è sostituito da  $x$  :

$$\Psi_+ = e^{ikx} + e^{-ikx} = 2\cos(kx)$$

$$\Psi_- = e^{ikx} - e^{-ikx} = 2i\sin(kx)$$

In corrispondenza delle onde stazionarie gli elettroni si trovano preferenzialmente in regioni diverse del reticolo e quindi risentono di valori diversi di energia potenziale nel campo degli ioni del reticolo: questa è l'origine del gap di energia.

La densità di probabilità di una particella è  $\rho = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2$  e quindi per un'onda viaggiante pura si ha  $\rho = \exp(-ikx) \exp(ikx) = 1$  così che la densità di carica di un'onda piana progressiva è costante.

La densità di carica non è costante per combinazioni lineari di onde piane.

Siano  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$  le funzioni d'onda stazionarie e  $\rho_+$  e  $\rho_-$  le corrispondenti densità di probabilità:

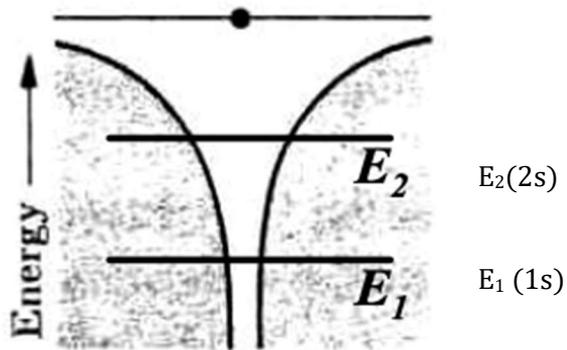
$$\Psi_+ \quad \rho_+ \propto \cos^2 \frac{\pi x}{a} \quad \rho_+(x) = |\Psi_+|^2$$

$$\Psi_- \quad \rho_- \propto \sin^2 \frac{\pi x}{a} \quad \rho_-(x) = |\Psi_-|^2$$

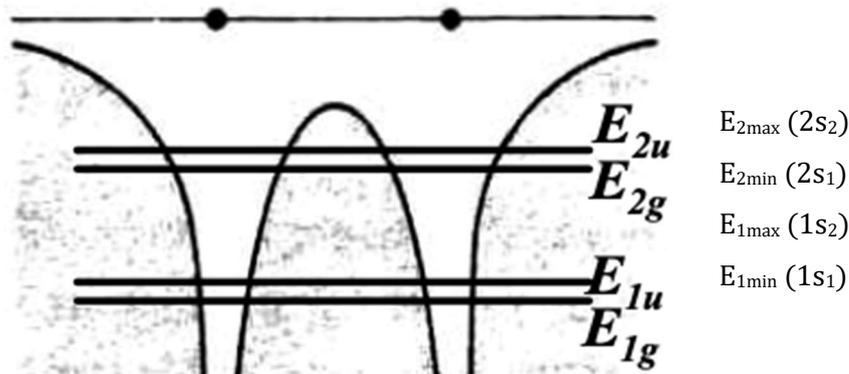
Alle due soluzioni stazionarie corrispondono due densità di carica diverse e due diversi valori di energia (vedi di seguito).

## Confrontiamo $\rho_+(x)$ e $\rho_-(x)$ con il potenziale prodotto dagli ioni del reticolo

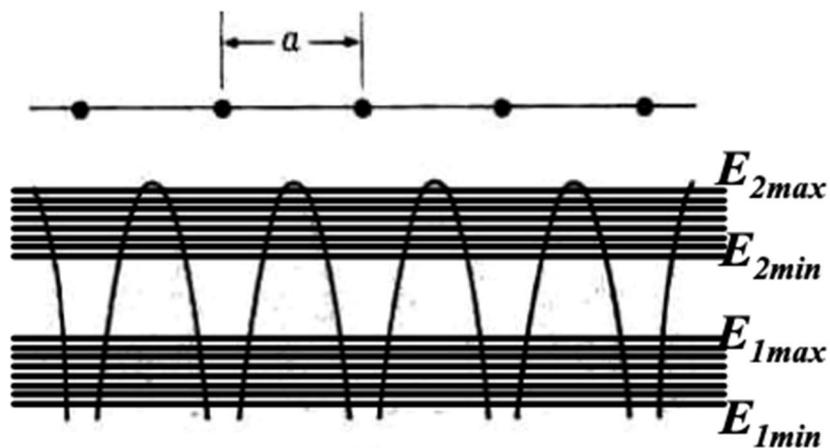
Consideriamo dapprima un atomo isolato, dove le curve di energia potenziale tendono asintoticamente a zero.:



Quando il sistema è costituito da due atomi, si generano invece due buche di potenziale con un massimo localizzato nel punto medio fra i due atomi.



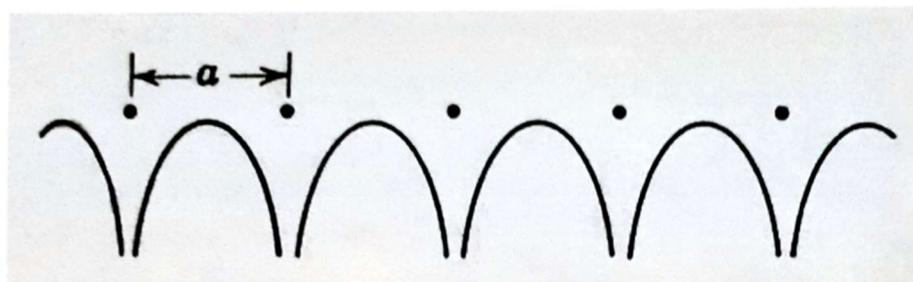
Ora consideriamo una catena monodimensionale di ioni positivi che generano un potenziale attrattivo verso gli elettroni. Ciascun elettrone è sottoposto ad un potenziale periodico (con la stessa periodicità del reticolo) dovuto alla sovrapposizione dei potenziali atomici. La sovrapposizione dei potenziali coulombiani generati dai singoli atomi del cristallo origina un potenziale periodico, costituito da una successione di buche di potenziale con massimi  $U_0$  localizzati nei punti medi tra due nuclei vicini.



Nel solido la curva di potenziale non tende asintoticamente a zero, come nell'atomo isolato.

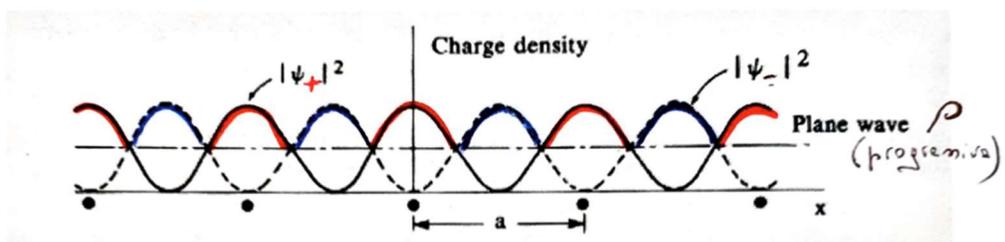
Se gli atomi sono distanti l'uno dall'altro, i livelli disponibili per ciascun elettrone sono quelli di un singolo atomo. Se gli atomi sono molto vicini, la sovrapposizione delle funzioni d'onda dei singoli elettroni produce la separazione di ciascun livello atomico in N livelli lievemente distanziati tra loro.

Ora rappresentiamo gli effetti del potenziale periodico, generato dagli ioni positivi di un reticolo lineare, sull'energia di un elettrone di conduzione e utilizziamo le definizioni di funzioni d'onda stazionarie  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$ , di distribuzione di probabilità  $\rho_+$ ,  $\rho_-$  e di un'onda progressiva  $\rho$  (prima introdotte)



$$\rho_+ \propto |\Psi_+|^2$$

$$\rho_- \propto |\Psi_-|^2$$



La funzione  $\Psi_+$  accumula cariche negative (elettroni) sugli ioni positivi, posti in  $x=0, a, 2a, \dots$  dove l'energia potenziale ha valori minimi, come mostrato in figura. Gli elettroni sentono quindi un potenziale attrattivo maggiore perché hanno maggiore probabilità di trovarsi vicino ad uno ione positivo e avranno quindi una energia minore rispetto agli elettroni liberi descritti da un'onda progressiva.

La funzione  $\Psi_-$  addensa cariche negative nelle regioni intermedie agli ioni positivi. Gli elettroni non sentono interazioni attrattive ed hanno quindi un'energia maggiore rispetto agli elettroni liberi descritti da un'onda progressiva.

Alle due soluzioni stazionarie  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$  corrispondono a bordo zona anche due diversi valori di energia, la cui differenza è proporzionale al valore di  $E_{gap}$ , nello schema a bande, in corrispondenza ai valori dei vettori d'onda  $k = \pm n\pi/a$ .

$$E_{gap} \propto \left[ \int \Psi_-^*(x) \bar{H} \Psi_-(x) - \int \Psi_+^*(x) \bar{H} \Psi_+(x) \right]$$

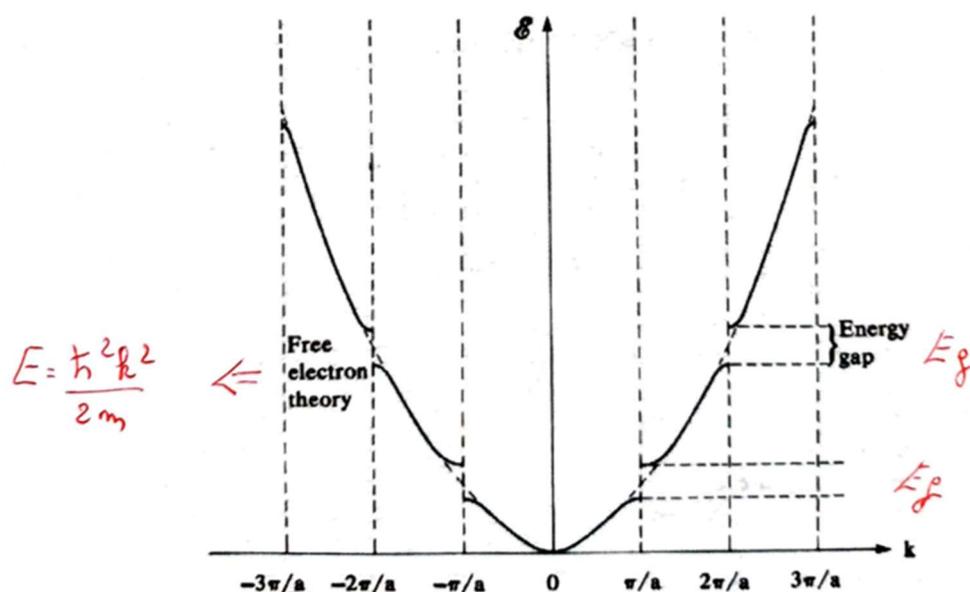
Si ha pertanto un gap di energia  $E_g$ .

La perturbazione indotta dal reticolo ha allontanato le due funzioni d'onda stazionarie  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$  e le corrispondenti densità.

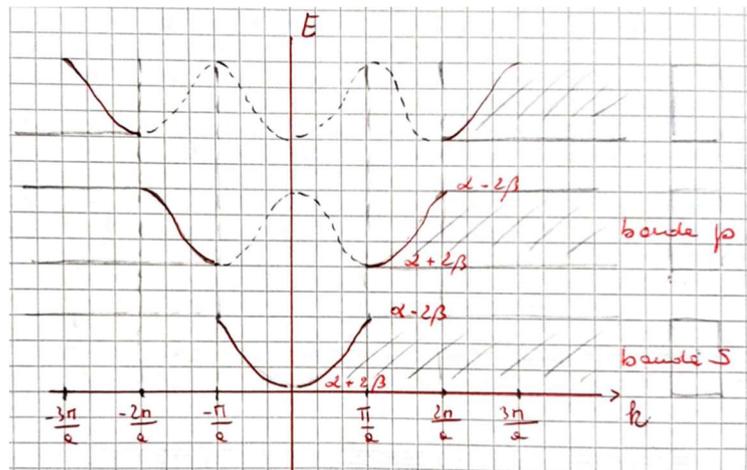
$$\rho_+ \propto \cos^2 n\pi x/a$$

$$\rho_- \propto \sin^2 n\pi x/a$$

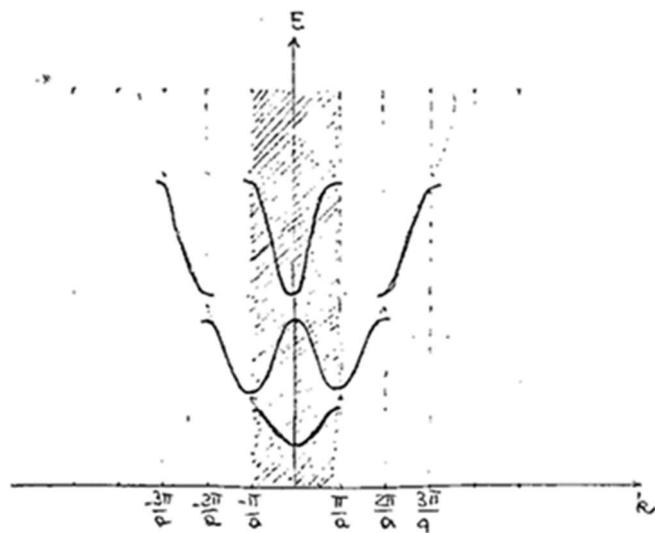
$$\rho \propto |\Psi|^2 = 1$$



Quindi, quando si considerino i solidi, lo spettro discreto dei livelli di un singolo atomo evolve in una successione di bande quasi continua, intervallate da gap proibite. Le gap proibite/discontinuità compaiono là dove la periodicità del reticolo incontra la periodicità delle funzioni d'onda. Ciascuna delle regioni comprese fra le discontinuità prende il nome di *zona di Brillouin*. Le discontinuità si manifestano ai margini della zona di Brillouin, mentre al centro della zona, la variazione di  $E(k)$  è periodica, come per la particella libera. Ogni banda è generata da  $N$  livelli atomici di orbitali atomici uguali (approccio LCAO): banda 1S, banda 2S, banda 2p<sub>z</sub> ... ecc. dove il numero degli stati di ciascuna banda è  $N$ , il che implica che ciascuna zona di Brillouin possa contenere  $2N$  elettroni. Quando ogni atomo fornisce un solo elettrone, la zona risulta semipiena e il solido è conduttore, mentre se ogni atomo fornisce due elettroni, la zona inferiore è completa, si genera un intervallo di energia che la separa da quella successiva e il solido è semiconduttore. Nel caso di un solido unidimensionale le bande sono rappresentabili come in figura:



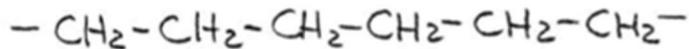
Si utilizza comunemente una rappresentazione ridotta, per cui il vettore d'onda  $k$  viene modificato per ciascuna zona di Brillouin in modo da rientrare nel campo  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a \rightarrow$  la compressione genera una rappresentazione compatta. Osserviamo nella figura a lato le curve di energia nella prima e successive zone di Brillouin



## Esempi di solidi monodimensionali

### 1- Polietilene

Ha la struttura:



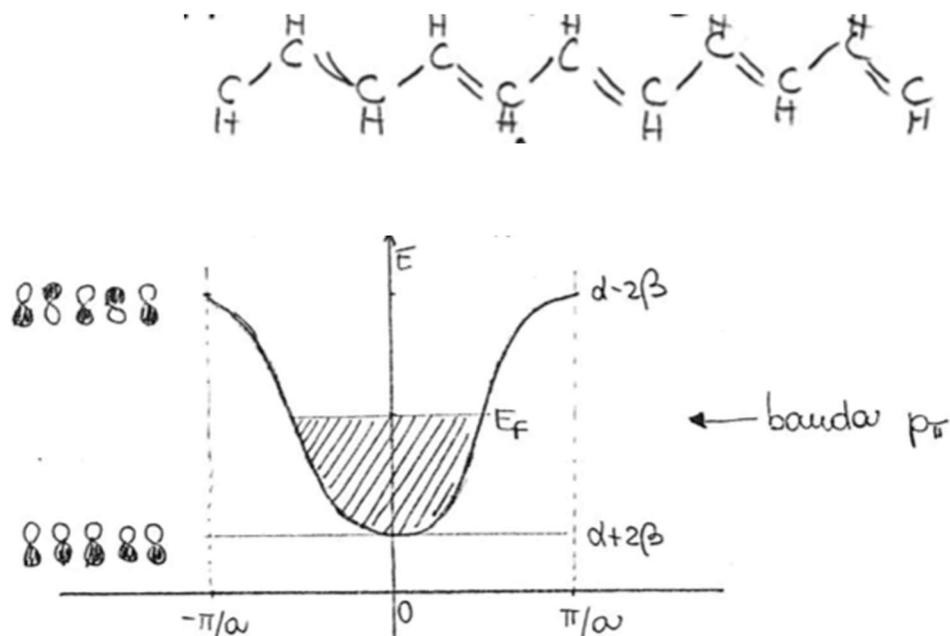
Lungo la direzione della catena i legami C-C sono formati da due ibridi sp orientati a  $180^\circ$ , dove ciascun carbonio mette a disposizione 2 elettroni, uno per ciascun ibrido. Questi due ibridi danno origine a due bande come quelle viste nelle pagine precedenti. La prima è piena e la seconda è vuota; esse sono separate da un gap.

E' noto che gli elettroni delle bande piene non partecipano alla conduzione elettrica: l'applicazione di un campo elettrico non può alterare il loro momento medio, che è nullo perché per ogni stato  $k$  esiste uno stato  $-k$ . Essi potrebbero essere eccitati solo se si fornisse loro l'energia corrispondente al salto verso i primi livelli liberi.

Viceversa, la banda semipiena ha un quasi-continuo di N livelli accessibili e può condurre.

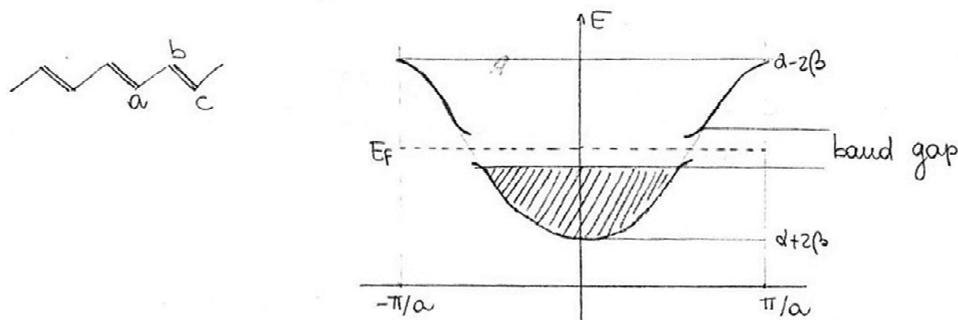
### 2- Poliacetilene

Secondo le cognizioni sviluppate fino a ora, il diagramma **II** dei livelli del poliacetilene dovrebbe essere del tipo:



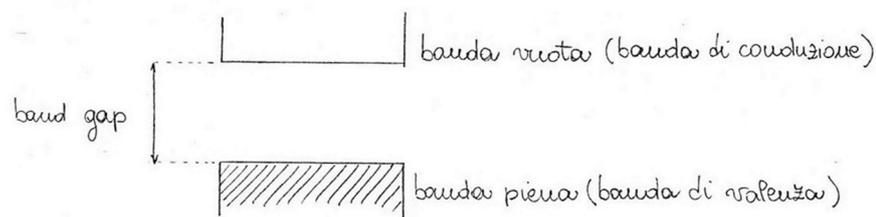
La banda  $p\pi$  dovrebbe essere piena a metà, poiché ogni atomo di carbonio porta un elettrone  $p\pi$ , e un insieme di  $N$  atomi porta quindi  $N$  elettroni, cioè la metà di quelli necessari a riempire gli  $N$  orbitali cristallini del poliacetilene. Pertanto dovremmo attenderci un comportamento metallico, poiché solo gli elettroni delle bande semipiene conducono.

L'esperienza insegna, invece, che il poliacetilene è in realtà un isolante con una piccola band gap. La ragione di questo fatto sorprendente sta nel fatto che nella catena a zig-zag del poliacetilene le distanze  $r_{ab}$  e  $r_{bc}$  non sono identiche. Questo comporta una transizione metallo  $\rightarrow$  isolante che può essere descritta come segue:

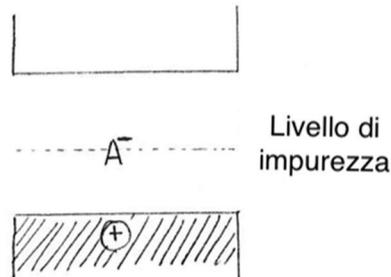


Attenzione! Quando c'è una band gap l' $E_F$  sta a metà del gap. In un metallo, dove c'è continuità di livelli, il livello di Fermi è l'ultimo occupato.

Questa tendenza a dare transizioni metallo-isolante è una caratteristica generale dei sistemi monodimensionali (piccola band gap  $\approx 0.5\text{eV}$ ). Senza entrare in modo dettagliato nella descrizione delle ragioni che portano alla transizione metallo-isolante in tutti i sistemi monodimensionali, è evidente che una descrizione schematica del poliacetilene è la seguente:

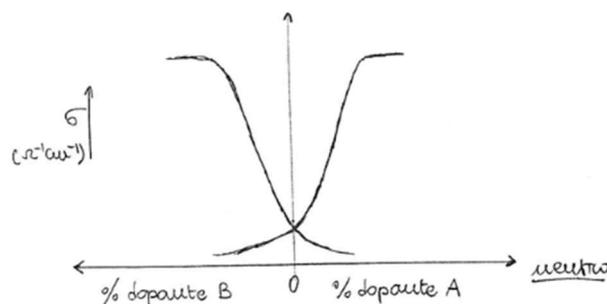


La struttura sopra riportata suggerisce immediatamente il modo con cui il poliacetilene può essere trasformato in conduttore. Infatti, se introduciamo delle impurezze accettrici di elettroni (chiamate genericamente A), possiamo creare delle buche positive nella banda di valenza, secondo lo schema seguente.

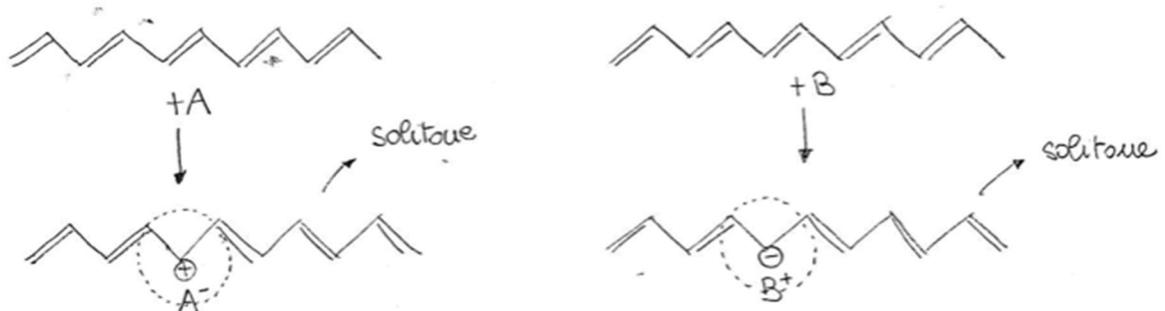


Tali buche possono portare ad un'elevata conducibilità. Lo stesso può avvenire con impurezze donatrici (D), che introducono elettroni liberi nella banda di conduzione.

L'andamento della conducibilità elettrica  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in funzione della concentrazione del dopante è data dalla figura:

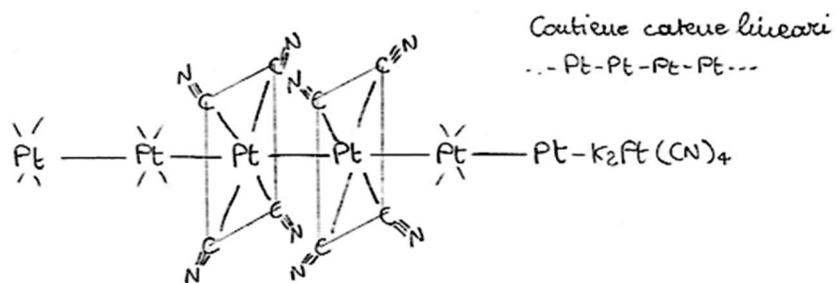


Il PA diventa così un semiconduttore. Il vantaggio rispetto ai semiconduttori normali (Si, Ge) è che è possibile fare stampi finissimi e quindi si possono ottenere circuiti stampati di finezza notevole. L'introduzione di dopanti elettronaccettori A ed elettrondonatori B porta alla formazione di  $A^-$  e  $B^+$  che sono in interazione con la catena (interazione elettrostatica):

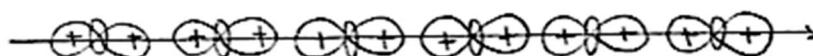


con la formazione di difetti della catena chiamati solitoni. Tali difetti possono migrare lungo la catena e originare la conducibilità.

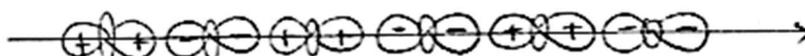
### 3- KCP



In questo caso la banda è formata da orbitali del platino di tipo  $d_{z^2}$ . Quelli totalmente legati di energia  $\alpha+2\beta$  sono formati da orbitali  $d_{z^2}$  in fase:



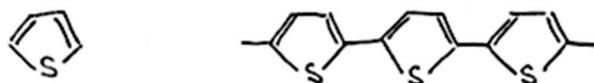
Quelli totalmente antileganti di energia  $\alpha-2\beta$  sono formati da orbitali  $d_{z^2}$  in antifase:



Nel composto stechiometrico la banda è piena.

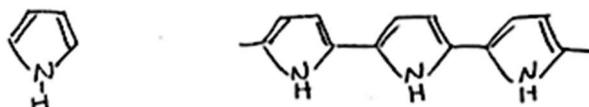
### 4- Altri tipi di catene lineari

#### a. Politiofeni

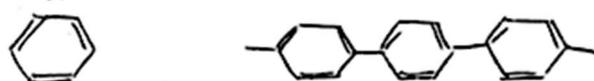


E' una struttura colorata, che ha generato le stesse speranze del PA, ma mostra anch'esso una grande gap.

#### b. Polipirroli



#### c. Polifenili



Trattandosi di sistemi unidimensionali essi si comportano come il poliacetilene (cioè danno origine alla transizione metallo-isolante) e quindi si comportano da isolanti. Essi possono però essere drogati in modo opportuno e trasformarsi in semiconduttori p o n.

### Il concetto di massa efficace: relazione con ampiezza e curvatura della bande.

E' noto che la descrizione del moto degli elettroni liberi utilizza le equazioni classiche del moto delle particelle. Ma quando un elettrone è all'interno di un cristallo, occorre considerare gli effetti del potenziale cristallino che modificano e ridefiniscono la massa iniziale degli elettroni. In tal modo la massa diventa un parametro aggiustabile.

Abbiamo ricavato secondo la teoria LCAO che l'energia per ogni  $k$  vale:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

Per i valori di  $k$  vicino a 0, possiamo sviluppare il coseno in serie di potenze:

$$\cos ka = 1 - \frac{1}{2}(ka)^2 + \dots$$

Pertanto, in queste condizioni:

$$E_k = (\alpha + 2\beta) - \beta(ka)^2$$

Se ora consideriamo l'energia dell'elettrone libero di massa  $m$  che si muove in una dimensione (*nella scatola monodimensionale*), nell'ipotesi che il potenziale valga 0 nell'interno della scatola e nell'ipotesi più generale di potenziale non nullo ma costante all'interno della scatola:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad \text{e} \quad E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 + V_0 = T + V_0$$

E consideriamo inoltre che

$$k = \pi \frac{n}{a} \quad ; \quad \frac{n}{a} = \frac{k}{\pi}$$

Abbiamo anche che:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \quad ; \quad \left( T = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m} = \frac{p^2}{2m} \right)$$

Confrontando le equazioni ottenute mediante la teoria LCAO e il modello dell'elettrone libero, vediamo che le due espressioni sono uguali se:

$$V_0 = \alpha + 2\beta$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\beta(ka)^2 \quad \text{ovvero} \quad -\beta = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad m = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$$

dove  $m$  = massa dell'elettrone nel reticolo

Entrambe le teorie sono ovviamente approssimazioni e molti casi reali che deviano da questa espressione, richiedono trattazioni decisamente più sofisticate (specie la teoria dell'elettrone nella scatola). Tuttavia, invale l'uso di continuare a esprimere l'espressione dell'energia secondo la formula classica già vista:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$

semplicemente adattando opportunamente la massa dell'elettrone (come se fosse un parametro aggiustabile) in modo tale che una espressione del tipo precedente continui a valere.

Pertanto, si pone in generale:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + V_0$$

con  $m^*$  = massa efficace.

Nell'approssimazione LCAO, ovviamente

$$m^* = -\frac{\hbar}{2\beta a^2}$$

**Nelle bande larghe (con grande  $\beta$ ) l'elettrone ha una piccola massa efficace, mentre nelle bande strette (piccolo  $\beta$ ) ha una grande massa efficace.**

Possiamo anche definire la massa in un modo più generale.

Noto il momento dell'elettrone secondo le classiche relazioni:

$$p = \frac{\hbar}{\lambda} \quad \text{ove} \quad \lambda = \frac{2a}{n} = \frac{2\pi}{k}; \quad p = \hbar k$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + V_0 = V_0 + \frac{p^2}{2m^*}$$

Deriviamo rispetto a k:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial k}\right) = \frac{2\hbar^2 k}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k}{m^*}$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right) = \frac{\hbar^2}{m^*} \quad \rightarrow \quad m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)}$$

Pertanto, la massa efficace degli elettroni in ogni punto della banda dipende dalla curvatura di  $E(k)$ :

**$m^*$  è l'inverso della curvatura delle bande.**

- Bande strette in energia, di carattere fortemente atomico e quindi con scarsa sovrapposizione tra gli orbitali di siti vicini, hanno curvatura debole e ad esse corrispondano  $m^*$  grandi. La densità dei livelli sull'asse E è elevata.
- Viceversa, larghezze di banda grandi, cioè grandi sovrapposizioni, quindi stati altamente delocalizzati, corrispondono a forti curvature e  $m^*$  piccole, prossime a quelle dell'elettrone libero. Poiché i valori di k sono distribuiti in modo uniforme sull'asse k, la densità dei corrispondenti livelli di energia sull'asse E è bassa.

### Valori positivi, nulli e negativi della massa efficace.

Se osserviamo le curve di dispersione dell'energia ci accorgiamo che la curvatura delle bande (che è proporzionale a  $1/m^*$ ) può anche assumere valori negativi (il che rende un'idea dell'aspetto "strano" del concetto di massa efficace).

Si può descrivere il moto dell'elettrone come soggetto ad una forza, coerentemente con il secondo principio della dinamica. In particolare se applichiamo un campo elettrico al solido, l'accelerazione di un elettrone di massa  $m$  e carica  $-e$  (per la seconda legge del moto) in presenza del campo elettrico  $E$  è descritta da :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - \left( \frac{e}{m^*} E \right) \quad \text{con } F = ma \quad a = \frac{F}{m} = - \frac{eE}{m}$$

Applicando un campo elettrico  $\vec{E}$  lungo una direzione, la forza che agisce sugli elettroni,  $F = -eE$ , causa una accelerazione equiversa al campo, come se la carica fosse positiva.

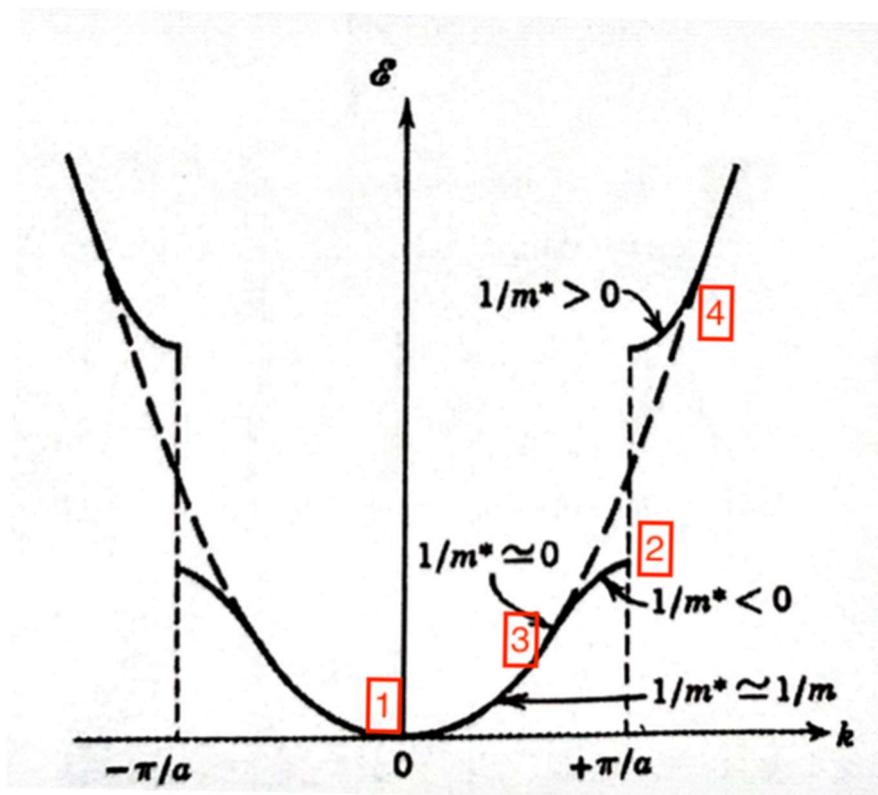
Vari esperimenti mostrano che sistemi aventi la banda  $s$  semipiena mostrano un rapporto positivo ( $e/m^* > 0$ ), quindi con segno opposto a quello previsto dalla carica negativa dell'elettrone.

Possiamo spiegare ( $e/m^* > 0$ ), immaginando che l'elettrone venga accelerato in una direzione opposta a quella che ci si aspetterebbe per una particella carica negativamente e che abbia quindi massa efficace negativa ( $m^* < 0$ ).

Questo può essere interpretato anche con un linguaggio differente, considerando che i trasportatori di carica presenti in stati vuoti sulla cima di una banda quasi piena siano buche o lacune positive, ciascuna avente una massa efficace positiva.

Vediamo ora come il potenziale del reticolo induca una modificazione della massa dell'elettrone a seconda del particolare livello occupato, studiando la curvatura delle curve di dispersione dell'energia:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right) = \frac{\hbar^2}{m^*} \rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)}$$



*In particolare:*

- 1) Fondo della banda  $k=0$ ,  $m^*=m$ , elettrone libero
- 2) Top della banda  $k=\pi/a$ ,  $1/m^* < 0$ , riflessione di Bragg
- 3) Centro della banda  $0 < k < \pi/a$ ,  $1/m^* \approx 0$ , inerzia  $m = \infty$
- 4) Fondo della banda superiore  $k=\pi/a$ ,  $1/m^* > 0$  accelerazione nel reticolo

**1)** Se l'elettrone si trova in prossimità del fondo della banda, esso si comporta in modo classico, come elettrone libero, alle sollecitazioni del campo elettrico e gli effetti del potenziale del reticolo sono trascurabili, quindi

**per  $k = 0$**                        $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} > 0$                        **$m^* = m > 0$**

**2)** Se l'elettrone occupa i livelli più elevati della banda avviene riflessione per effetto delle condizioni di Bragg, con accelerazione nella direzione opposta a quella prevista, che è dominante rispetto al campo; l'elettrone si comporta come se avesse una massa negativa; il potenziale del reticolo rende la massa efficace  $m^*$  negativa, quindi

**per  $k=\pi/a$ ;**     $\partial^2 E/\partial k^2 < 0$ ;     $1/m^* < 0$                        **$m^* < 0$**

Gli elettroni con  $m^* < 0$  possono essere considerati come particelle con cariche e massa positive, ovvero buche.

**3)** Se l'elettrone si trova nella zona centrale della banda non risponde all'applicazione del campo elettrico e la quantità  $1/m^*$  assume un valore nullo in quanto la sua inerzia può considerarsi infinita.

**per  $0 < k < \pi/a$ ;**     $\partial^2 E/\partial k^2 = 0$ ;     $1/m^* = 0$ ;                       **$m^* \rightarrow \infty$**

La variazione di velocità netta è nulla. Una forza applicata non accelera l'elettrone. L'impulso + dovuto al campo elettrico è compensato da un impulso – dovuto alla riflessione da parte del reticolo.

5) Se l'elettrone occupa i livelli inferiori della banda superiore

**per  $k=\pi/a$ ;**                       $\partial^2 E/\partial k^2 > 0$ ;     $1/m^* > 0$

una forza applicata genera una grande accelerazione nel reticolo, che prevale sulla riflessione di Bragg.

Note:

Normalmente  $m^*$  non viene misurata in kg (ricordiamo che  $m_e$  è circa  $10^{-31}$ kg) ma viene misurata in termini della massa dell'elettrone libero:  $m^*/m$ . Questa normalizzazione della massa dell'elettrone dovuta alle interazioni con il reticolo (ma anche con altri elettroni) fornisce una misura della forza dell'interazione. Un elettrone poco mobile o fortemente localizzato potrà avere un  $m^*$  pari a molte decine o centinaia di masse elettroniche.

Esempi:

1- Ferro

Banda 3d, parzialmente occupata. Banda stretta, densità dei livelli alta.

$1/m^*$  piccolo: non buon conduttore

2- Rame

Banda 3d piena, elettroni di conduzione sono 4s che originano una banda molto ampia, sovrapposta a 3d. Banda ampia e bassa densità dei livelli.

$1/m^*$  grande: buon conduttore

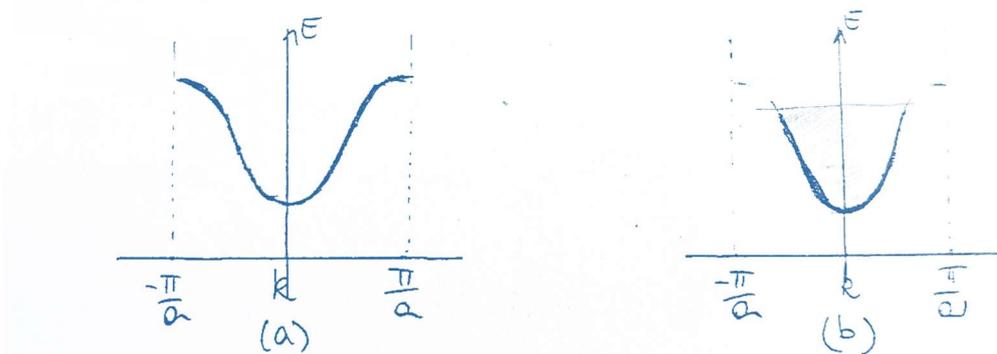
## La conducibilità elettronica

Il modello dell'elettrone libero mostra che il numero quantico  $k$  è legato al momento dell'elettrone della relazione

$$p = \hbar k$$

Il vettore d'onda  $\vec{k}$  rappresenta quindi la quantità di moto dell'elettrone. Ad un dato livello energetico di energia  $E$  corrispondono svariati vettori d'onda di modulo  $k$  ma diversamente orientati. Orbitali cristallini caratterizzati da  $+k$  e  $-k$  hanno la stessa energia. Pertanto in assenza di perturbazioni esterne, c'è un uguale numero di elettroni che si muovono lungo l'asse della catena infinita in direzione positiva e negativa. Le varie componenti tendono statisticamente ad annullarsi e ne risulta un flusso nullo di elettroni.

Nei casi (a)  $\rightarrow$  banda piena e (b)  $\rightarrow$  banda quasi piena, non c'è corrente elettrica che fluisce lungo la catena.



L'applicazione di un campo elettrico  $E$  al sistema (b) shifta il valore di  $k$  di ogni elettrone della quantità  $\Delta k$ . La variazione  $\Delta k$  è l'aumento di momento (velocità) indotto prima che l'elettrone venga deviato della sua traiettoria dall'interazione con le vibrazioni del cristallo, dall'interazione con difetti ecc. (scattering).

Il conseguente cambiamento di velocità è:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} = \frac{\hbar}{m} \Delta k$$

e nel caso più generale, facendo ricorso alla massa efficace:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m^*} = \frac{\hbar}{m^*} \Delta k$$

Se al cristallo metallico si applica una differenza di potenziale  $\Delta V$  alla estremità si hanno due effetti:

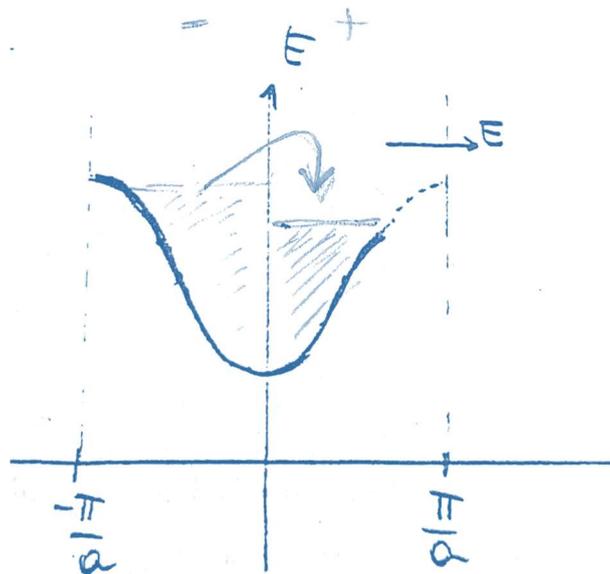
- 1- L'energia dei vari stati è modificata dal potenziale esterno, in particolare, i livelli aventi  $\bar{k}$  allineato alla direzione (- +) sono stabilizzati e quelli di verso contrario sono destabilizzati.
- 2- Intorno al livello di Fermi ci si ritrova, così, in una situazione in cui livelli non occupati sono ora ad energie minori dei livelli che in assenza di potenziale erano occupati.

Questa situazione di non equilibrio si stabilizza con il passaggio netto di elettroni da stati più alti in energia a stati vuoti a minor energia, i quali, lo sono, avendo  $\bar{k}$  preferenzialmente orientato (- +). Ci sarà, quindi, nel sistema una prevalenza di vettori d'onda così orientati, il che significa un flusso netto di elettroni in quella direzione. Affinchè questo ri-arrangiamento delle occupazioni elettroniche sia realizzato, occorre essere in prossimità del livello di Fermi.

La corrente portata da ciascun elettrone è la sua carica per la sua velocità. Se vi sono n elettroni che variano il loro k di  $\Delta k$  allora:

$$i = -ne\Delta v = -ne\hbar \frac{\Delta k}{m} \left( o \frac{\Delta k}{m^*} \right)$$

La situazione è illustrata in figura



Abbiamo visto nel paragrafo precedente che

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{e}{m^*} E \quad \left( \text{o } \frac{e}{m} \right) \quad \text{da cui} \quad \frac{dp}{dt} = -eE \quad \text{e} \quad \frac{dk}{dt} = -\frac{e}{\hbar} E \quad \text{con} \quad p = \hbar k$$

o anche  $dk = -dteE/\hbar$  e  $\Delta k = -\tau eE/\hbar$

( $\tau$  è il tempo di vita dell'elettrone eccitato, cioè il tempo che intercorre tra l'applicazione di E e il primo evento di scattering).

Da qui si ottiene:

$$i = -ne\hbar \frac{\Delta k}{m} = -\frac{ne\hbar}{m} \left( -\frac{\tau eE}{\hbar} \right)$$

$$i = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

che è la legge di Ohm.

*Relazioni generali da ricordare:*

$$\sigma = \text{conducibilità} = i/E \quad \rho = \text{resistività} = 1/\sigma$$

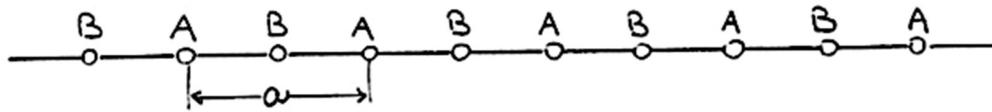
$$\text{Potenziale} \quad V = q/r$$

$$\text{Energia potenziale} \quad E_p = V q = q^2/r$$

$$\text{Campo elettrico} \quad E = V/r = q/r^2 = F/q$$

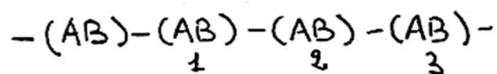
## SOLIDI MONODIMENSIONALI FORMATI DA CATENE BINARIE ABAB

Supponiamo di avere la catena binaria:



La catena binaria si ripete identicamente dopo ogni passo  $a$  (che è la somma delle distanze AB e BA). All'interno di questa cella elementare vi sono due atomi (invece di uno come nel caso precedente). I due atomi A e B possono avere elettronegatività sensibilmente differente, nel qual caso, come abbiamo visto nelle molecole biatomiche eteronucleari, gli orbitali più importanti con cui i due atomi possono partecipare sono s e p rispettivamente.

Possiamo immaginare addirittura che il filare ABAB sia stato costruito da un blocco iniziale rappresentato dalla molecola biatomica AB stessa secondo la rappresentazione:



Supponiamo ancora di partire da due atomi consistentemente differenti per quanto riguarda l'elettronegatività. Questo significa che ricadiamo nel caso della molecola biatomica AB (ad es. HF), ove  $\Psi_A$ = orbitale s e  $\Psi_B$ =orbitale p.

Siccome abbiamo deciso di partire dall'unità AB per costruire la catena, ciò significa che partiamo anche dagli orbitali molecolari di AB, che sono rispettivamente (usando  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$  al posto di  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ ):

$$\begin{aligned}\varphi_{AB(\text{legante})} &= c_a\varphi_A + c_b\varphi_B \\ \varphi_{AB(\text{antilegante})} &= c'_a\varphi_A - c'_b\varphi_B\end{aligned}$$

poiché ogni orbitale partecipa simultaneamente alla formazione dei due orbitali molecolari.

Con le opportune condizioni di normalizzazione

$$\begin{cases} c_a^2 + c_b^2 = 1 \\ c_a'^2 + c_b'^2 = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} c_a^2 + c_a'^2 = 1 \\ c_b^2 + c_b'^2 = 1 \end{cases}$$

si ottengono  $c_a$ ,  $c_b$ ,  $c_a'$  e  $c_b'$  che sono i coefficienti di mescolamento: se B è più elettronegativo di A allora  $c_b > c_a$  (maggior contributo legante) e  $c_a' > c_b'$  (maggior contributo antilegante).

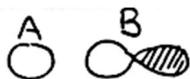
Questi due nuovi orbitali sono la base per la costruzione dei nuovi orbitali cristallini, che vengono definiti semplicemente per estensione dell'equazione già nota  $c_n = e^{ikna}$ , come:

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= \sum_{n=1}^N e^{ikna} (c_A\varphi_{An} + c_B\varphi_{Bn}) \\ \Psi_- &= \sum_{n=1}^N e^{ikna} (c'_A\varphi_{An} - c'_B\varphi_{Bn})\end{aligned}$$

ove  $n$  indica la posizione di AB nella catena e  $+ -$  stanno a indicare che abbiamo a che fare con orbitali cristallini che provengono da combinazioni  $+ e -$  rispettivamente.

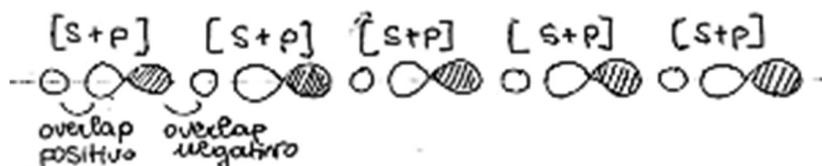
Vediamo di rappresentare qualitativamente questi orbitali cristallini.

Partiamo dalle combinazioni (+). Esse sono generate dall'orbitale molecolare:



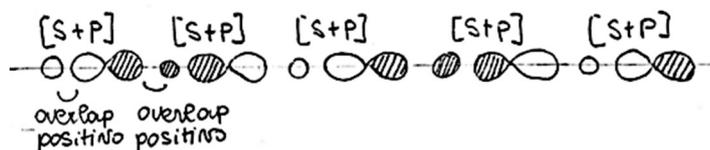
(N.B. l'orbitale  $s$  è meno esteso dell'orbitale  $p$  poiché  $c_b > c_a$ ). Questo orbitale molecolare origina l'orbitale cristallino.

Per  $k=0$  gli orbitali molecolari delle varie unità AB devono essere in fase tra loro.



In questo orbitale cristallino si vede come ogni overlap positivo sia controbilanciato da un overlap negativo. Pertanto, questo orbitale cristallino non è certamente, nel suo complesso, legante. La sua energia sarà quindi elevata.

Prendiamo ora in considerazione la situazione  $k=\pi/a$ , ove gli orbitali molecolari devono essere in antifase tra loro:

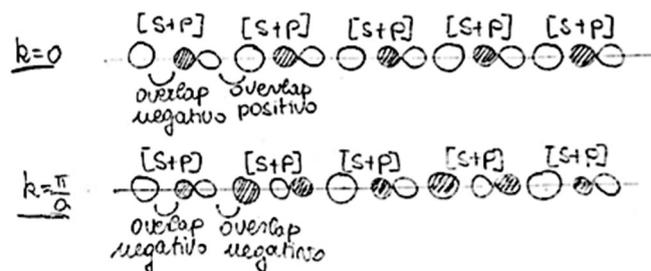


Si vede subito che questo orbitale cristallino è complessivamente assai più legante del precedente. Pertanto, sarà a energia più bassa.

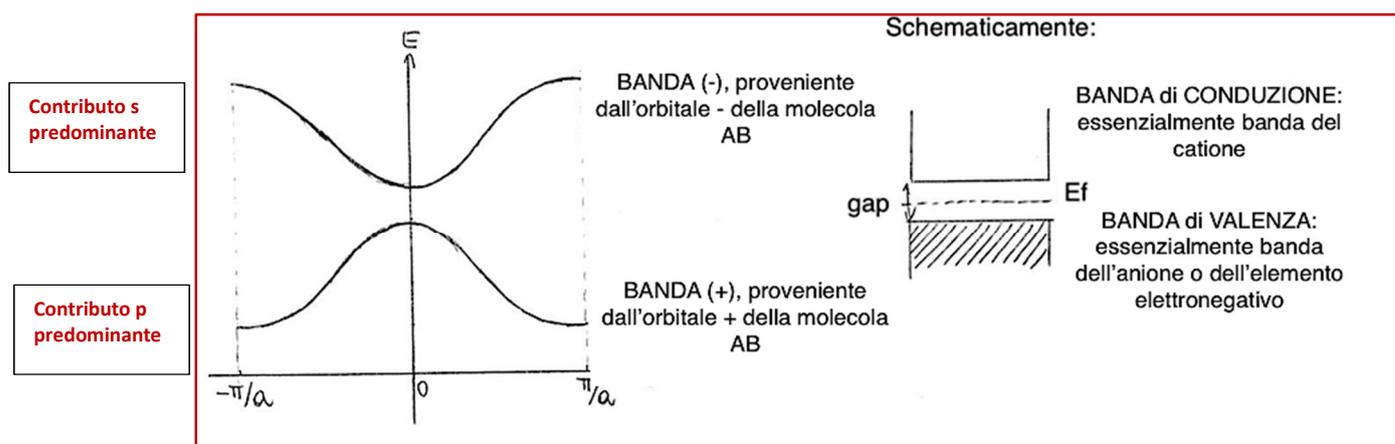
Analoghi ragionamenti valgono per gli orbitali che provengono dall'orbitale antilegante della molecola AB ( $c_a' > c_b'$ ) ove tuttavia le combinazioni in fase hanno energia più bassa delle combinazioni in antifase.

Combinazione (-)

L'orbitale molecolare di partenza è ( $\circ \ominus \circ$ )



Si ha pertanto la situazione finale del tipo:



L'ampiezza delle bande dipende, come sappiamo, dal grado di sovrapposizione degli orbitali e quindi della loro energia. Se gli orbitali hanno energia grandemente differenti, essi si sovrappongono poco e le bande sono strette.

Se c'è molto contributo covalente, la dispersione è grande; se c'è molto contributo ionico, la dispersione è piccola.

La combinazione  $\varphi_{AB}$  (leg) è essenzialmente un orbitale p di B (in HF o ancora di più in HCl) e la combinazione  $\varphi_{AB}$  (antileg) è essenzialmente un orbitale s di A. In questo caso la banda (+) (più bassa in energia) è anche una banda quasi interamente associata agli atomi B, mentre la banda (-) è essenzialmente associata agli atomi A. Quando le energie di  $s_A$  e  $p_B$  sono grandemente differenti, la sovrapposizione degli orbitali è piccola e le bande sono strette.

Questo vuol dire che alla stabilizzazione della catena contribuisce poco la parte di scambio elettronico e molto la parte coulombiana. Nel limite di completa ionicità il contributo ionico nella catena ABAB può essere espresso (se poniamo  $r=a/2$  come la distanza fra Na e Cl ed  $r$  la distanza Cl-Cl oppure Na-Na nella catena ....-Na-Cl-Na-Cl-Na-....) da:

$$E_{coul} = -e^2 \left( \frac{2}{r} - \frac{2}{2r} + \frac{2}{3r} - \dots \right) = -\frac{e^2}{r} \left( 2 - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \dots \right)$$

L'espressione in parentesi è una serie infinita convergente ed è chiamata costante di Madelung ( $A_M$ ).

Quindi:

$$E_{coul} = -\frac{e^2}{r} A_M$$

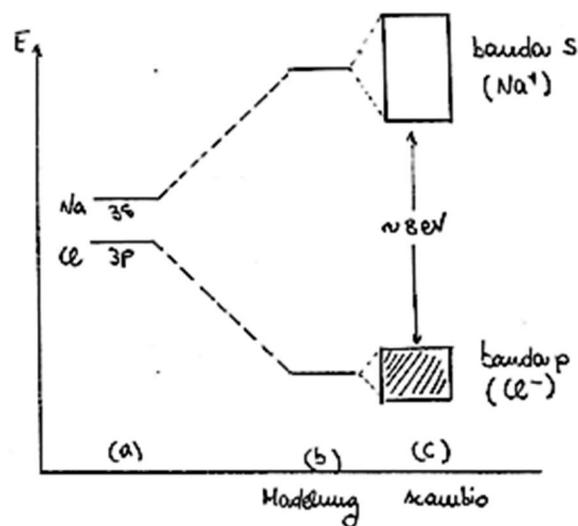
In caso di incompleta ionicità l'energia totale è la somma della parte coulombiana e della parte di scambio.

$$E_{totale} = E_{elettrost(cov)} + E_{Coulombiano}$$

La parte coulombiana si ottiene dall'espressione precedente usando cariche inferiori a 1, mentre l'energia di scambio (se calcolata con metodo LCAO) è del tipo già calcolato per la catena monodimensionale AAA. Il calcolo completo è tuttavia omissso per non appesantire eccessivamente il corso. Sulla base delle considerazioni fatte siamo in grado di comprendere le linee fondamentali dei diagrammi dei solidi altamente ionici (quali NaCl):

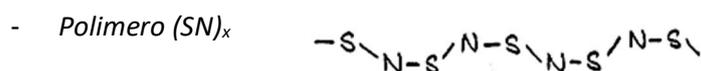
Le energie degli elettroni sono alterate dal campo di Madelung, che prevede un potenziale in più, dovuto alla presenza degli ioni. Questo potenziale è stabilizzante per lo ione  $\text{Cl}^-$  e i suoi orbitali 3p (pieni), destabilizzante per lo ione  $\text{Na}^+$  e i suoi orbitali 3s (vuoti).

Una volta alterate le energie, gli elettroni individuali si combinano in banda. Gli orbitali s danno una banda più ampia dei p, in quanto la loro sovrapposizione è maggiore. Riassumendo otteniamo:

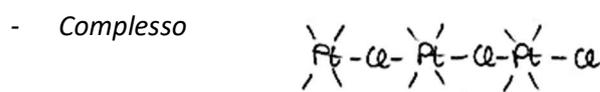


- (a) orbitali molecolari di  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , cioè essenzialmente orbitali p del  $\text{Cl}^-$  (pieni) e orbitali s del  $\text{Na}^+$  (vuoti).
- (b) Effetto di stabilizzazione e destabilizzazione del campo elettrostatico (Madelung)
- (c) Effetto di scambio e formazione della banda di valenza (banda p, piena) e della banda di conduzione (banda s, vuota).

Anche nel campo dei solidi monodimensionali ABAB c'è un fervore di ricerca:



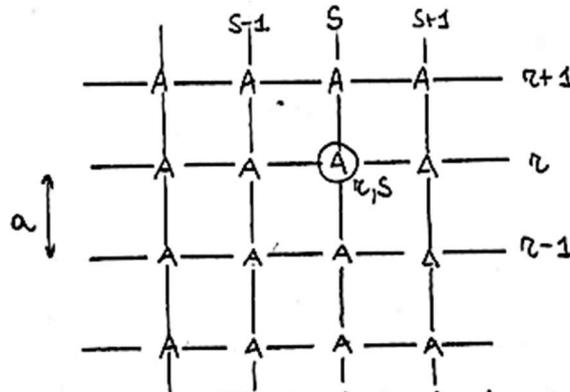
Ha un colore bronzeo e quindi un gap piuttosto piccolo, con frequenza già spostata nel visibile.



È quasi nero e quindi ha un gap piccolissimo

SOLIDI BIDIMENSIONALI CON RETICOLO QUADRATO ( $A_n$ ).

Considerando il reticolo quadrato formato da atomi A:



Ogni atomo A è individuato dall'incrocio tra la riga r-esima e la colonna s-esima.

Supponiamo ora che ogni atomo partecipi con il suo orbitale s. Nell'approccio LCAO si tratta di trovare orbitali cristallini della forma:

$$\Psi = \sum_{rs} c_{rs} \varphi_{rs}$$

ove  $\varphi_{rs}$  è l'orbitale s nella posizione rs. Non faremo alcun tentativo di dedurre la forma dei coefficienti  $c_{rs}$ . Per semplice informazione si può dire che essi sono della forma

$$c_{r,s} = e^{ir k_x a + is k_y a}$$

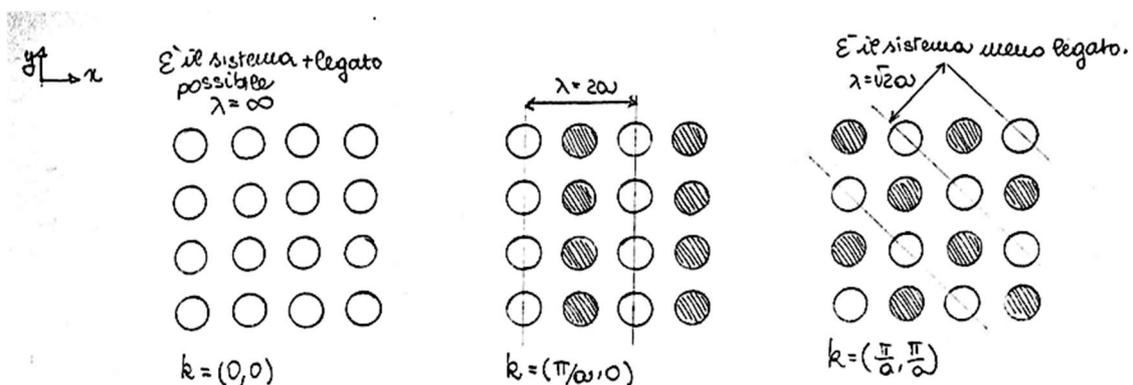
Così come ogni atomo richiede due numeri perché la sua posizione sia specificata, così ogni somma di Bloch richiede due numeri quantici ( $k_x, k_y$ ). Questi valori di  $k_x, k_y$  sono tali per cui:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x, k_y \leq \frac{\pi}{a}$$

o anche:

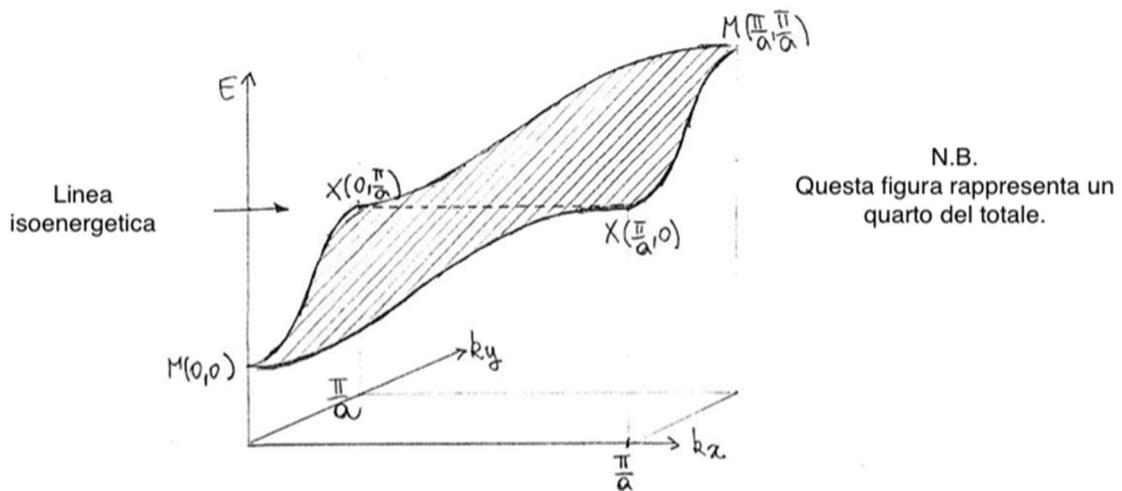
$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad k \equiv (k_x, k_y)$$

Esempi di combinazione di orbitali s sono illustrati qui di seguito, per coppie  $k_x, k_y$  uguali a: (0,0), ( $\pi/a, 0$ ), ( $\pi/a, \pi/a$ )

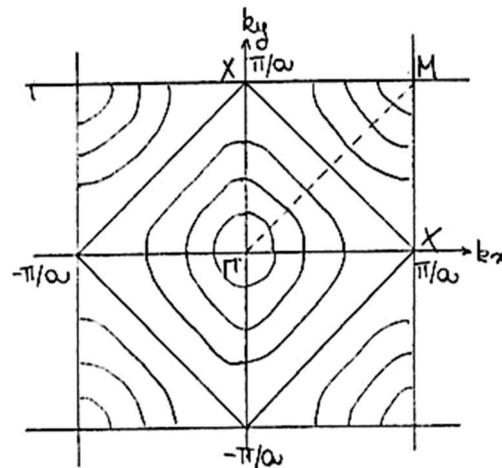


$$k = 2\pi/\lambda \quad \lambda = 2\pi/0 = \infty \quad \lambda = 2\pi/\pi/a = 2a$$

Anche in questo caso avremo una rappresentazione di  $E(k)$  in funzione di  $k$ . Tale rappresentazione è in due dimensioni:



Un altro modo di rappresentare l'andamento di  $E(k)$  è quello rappresentato dai cosiddetti contorni di isoenergia. Nel caso dei reticoli planari quadrati essi sono del tipo:



La simmetria della zona di Brillouin è quadrata come il reticolo.

$$E(0,0) = \alpha + 4\beta \quad \Gamma$$

$$E\left(0, \frac{\pi}{a}\right) = \alpha \quad X$$

$$E\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) = \alpha - 4\beta \quad M$$

E' possibile mostrare che l'energia è data dalla relazione:

$$E(k) = \alpha + 2\beta[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

che è una semplice estensione della relazione precedente per la catena monodimensionale AAA.

Dalla formula precedente si vede che:

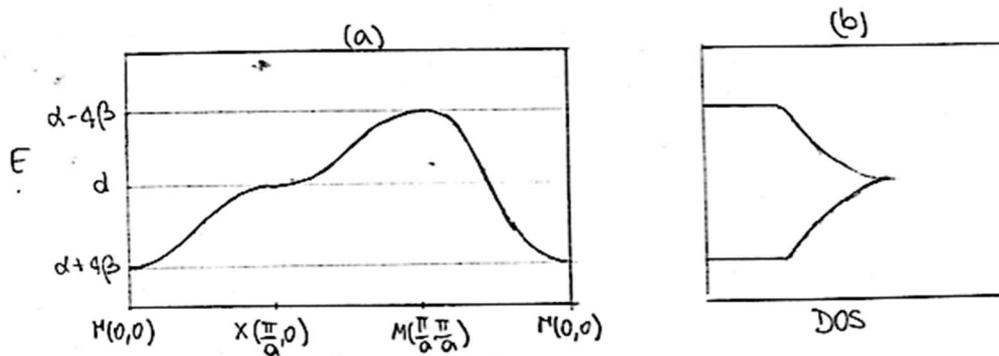
$$\text{per } k_x=k_y=0, E(0,0)=\alpha+4\beta, \text{ per } k_x=k_y=\pi/a; E(\pi/a,\pi/a)=\alpha-4\beta$$

L'estensione della banda è quindi  $8\beta$ ! Questo valore è doppio rispetto quello della catena monodimensionale. Questa è la semplice conseguenza del fatto che il numero dei primi vicini (numero di coordinazione) è raddoppiato. Questa conclusione può essere estesa a reticoli caratterizzati da  $z$  primi vicini, dalla formula:

$$W = 2z\beta$$

con  $W$ =ampiezza di banda.

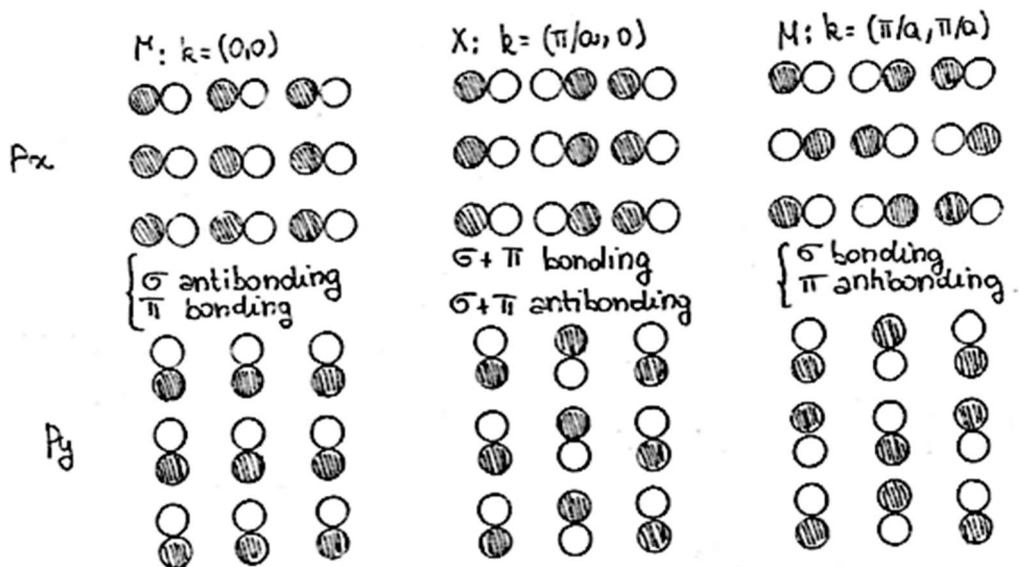
Occorre fare una osservazione finale su questo caso. Se infatti si riporta l'energia calcolata lungo il percorso del triangolo (vedi figura precedente) di coordinate  $(0,0)$   $(0,\pi/a)$   $(\pi/a, \pi/a)$   $(0,0)$ , che vengono chiamati punti  $\Gamma$ , X, M e  $\Gamma$  rispettivamente, si ottiene:



Nella parte b è riportata la densità degli stati, che presenta un massimo per  $E = \alpha$ . Tale andamento, assai diverso da quello della catena monodimensionale, non è qui dedotto in dettaglio. Da notare, infine, che tutte le considerazioni fino a qui fatte, varrebbero anche nel caso che avessimo considerato come base orbitali  $p_z$  perpendicolari al piano del reticolo bidimensionale.

### Orbitali $p_x$ e $p_z$

La situazione cambia se estendiamo la teoria LCAO a orbitali  $p_x$  e  $p_y$ . Riportiamo schematicamente le somme di Bloch formate con orbitali  $p_x$  e  $p_y$  per tre differenti valori di  $k$ , cioè  $\Gamma(0,0)$ ,  $X(\pi/a,0)$ ,  $M(\pi/a,\pi/a)$ .



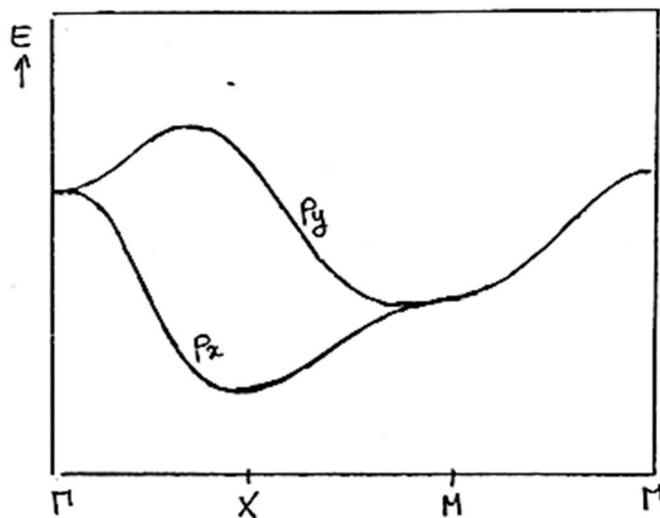
Si vede immediatamente che in X si ha simultaneamente sia interazione  $\sigma$  lungo x che interazione  $\pi$  lungo y (per gli orbitali p). in particolare:

- a)  $\Gamma$ : l'interazione è antilegante  $\sigma$  e legante  $\pi$  (energia massima);
- b) X: l'interazione è legante  $\sigma$  e legante  $\pi$  (energia minima);
- c) M: l'interazione è legante  $\sigma$  e antilegante  $\pi$  (energia intermedia tra X e  $\Gamma$ )

Per quanto riguarda gli orbitali  $p_y$  si ha:

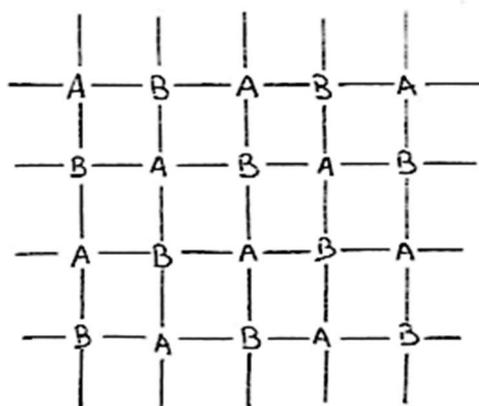
- a)  $\Gamma$ : l'interazione è antilegante  $\sigma$  e legante  $\pi$  (energia elevata come nel punto  $\Gamma$  di  $p_x$ );
- b) X: l'interazione è antilegante  $\sigma$  e antilegante  $\pi$  (energia massima in assoluto);
- c) M: l'interazione è legante  $\sigma$  e antilegante  $\pi$  (energia uguale a quella del punto M di  $p_x$ ).

L'andamento delle energie è del tipo riportato nella figura successiva:



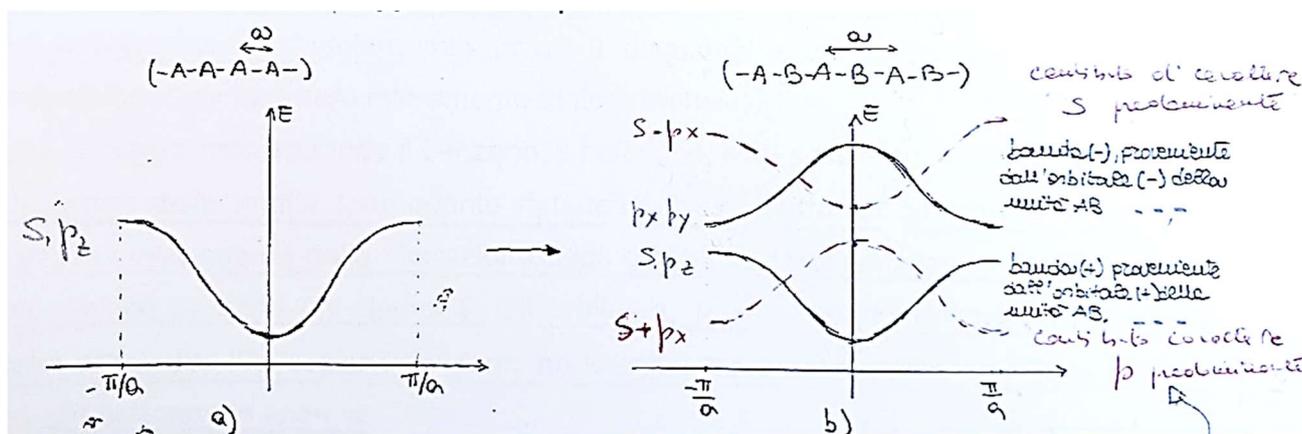
## SOLIDI BIDIMENSIONALI CON RETICOLO QUADRATO DI TIPO AB

Essi avranno struttura:



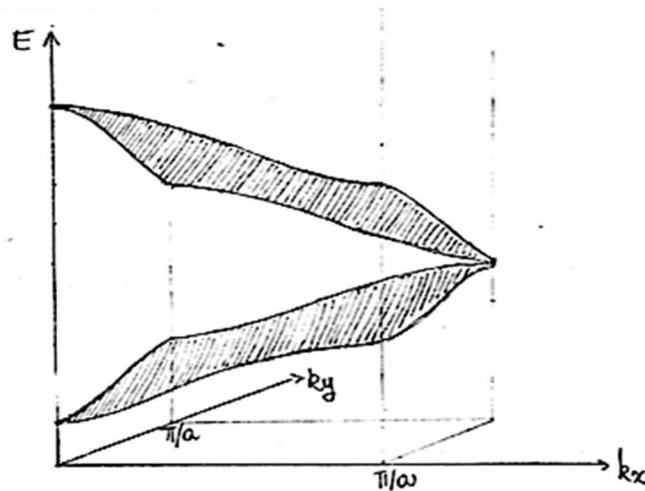
E saranno parenti stretti delle catene monodimensionali ABABAB.

In termini molto generali è opportuno ricordare come passando dai solidi monodimensionali AAAA ai solidi monodimensionali ABAB con orbitali  $s$  coinvolti, la banda  $s$  si sdoppiava in due parti, una proveniente dagli orbitali leganti dell'unità AB ed una proveniente dagli orbitali antileganti della stessa unità. Si passava pertanto dalla situazione (a) alla situazione (b) rappresentata dalle curve tratteggiate:



(Le curve nere in tratto continuo della figura b completano la figura a, ovvero sono indicate sia le curve di dispersione provenienti da orbitali  $s$ ,  $p_z$  che quelle provenienti da orbitali  $p_x$ ,  $p_y$ ).

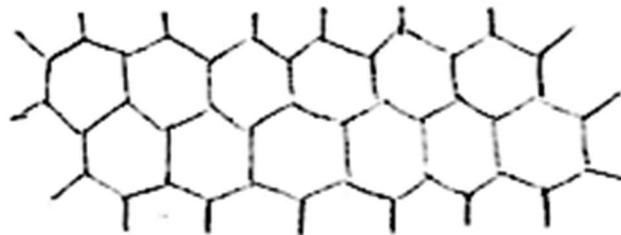
In modo del tutto analogo, nella situazione bidimensionale, si ha lo sdoppiamento della banda. Molto qualitativamente la situazione che si viene a creare è del tipo, dove è rappresentato lo sdoppiamento della banda s,pz:



L'estensione in energia delle bande dipende dalle energie degli orbitali di A e B. Orbitali grandemente differenti in energia originano bande di piccola ampiezza.

#### La grafite come esempio di solido bidimensionale

La grafite è formata da strati bidimensionali infiniti del tipo:



tenuti insieme da forze di Van der Waals. Il legame tra gli strati è così debole che gli strati possono scivolare uno sull'altro conferendo al materiale quella caratteristica di lubrificante (untuosità al tatto) che lo caratterizza.

Tra i piani della grafite possono essere intercalati dei metalli che si trasformano in cationi, mentre la grafite si carica negativamente. La grafite diventerà, così, molto versatile: può funzionare, ad esempio come magazzino di Na, che altrimenti reagirebbe facilmente.

Le proprietà elettroniche (conducibilità, colore, ecc...) sono tuttavia conferite al sistema dagli strati bidimensionali singolarmente presi. Il diamante è un solido che ha la stessa composizione, ma carattere interamente tridimensionale.

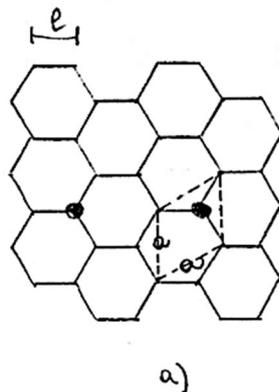
Come abbiamo visto trattando il benzene, il naftalene, ecc... possiamo subito anticipare che le proprietà della grafite (per quanto riguarda i livelli elettronici più elevati in energia) dipendono interamente dalla interazione degli orbitali  $p_z$  perpendicolari al piano grafiteo (grafene).

Ogni orbitale  $p_z$  porta un elettrone. Gli orbitali  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  sono ovviamente importanti, perché attraverso l'ibridazione  $sp^2$  formano lo scheletro  $\sigma$  della grafite. Le bande relative sono più profonde in energia.

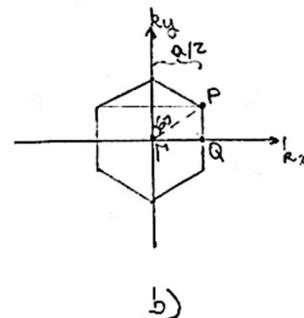
Riprendiamo la struttura del grafene in maggiore dettaglio.

Nella figura seguente viene tratteggiata la cella unitaria (romboedro), che è la minima unità strutturale che ripetuta nello spazio origina il reticolo. Nella cella sono contenuti due atomi, cioè quello centrale e quelli periferici ( $4 \times 1/4 = 1$  poiché ogni atomo periferico conta  $1/4$ , essendo condiviso da 4 celle adiacenti). I due atomi sono cristallograficamente differenti e quindi vanno considerati come distinti. Questo ci fa ricadere in un tipo di trattazione simile a quella già fatta per le catene ABAB e per il solido bidimensionale a reticolo quadrato di tipo AB. Rispetto a questo ultimo caso avremo, però, una cella di Brillouin esagonale e non quadrata.

$l = a \tan 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{3} a$   
 $3l = \sqrt{3} a$   
 distanza fra due atomi cristallograficamente uguali nello spazio diretto, reale



**Spazio reale**



**Spazio reciproco**

$$k = 2\pi/3l = 2\pi/\sqrt{3} a$$

$$Q = (2\pi/\sqrt{3} a, 0)$$

$$P = (2\pi/\sqrt{3} a, 2\pi/3a)$$

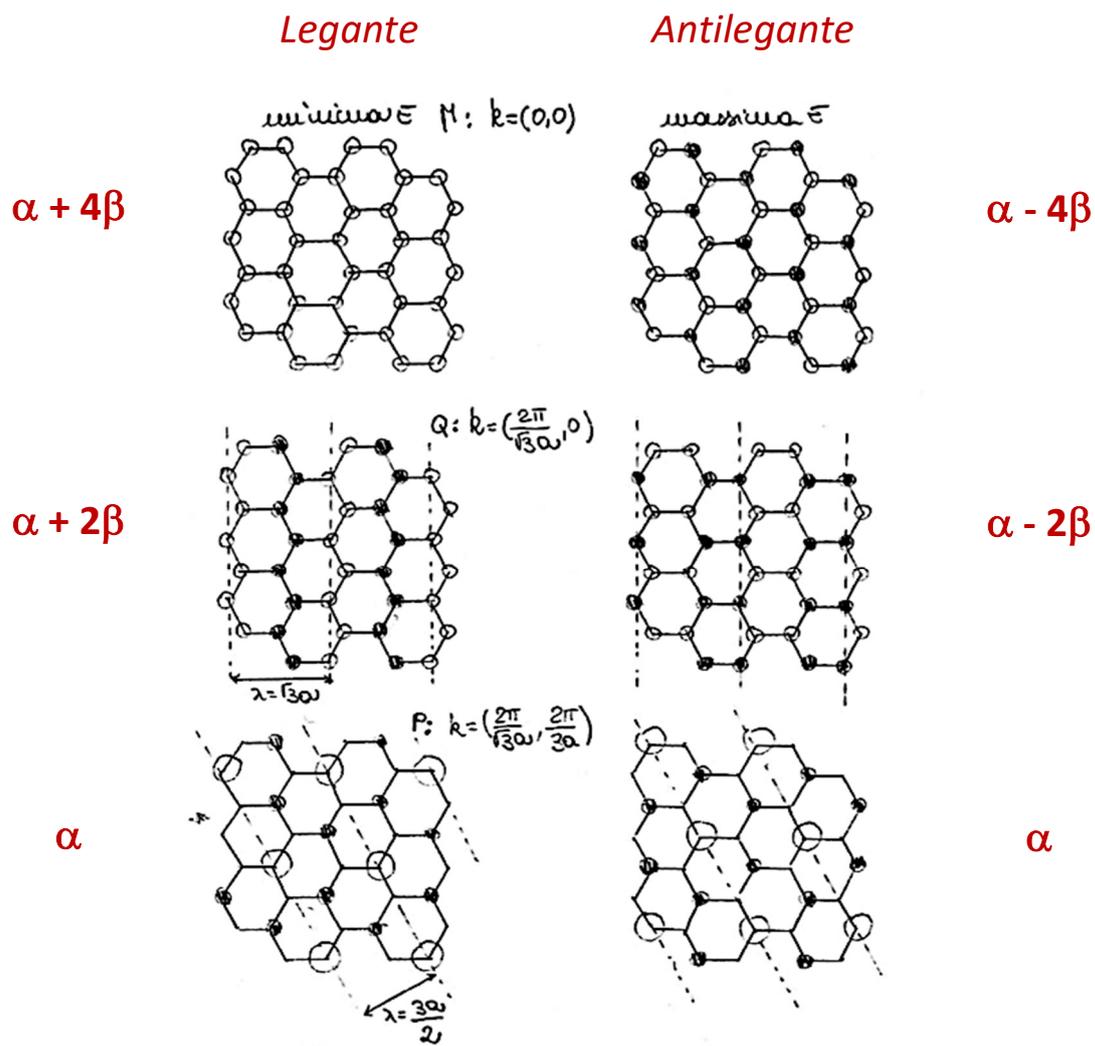
In tale cella si distinguono un punto  $\Gamma(0,0)$ , un punto  $P(2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/3a)$  e un punto  $Q(2\pi/\sqrt{3}a, 0)$ . Il valore  $2\pi/\sqrt{3}a$  deriva ovviamente da  $\pi/(\sqrt{3}a/2)$ , poiché la distanza tra due atomi uguali cristallograficamente è appunto  $2(\sqrt{3}a/2) = \sqrt{3}a$ .

Nella figura successiva sono rappresentati gli orbitali cristallini nei tre punti:

$$\Gamma(0,0), P(2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/3a) \text{ e } Q(2\pi/\sqrt{3}a, 0).$$

[Nel reticolo quadrato la distanza tra due atomi cristallograficamente uguali è  $a$ ;

nel reticolo esagonale è  $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ . Nel reticolo quadrato  $k = \frac{\pi}{a}$ , nel reticolo esagonale  $k = \frac{\pi}{\frac{\sqrt{3}}{2}a} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$ ]



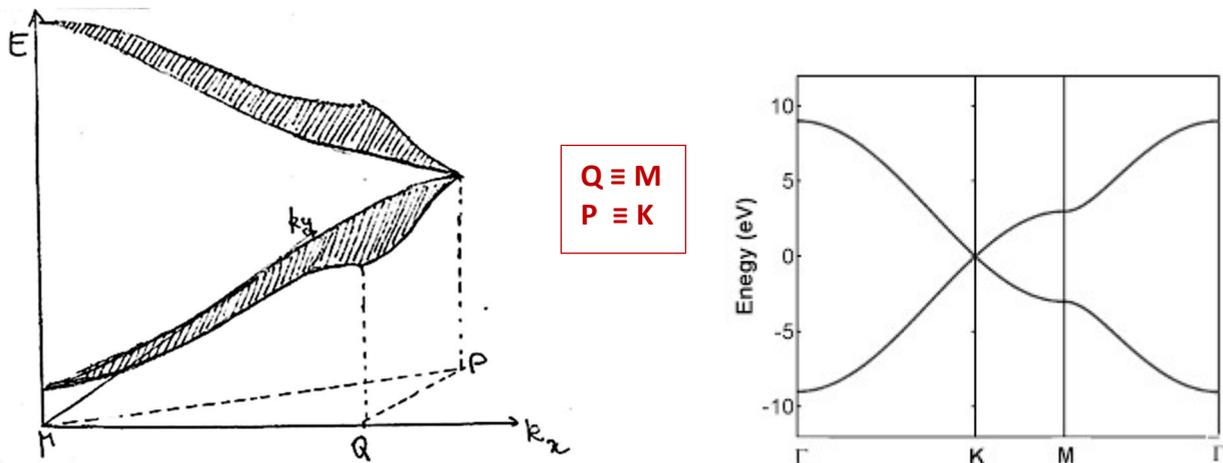
Le bande e quindi le superfici di energia sono due perché la cella elementare contiene due atomi, A e B. Le due bande si ottengono una dall'orbitale legante e l'altra da quello antilegante.

Il confronto degli orbitali cristallini nei punti  $\Gamma$ , P e Q dello strato grafite con gli orbitali del benzene, mostra una straordinaria somiglianza e suggerisce che gli orbitali cristallini del grafene possano essere fatti emergere dagli orbitali molecolari del benzene, esattamente come nella catena monodimensionale ABAB gli orbitali emergevano da quelli della molecola biatomica AB. Le bande possono essere ugualmente bene fatte emergere partendo da una molecola  $C_2$  con atomi di carbonio leggermente differenti.

Passiamo ora a studiare le curve/superfici di energia. A causa della presenza di due atomi nella cella elementare, avremo due superfici, che ricordiamo derivano dalla combinazione degli orbitali pz (similmente al reticolo quadrato A-A-A-A).

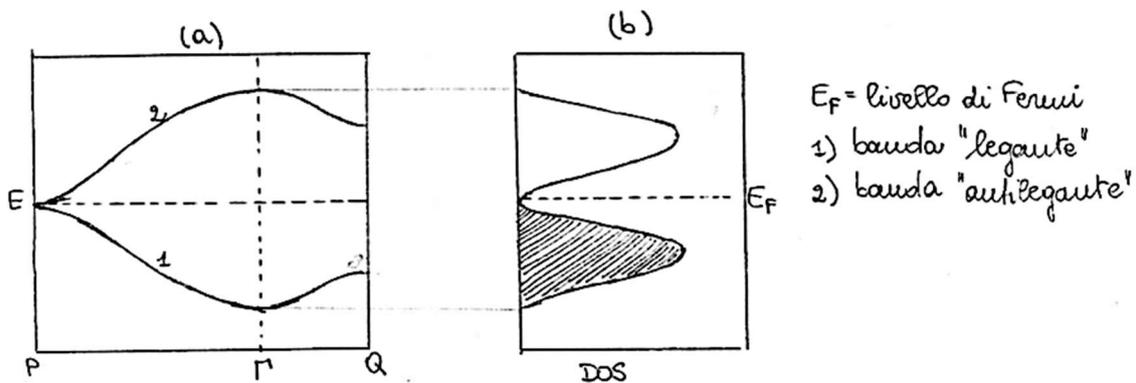
(Nota : si ottiene una curva nel caso del reticolo monodimensionale A-A-A-A, due curve nel caso -A-B-A-B- monodimensionale, una superficie nel reticolo bidimensionale quadrato A-A, due superfici nel reticolo bidimensionale esagonale A-B).

Prendiamo in considerazione solo il triangolo  $\Gamma$ PQ (in analoghe rappresentazioni bidimensionali di altri testi i punti Q e P coincidono rispettivamente con M e K).



Nel caso del grafene le energie dei punti P (K) (totalmente non leganti) sono le stesse in entrambe le bande. Le due curve possono essere fatte derivare dagli orbitali leganti e antileganti dalla molecola  $C_2$  (o dalla molecola di benzene). Questa rappresentazione riguarda solo un triangolo di tutta la cella di Brillouin (corrispondente a 1/12).

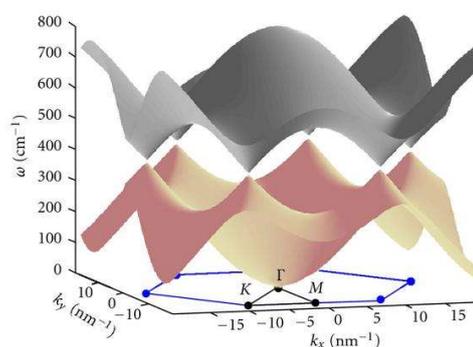
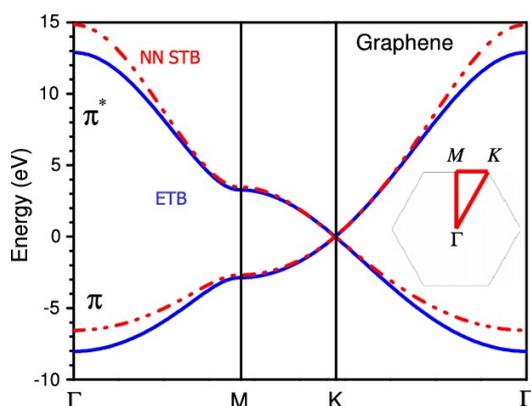
Una rappresentazione ancora più schematica è quella rappresentata qui sotto:



Poiché ogni atomo di carbonio porta un orbitale  $p_z$ , il numero di orbitali cristallini è N (numero degli atomi). Questo significa che ogni banda contiene  $N/2$  orbitali e quindi può contenere un totale di  $N/2$  elettroni. Pertanto, nello stato fondamentale solo la banda inferiore è piena.

Se definiamo come livello di Fermi il livello intermedio tra HOMO e LUMO, è evidente che la sua posizione corrisponde con l'energia del punto P (K).

La promozione di un elettrone da un livello pieno a un livello vuoto (con la creazione della buca relativa) non costa energia (esattamente come nei metalli). Pertanto sarebbe prevedibile una buona conduzione (come vedremo nel caso dei metalli). Tuttavia, poiché nel punto P (K) la densità degli stati è piccolissima, ne deriva una piccola conducibilità e la grafite (grafene) per questo è considerata/o un semimetallo. *(Semimetalli: solidi di quegli elementi (grafite, Sb, Bi) che hanno comportamento metallico, ma bassissima densità elettroniche rispetto ai  $10^{22}$  elettroni per  $\text{cm}^3$  tipici dei buoni metalli).*

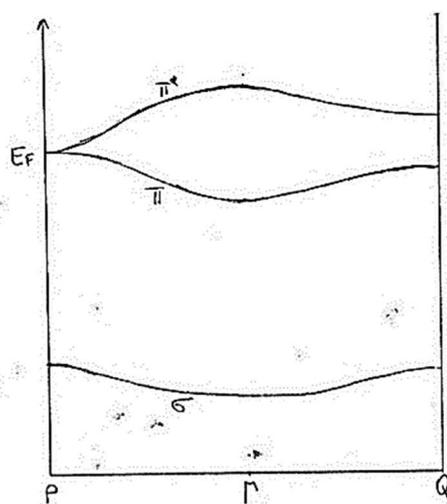


Quanto detto vale per gli orbitali cristallini  $\pi$  derivanti dall'orbitale  $p_z$  del carbonio, orientato perpendicolarmente rispetto al piano. Che ne è degli orbitali sul piano? Essi derivano dalla sovrapposizione degli orbitali  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  o, meglio ancora, dagli orbitali  $sp^2$  ibridi.

Possiamo avere una idea estremamente qualitativa della situazione supponendo che il reticolo esagonale venga costituito da un impacchettamento di molecole biatomiche  $C_2$ , con orbitali ibridi  $sp^2$ .

Ogni unità  $C_2$  ha un orbitale  $\sigma$  legante e uno  $\sigma$  antilegante. L'insieme degli orbitali cristallini è dovuto all'interazione  $\sigma(\text{legante})-\sigma(\text{legante})$ , con formazione della banda  $\sigma$  legante, e all'interazione  $\sigma(\text{antilegante})-\sigma(\text{antilegante})$ , con formazione di una banda  $\sigma$  antilegante. Il problema è simile a quello della catena ABAB e al solido bidimensionale da essa derivato.

L'insieme delle curve  $E(k)$  dello strato grafenico è quindi del tipo indicato a lato, ove si vedono le bande  $\pi$  e  $\sigma$ . La banda  $\pi$  è piena e la banda  $\pi^*$  è vuota. La banda  $\sigma$  è piena. C'è un gap tra banda  $\pi$  e  $\sigma$ .



## I SOLIDI TRIDIMENSIONALI

I concetti di base richiesti per i solidi tridimensionali sono essenzialmente gli stessi già visti per i solidi monodimensionali e per quelli bidimensionali. Ovviamente è ora necessario usare tre numeri per definire ogni valore di  $k$ . Per esempio, il punto  $\Gamma$  si riferisce ai tre numeri (0,0,0); il punto X sta per (1,0,0) ecc. È naturalmente sempre più difficile rappresentare la zona di Brillouin: una teoria più completa va quindi posposta a un corso più specializzato.

Trattiamo in questo paragrafo i casi seguenti:

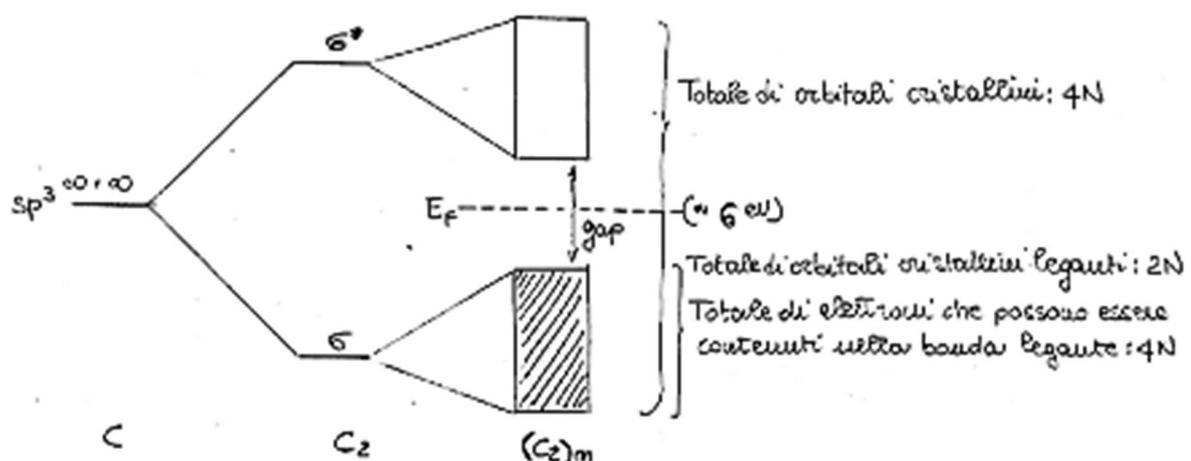
- i) Carbonio diamante, silicio, ecc.
- ii) Metalli
- iii) Alogenuri e ossidi

La loro trattazione sarà necessariamente molto elementare.

### Carbonio diamante, silicio, ecc.

Come abbiamo visto in precedenza, la struttura del diamante è determinata dalla presenza del carbonio in struttura tetraedrica. Questo significa che gli orbitali 2s e 2p del carbonio formano ibridi  $sp^3$ . Lo stesso vale per Si, Ge e Sn che si trovano nella stessa configurazione  $(ns)^2(np)^2$ .

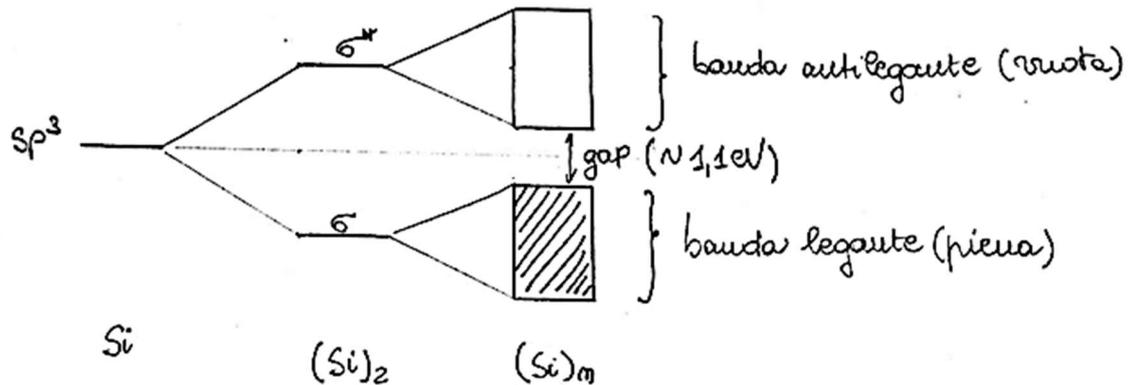
Possiamo descrivere la formazione delle bande in questo sistema con un solo schema di carattere generale, che parte dagli orbitali atomici s e p. È comodo in questo caso partire più decisamente dal carbonio ibridato  $sp^3$ . I 4 orbitali  $sp^3$  sono alla stessa energia. La formazione della molecola  $C_2$  comporta la formazione di orbitali  $\sigma$  leganti e antileganti (rispettivamente  $\sigma$  e  $\sigma^*$ )



Da questi due orbitali si originano le bande leganti e antileganti. Poiché abbiamo 4N elettroni in totale (provenienti dalla configurazione  $(2s)^2(2p)^2$ ) vediamo subito che la banda legante è piena e la banda antilegante è vuota; le due bande sono separate da un importante gap di energia.

È evidente che il diamante è un isolante. La differenza con la grafite è evidente, poiché in quel caso il gap dell'energia era nullo (almeno nel punto P).

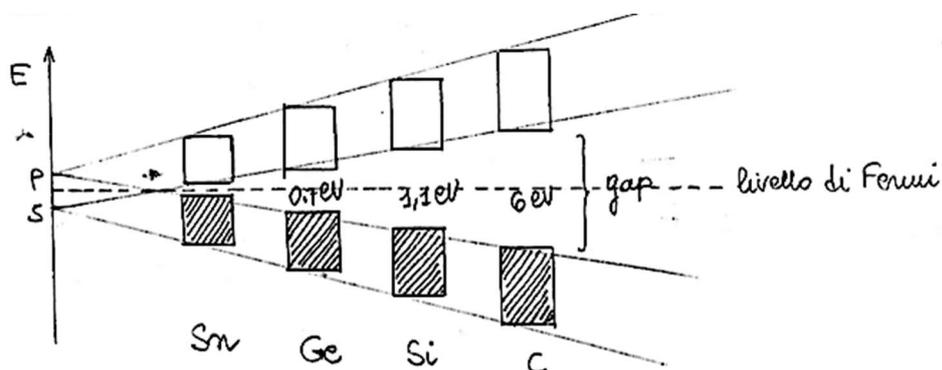
Il caso del silicio è simile. Tuttavia, il grado di interazione degli orbitali ibridi  $sp^3$  è minore. Questo rende la differenza di energia tra gli orbitali  $\sigma$  e  $\sigma^*$  minore del carbonio. La minor separazione tra gli orbitali  $\sigma$  e  $\sigma^*$  dipende primariamente dalla minore ibridazione tra gli orbitali s e p del silicio in conseguenza della accresciuta differenza delle energie degli orbitali s e p. Ci troviamo pertanto nella situazione:



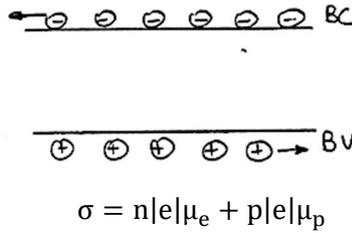
La differenza di energia tra gli orbitali s e p cresce ulteriormente passando al germanio e allo stagno. Questo comporta una progressiva diminuzione della ibridazione  $sp^3$ , con la conseguenza di una progressiva diminuzione della sovrapposizione di orbitali appartenenti ad atomi differenti. La banda legante diventa progressivamente sempre più a carattere s e la banda antilegante diventa sempre più a carattere p.

Come conseguenza indiretta, la gap tra banda piena e banda vuota diventa sempre più piccola sino quasi a 0 (caso dello Sn).

Lo schema generale è del tipo:



In Si e Ge la separazione tra BV e BC è inferiore che nel C diamante. Ciò fa sì che il numero di elettroni termicamente eccitati a T ordinarie nella banda superiore, teoricamente vuota, sia non trascurabile. La promozione di elettroni nella BC e la parallela formazione di lacune della BV generano una certa capacità di conduzione elettronica nel sistema: **semiconduttore intrinseco**



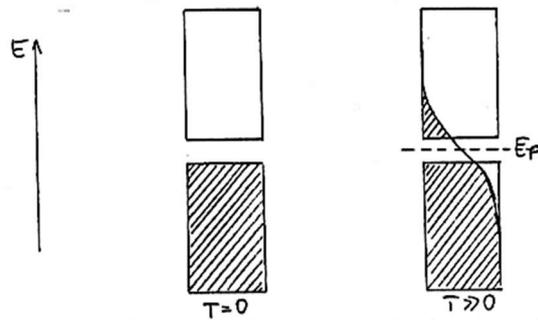
Gli elementi del IV gruppo transiscono rapidamente verso una situazione di tipo metallico. Questa descrizione vale a  $T=0$ .

Consideriamo ad esempio il comportamento dello stagno (Sn) e l'effetto della temperatura.

-Sn: esistono 2 polimorfi

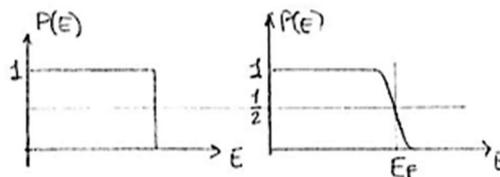
- Sn grigio: (stabile a  $T > 13^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  ha la struttura del diamante, con una ridottissima band gap (0.1 eV) e quindi una scarsa stabilizzazione energetica degli elettroni in banda di valenza.
- Sn bianco (stabile a  $T < 13^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  ha una struttura ad alta coordinazione di tipo metallico.

Quindi generalizzando per temperature  $T$  tali per cui  $kT$  è dell'ordine della gap, la situazione cambia come schematicamente illustrato nella figura seguente:



La popolazione elettronica ad ogni energia  $E$  è data dalla distribuzione di Fermi-Dirac:

$$P = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

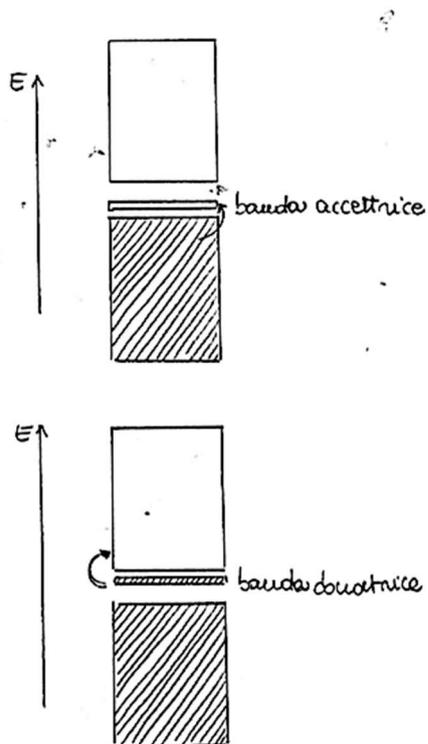


ove  $P$  è la probabilità di occupazione dei livelli di energia  $E$ , e  $E_F$  è l'energia per cui  $P=1/2$ .

Alla temperatura  $T$  per cui la coda della distribuzione di Fermi-Dirac si estende anche nella banda di conduzione, il sistema diviene semiconduttore (da isolante, come era a  $T=0$ ).

Più la band-gap è grande e più elevata è la temperatura a cui il fenomeno avviene. Pertanto, la distinzione tra isolante e semiconduttore non è assoluta ed è correlata con la dimensione della band-gap e con la temperatura. Questa proprietà distingue nettamente semiconduttori e metalli.

Un metodo per accrescere il numero di portatori di carica e di aumentare la conducibilità è quella di impiantare atomi estranei nel materiale. Se questi dopanti funzionano come trappole di elettroni, essi sottraggono elettroni dalla banda piena, lasciando delle buche che permettono la conduzione. Questo dà origine ai semiconduttori di tipo p. Situazione analoga si verifica quando si inseriscono atomi donatori, nel qual caso si parla di semiconduttori di tipo n. La situazione è schematizzata brevemente nello schema seguente:



### Semiconduttore p (estrinseco)

Nel silicio (IV) la banda accettrice può essere generata da impurezza di boro in posizione sostituzionale.

$$\sigma = p|e|\mu_h$$

### Semiconduttore n (estrinseco)

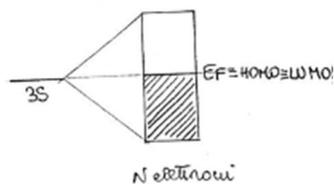
Nel silicio (IV) la banda donatrice può essere generata da impurezze di fosforo in posizione sostituzionale.

$$\sigma = n|e|\mu_e$$

## Metalli

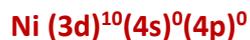
Prendiamo in considerazione alcuni esempi solamente, rappresentati da **Na, Al, Ni e Cu**. Il caso del sodio può essere illustrato partendo dal semplice esempio della catena monodimensionale A-A-A, ove gli orbitali interagenti sono di tipo s. Ovviamente, trattandosi di un sistema tridimensionale, la zona di Brillouin è definita da  $k_x$ ,  $k_y$ , e  $k_z$  ed è anch'essa tridimensionale.

Senza entrare in questo problema possiamo rifarci alla trattazione elementare seguita per solidi tridimensionali, considerando che la configurazione fondamentale del **sodio** è:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ . Trascurando gli elettroni delle orbite piene (che sono ad energia molto più elevata in termini assoluti e quindi molto più stabili) la situazione può essere semplicemente schematizzata come segue:

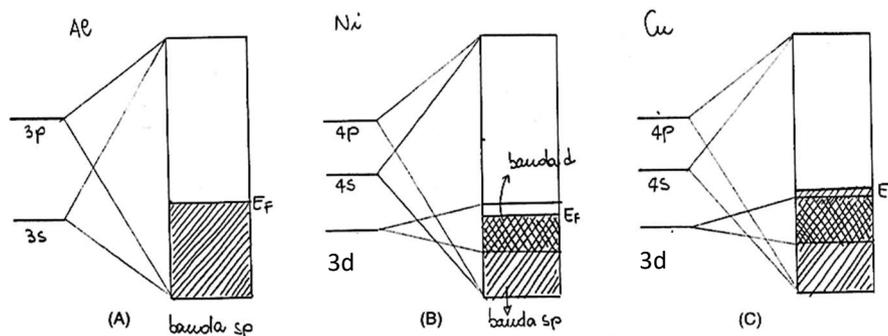


La banda è semipiena poiché il sistema contiene N elettroni. In questa rappresentazione non si considerano gli orbitali 3p. La banda s è semipiena e il sistema è un conduttore a tutte le temperature.

Passiamo ora alla triade **Al, Ni, Cu** che hanno la configurazione

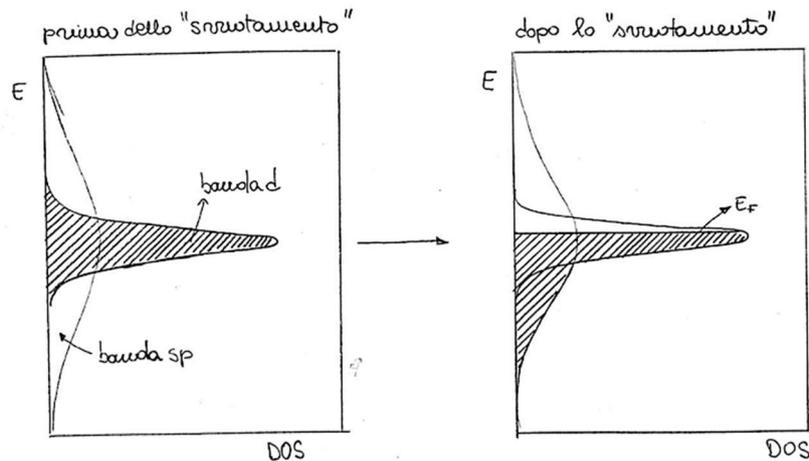


Come nel caso del sodio, non prendiamo in considerazione gli orbitali più interni. Abbiamo allora gli schemi seguenti, ottenuti assumendo per semplicità che **bande s e bande p siano sostanzialmente coincidenti ed estese e che la banda d sia poco estesa**:



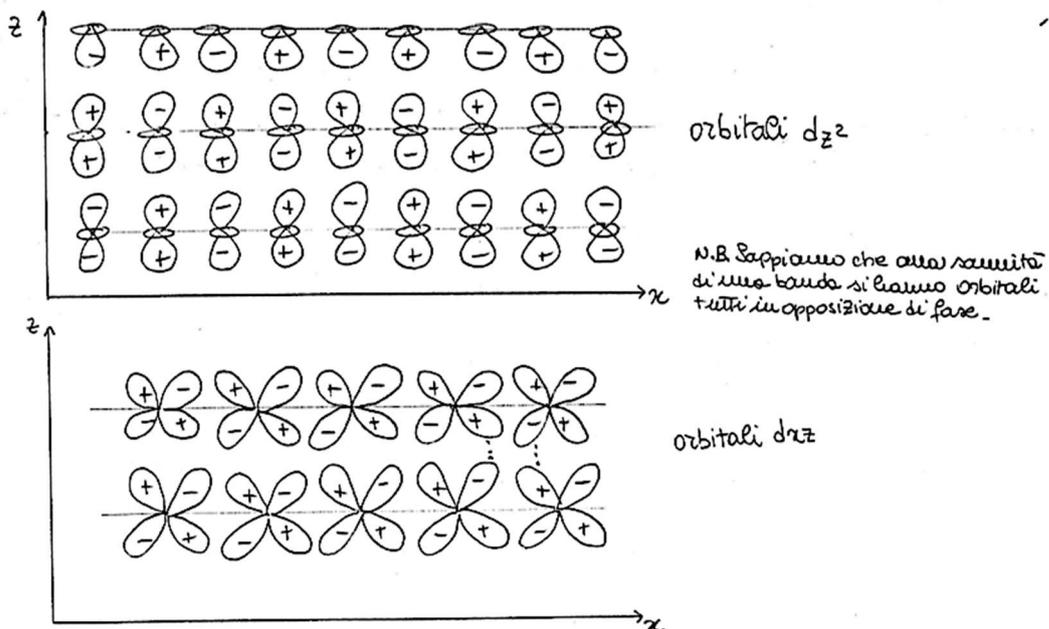
- (A) **Al** - Questa banda può contenere sino a 8N elettroni ( $2N+6N$ ). In questo caso ne sono presenti solo 3N ( $2N+N$ )
- (B) **Ni** - L'insieme delle bande sp e delle bande d può contenere sino a 18N elettroni ( $2N+6N+10N$ ). In questo caso ne sono presenti solo 10N. Questo comporta lo spopolamento della banda d.
- (C) **Cu** - L'insieme delle bande sp e d può contenere fino a 18N elettroni. Nel caso del Cu ne sono presenti solo 11N. La banda d non viene spopolata.

Dal punto di vista della densità degli stati (DOS), il fenomeno del parziale svuotamento della banda descritto per Ni può essere rappresentato come segue:



È utile ricordare che gli stati vicini al livello di Fermi sono, nel caso del Ni sostanzialmente d (anche se in realtà contengono anche parti s e p, cioè sono ibridi spd) aventi carattere antilegante (sappiamo infatti che alle sommità delle bande predominano gli orbitali cristallini antileganti).

Gli orbitali atomici d sono pertanto disposti come segue (piano xz):



Essi sono tutti disposti in modo antilegante.

Ovviamente la situazione è esattamente opposta per gli orbitali cristallini al fondo della banda d, ove le combinazioni leganti sono assolutamente predominanti.

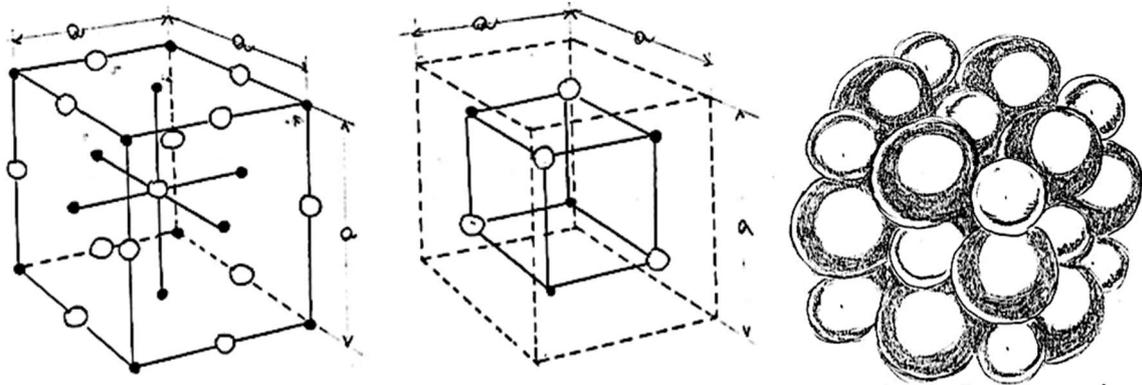
Nel caso del rame la situazione è ancora completamente mutata, poiché al livello di Fermi gli orbitali cristallini non contengono alcuna frazione di orbitali d.

## Alogenuri e ossidi

Sugli alogenuri abbiamo già detto a più riprese quando abbiamo parlato di NaCl. Questo argomento non verrà trattato ulteriormente.

Per questo riguarda gli ossidi, tratteremo inizialmente quelli più semplici come quelli aventi formula MO, con M=metallo bivalente. Tra questi ossidi citiamo MgO, CoO, FeO, NiO e MnO che hanno struttura cubica tipo NaCl.

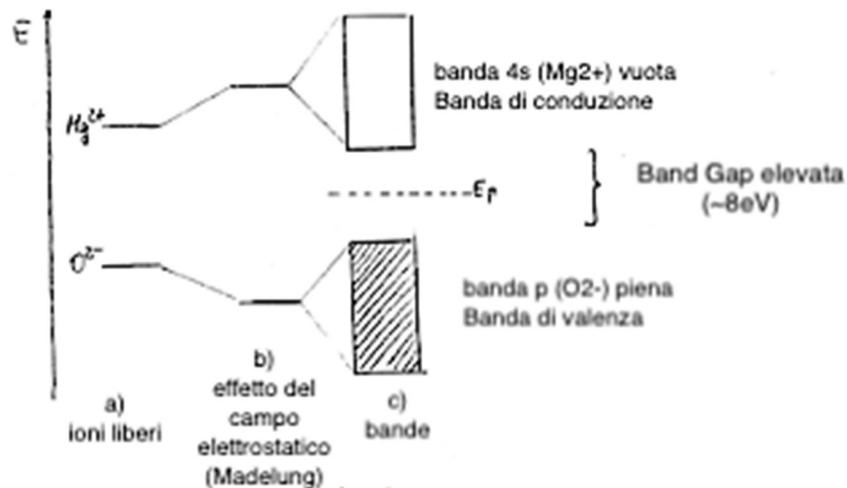
In questa struttura ogni ione bivalente  $M^{2+}$  è circondato ottaedricamente da ioni  $O^{2-}$  e viceversa.



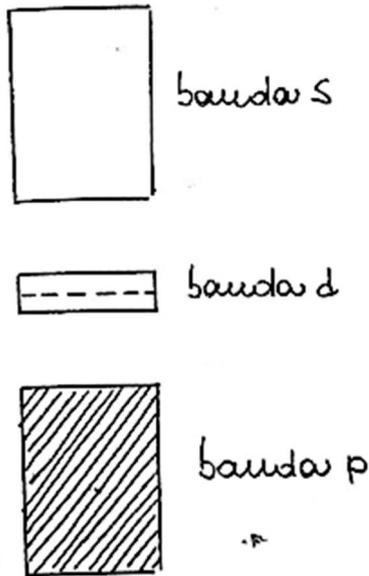
In queste rappresentazioni si vede chiaramente come gli ioni più piccoli occupino gli interstizi ottaedrici tra gli ioni più grandi.

Questi ossidi sono prevalentemente ionici e quindi verranno trattati come fatto per l'NaCl.

Partiamo da MgO:



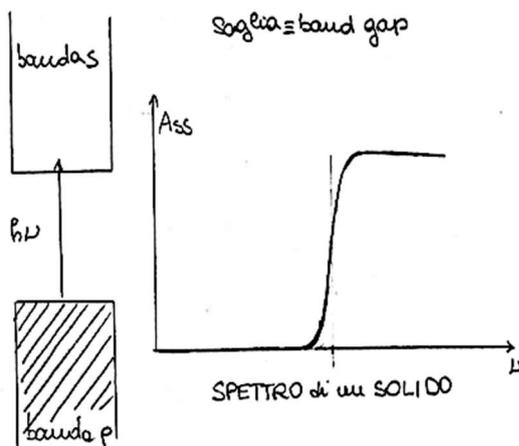
Nel caso degli altri ossidi, oltre alla banda s e p, dobbiamo tenere conto anche della banda 3d, essendo in presenza di configurazioni  $(3d)^6$ ,  $(3d)^7$ ,  $(3d)^8$ ,  $(3d)^5$  rispettivamente per  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Poiché i livelli d sono intermedi come energie rispetto ai livelli 2p di  $O^{2-}$  e 4s di  $M^{2+}$  e sono poco estesi, la situazione si modifica come segue.



In realtà, la banda d è estremamente stretta: meglio ancora, può essere considerata come formata da livelli stretti di carattere atomico.

Questa banda è variamente popolata a seconda del numero di elettroni d posseduti da ciascuno ione.

Nei solidi senza banda d è possibile promuovere transizioni elettroniche della banda p alla banda s mediante assorbimento dei fotoni di opportuna frequenza, secondo lo schema seguente:

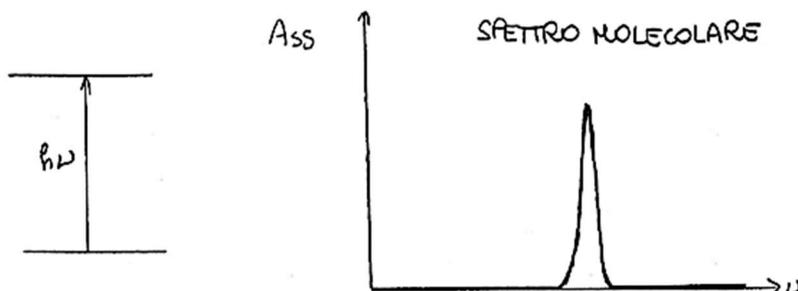


La transizione coinvolge gli elettroni alla sommità della banda p, portandoli nella banda s.

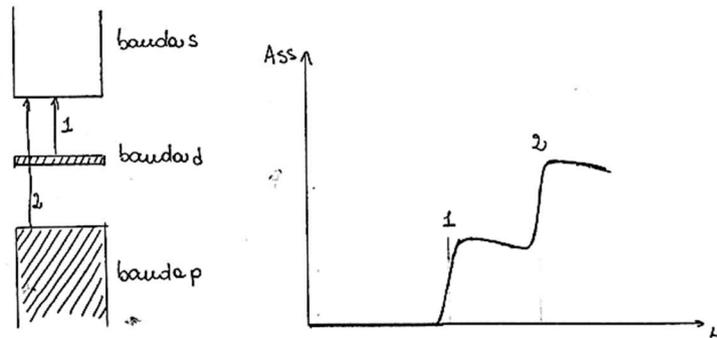
La forma dell'assorbimento sarà del tipo a soglia.

La zona di massima pendenza corrisponde in pratica alla differenza di energia esistente tra le sommità della banda di valenza (p) e il fondo della banda di conduzione.

Si tratta di una situazione molto differente rispetto alle transizioni elettroniche nella molecola, ove l'assorbimento di un fotone di frequenza opportuna era associato ad una transizione tra due livelli "stretti", con conseguente presenza nello spettro di una "banda stretta" (messaggera di una transizione di carattere molecolare),



Nel caso di solidi aventi livelli d (o bande d strette) [es. MgO drogato con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ ] la situazione è del tipo rappresentato nello schema sottostante e nel caso in cui i livelli d siano dovuti ad impurità, essendo gli ioni isolati si tratta di veri e propri livelli atomici.



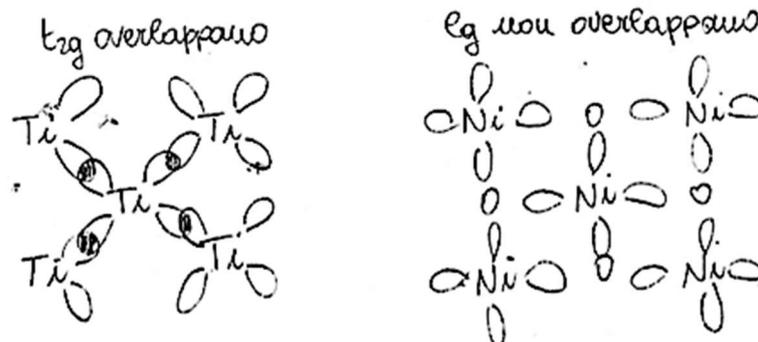
Appaiono due gradini, invece di uno come nel caso precedente, di cui il primo è situato a frequenze inferiori. La frequenza del primo gradino dipende della posizione della banda d.

Descriviamo ora due solidi di metalli di transizione contenenti livelli d:

$\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}: 3d^8 = t_{2g}^6 e_g^2$ :  $t_{2g}$  (completamente piena);  $e_g$  (semipiena)

$\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}^{2+}: 3d^2 = t_{2g}^2 e_g^0$ :  $t_{2g}$  (parzialmente piena);  $e_g$  (vuota)

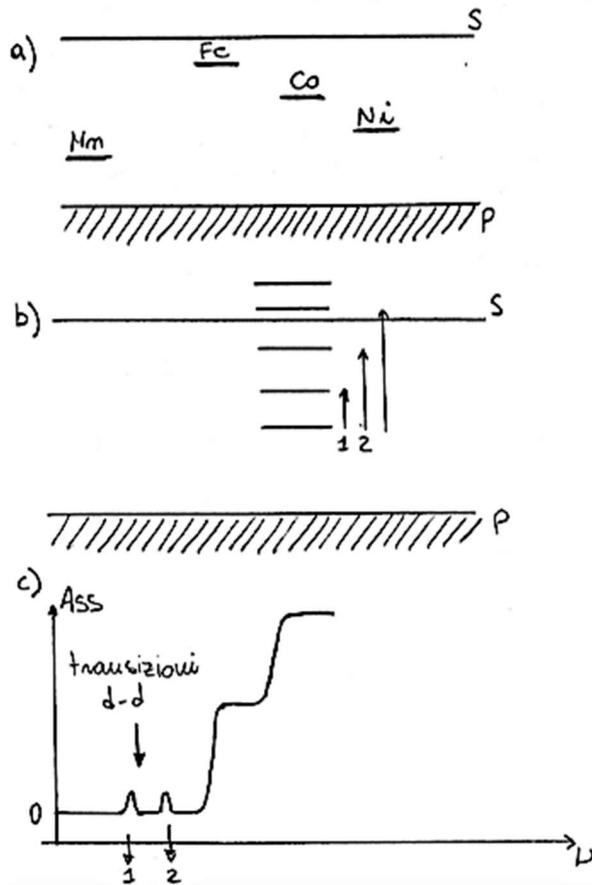
I  $t_{2g}$  tendono a 'overlappare' tra loro e quindi formano bande, mentre gli  $e_g$  non si 'overlappano' e quindi non fanno banda.



$\text{NiO} \rightarrow t_{2g}$  è piena; gli elettroni  $e_g$  non sono in banda e quindi non partecipano al meccanismo della conduzione  $\rightarrow$  isolante

$\text{TiO} \rightarrow$  la banda  $t_{2g}$  è semipiena e si scatena la conducibilità  $\rightarrow$  conduttore

La situazione della banda d per i vari ossidi cubici menzionati all'inizio del capitolo (NiO, FeO, CoO, CuO e MnO) è illustrata nello schema seguente.



Lo schema è una semplificazione e non rende conto completamente della proprietà ottiche di questi solidi. Infatti, le singole bande d sono, in realtà, splittate in vari livelli.

Per esempio, nel caso di NiO, la singola banda d si 'splitta' in vari livelli, come rappresentato nello schema qualitativo successivo.

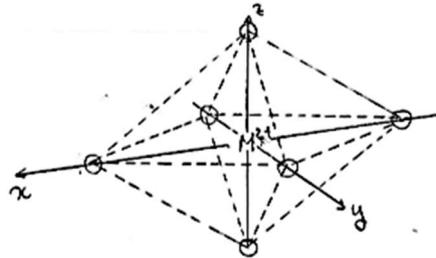
Questa successione di livelli, di cui solo il più profondo può essere occupato, comporta l'apparizione di molte transizioni (indicate con una freccia) tra livelli molto stretti (quindi di carattere atomico-molecolare). Lo schema è quello a fianco. Ricordiamo che le transizioni d-d sono all'origine del colore dei solidi.

## L'effetto di campo cristallino

### Le configurazioni $d^1$ e $d^9$

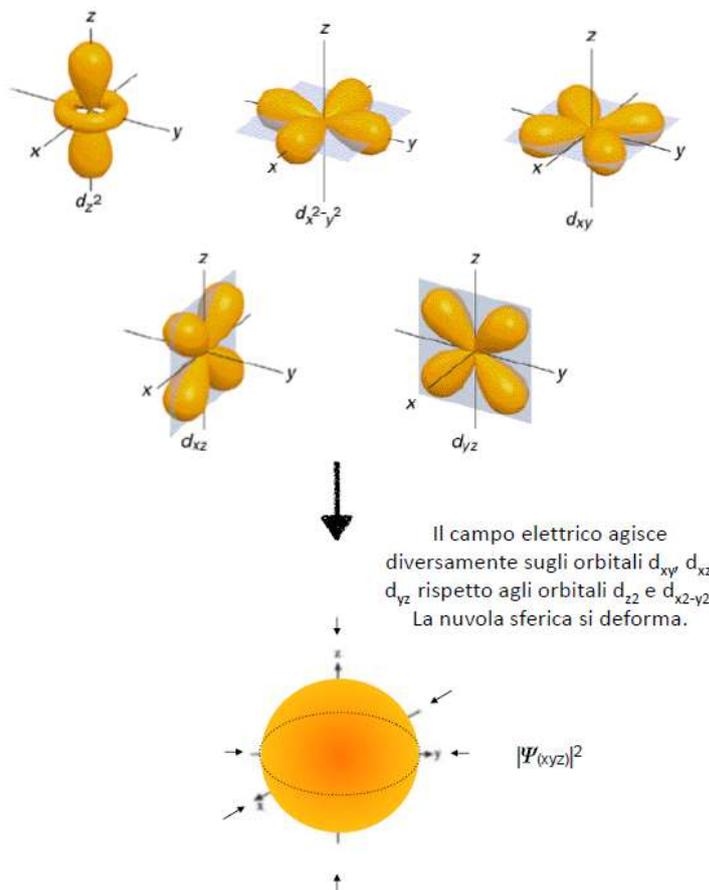
L'effetto di splitting dei livelli d si chiama effetto di campo cristallino. Per poterlo illustrare faremo ricorso ad un esempio semplice.

Supponiamo di avere una soluzione solida MgO-CuO ove la frazione molare di CuO sia piccola. Gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  sono diluiti all'interno del reticolo di MgO e occupano le posizioni dello ione  $\text{Mg}^{2+}$ . Nel reticolo cubico lo ione  $\text{Mg}^{2+}$  è circondato da 6 ioni  $\text{O}^{2-}$ , disposti a formare un ottaedro.



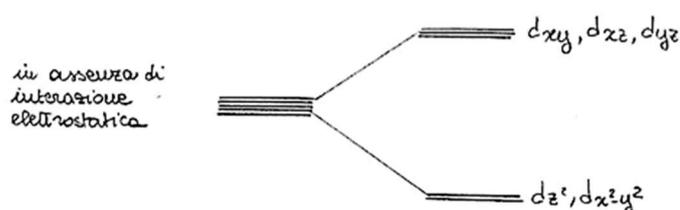
La struttura è cubica, tipo NaCl. Ogni ione magnesio è circondato da sei ioni ossigeno e viceversa.

Gli elettroni d dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  (in totale 9), oppure più semplicemente la buca positiva nella shell d, sono sottoposti a un campo elettrostatico di simmetria ottaedrica, con il massimo effetto repulsivo (o attrattivo se consideriamo la buca) lungo le direzioni x, y e z.



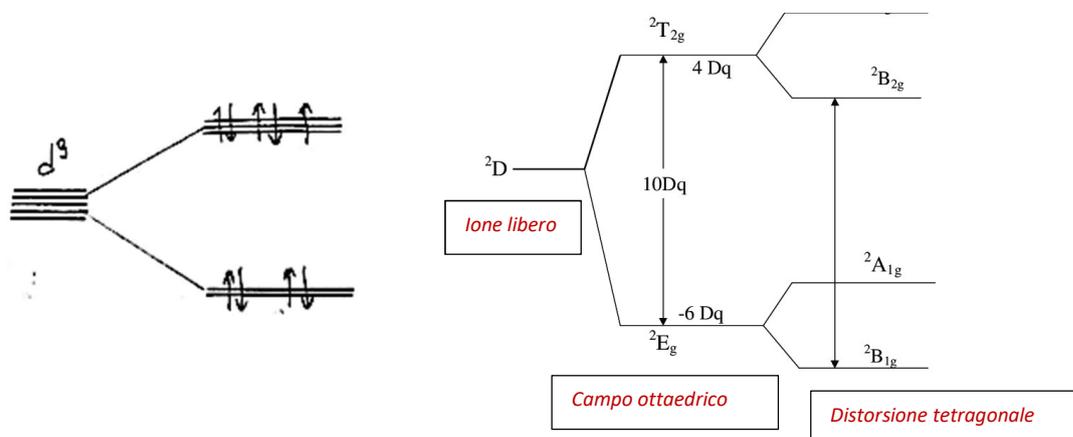
Se trattiamo il sistema come fosse costituito da una buca positiva che occupa uno degli orbitali d, siamo ricondotti a una situazione molto semplice, poiché siamo in assenza di repulsione buca-buca. Il problema diviene del tutto identico alla situazione che avremmo incontrato se avessimo considerato una configurazione  $d^1$  (a parte il segno delle interazioni elettrostatiche con gli ioni esterni, ovviamente), poiché si tratta di vedere l'effetto degli ioni  $O^{2-}$  su una buca o su un elettrone che occupano un orbitale d.

Si osserva che una buca o un elettrone in  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  subiscono l'effetto dell'attrazione o della repulsione in modo diverso da quanto capiterebbe se fossero in  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ .



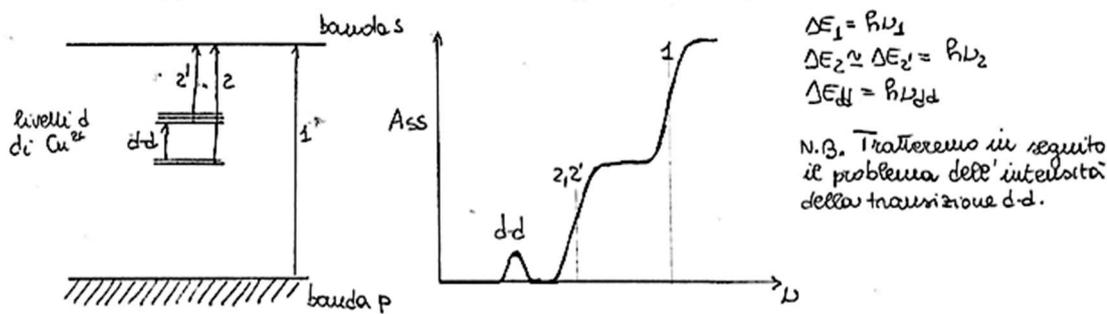
Si ha, cioè uno splitting del livello  $d$  cinque volte degenerato in due sub-nlivelli doppiamente e triplamente degeneri rispettivamente.

I 9 elettroni della configurazione  $d^9$  sono pertanto situati come segue:

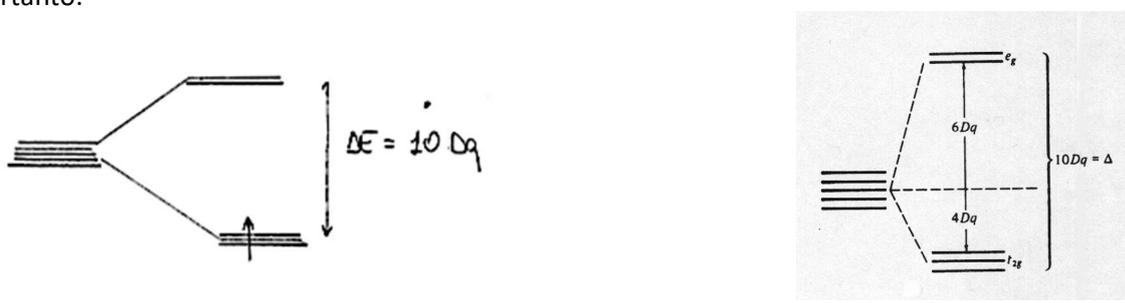


Similmente a  $d^1$ , i complessi metallici  $d^9$  hanno termine spettroscopico  $^2D$ . La transizione elettronica si verifica dalla configurazione  $^2E_g$  alla configurazione  $^2T_{2g}$ . Ma ciò può anche essere descritto come una "hall" positiva che si sposta dagli orbitali  $e_g$  agli orbitali  $t_{2g}$ . Il segno di  $Dq$  è opposto a quello di  $d^1$ , con uno stato fondamentale  $^2E_g$  e uno stato eccitato  $^2T_{2g}$ .

Lo schema generale dei livelli del sistema MgO-CuO è quindi:



Se invece di una configurazione  $d^9$  avessimo avuto una configurazione  $d^1$  ( $Ti^{3+}$ ), la situazione sarebbe stata del tutto analoga, con la sola differenza che gli orbitali  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  sarebbero stati più stabili. Pertanto:



[Ricordiamo che l'entità della separazione degli orbitali  $e_g$  e  $t_{2g}$  viene indicata dalla quantità  $10Dq$  o  $\Delta_0$  ( $10Dq$  è una definizione). Per mantenere costante il baricentro è necessario che i 2 orbitali  $e_g$  subiscano una repulsione di  $6Dq$  (o  $3/5 \Delta_0$ ) per bilanciare una stabilizzazione dei 3 orbitali  $t_{2g}$  pari a  $4Dq$  (o  $2/5 \Delta_0$ ). Considerando che la relazione fra energia e numero d'onda  $\nu$  è ( $1kJ mol^{-1} = 83.6 cm^{-1}$ ) basta dividere il valore del numero d'onda a cui avviene la transizione elettronica d-d per il fattore 83.6 per calcolare il valore di  $10Dq$  ( $\Delta$ ).

Possiamo vedere il problema anche dal punto di vista della teoria dei gruppi. Infatti, se consideriamo l'insieme costituito dallo ione centrale e dei 6 ioni ossigeno come una "molecola" contenuta nel reticolo, vediamo che essa ha la forma di un ottaedro, che possiede i seguenti elementi di simmetria:

$$E \quad 8C_3 \quad 6C_2 \quad 6C_4 \quad 3C_2 \quad i \quad 6S_4 \quad 8S_6 \quad 3\sigma_h \quad \sigma_d$$

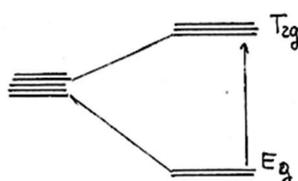
Questi elementi di simmetria portano l'oggetto in una situazione indistinguibile da quella iniziale (prima dell'applicazione dell'operazione di simmetria).

La corrispondente tavola dei caratteri è illustrata qui sotto:

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_6$	$3C_2(C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	(s)
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$x^2 - y^2, z^2$	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)	$d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	-1		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	$p_x, p_y, p_z$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	0		

Dalla tabella si vede che gli orbitali  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  appartengono alla rappresentazione irriducibile  $E_g$ , mentre gli orbitali  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  appartengono alla rappresentazione irriducibile  $T_{2g}$ .

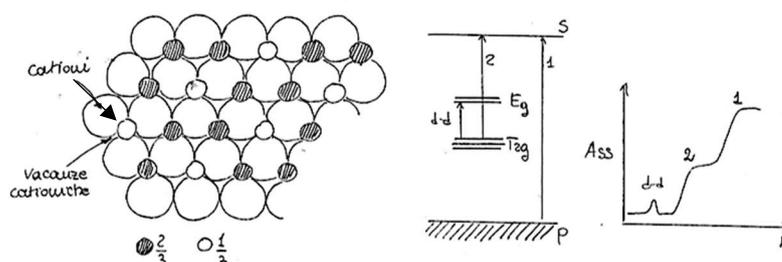
Possiamo etichettare gli orbitali d secondo le loro proprietà di simmetria. Pertanto, il diagramma di splitting dei livelli della configurazione  $d^9$  diviene:



È evidente che, poiché entrambi gli stati sono g, le transizioni tra gli stati  $E_g \rightarrow T_{2g}$  non dovrebbero essere permesse (secondo la regola di Laporte). Tuttavia, a causa di piccole distorsioni statiche del reticolo (che allontanano dalla situazione di ottaedro perfetto) e di quelle dinamiche (provocate dalle vibrazioni), la transizione è sperimentalmente osservata. Essa ha ovviamente debole intensità.

Situazione analoga si ha ovviamente per eventuali impurezze di  $Ti^{3+}$  (sostituzionali) nel reticolo di MgO (con livelli invertiti). Lo ione  $Ti^{3+}$ , essendo trivalente, non è stabilizzato facilmente nel reticolo di MgO; pertanto, l'esempio scelto non è molto felice.

Possiamo tuttavia utilizzare un esempio più realistico. Se prendiamo, ad esempio, il reticolo di  $Al_2O_3$ , ogni ione  $Al^{3+}$  è circondato anche in questo caso da 6 ioni ossigeno (lo stesso non avviene più per gli ioni ossigeno). In questo caso lo ione alluminio può essere facilmente sostituito dallo ione titanio, che ha uguale carica. La struttura di  $Al_2O_3$  è rappresentata qui sotto, insieme con la struttura dei livelli.



## Le configurazioni d<sup>2</sup> e d<sup>8</sup>

La situazione cambia quando si passa da configurazioni d<sup>1</sup>-d<sup>9</sup> a configurazioni d<sup>n</sup>.

Prendiamo in considerazione le configurazioni **d<sup>2</sup>-d<sup>8</sup>**. La prima corrisponde allo ione **V<sup>3+</sup>** (che potrebbe essere in sostituzione isomorfa di Al<sup>3+</sup> nella struttura corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La seconda corrisponde allo ione **Ni<sup>2+</sup>** (che può essere sostituzionale dello ione Mg<sup>2+</sup>) e può essere trattato come costituito da due buche positive nella shell d.

In entrambi i casi dobbiamo chiederci quale sia l'effetto dei 6 atomi di ossigeno sugli elettroni (d<sup>2</sup>) e sulle buche (d<sup>8</sup>), o meglio sulle funzioni d'onda che li descrivono.

Nelle configurazioni d<sup>1</sup> e d<sup>9</sup> ogni buca e ogni singolo elettrone vengono descritti da funzioni d'onda monoelettroniche idrogenoidi. Nelle altre configurazioni, invece, dobbiamo considerare funzioni d'onda multielettroniche. Per il momento ignoriamo le interazioni repulsive elettrone-elettrone e buca-buca, descritte dal termine non sferico,  $e/r_{12}$ , non inglobato nel potenziale auto-consistente. Ricordiamo che il potenziale a campo centrale autoconsistente è il potenziale effettivo agente su un elettrone, in seguito alla parziale azione schermante della carica nucleare da parte degli altri elettroni. Si definisce quindi una carica efficace che diventa un parametro variazionale. In queste condizioni, la funzione d'onda complessiva approssimata sarà tipicamente un determinante di Slater, ovvero una funzione d'onda multi-elettronica, antisimmetrica, che soddisfa il principio di esclusione di Pauli (espressa in forma di determinante che si annulla se i due elettroni hanno lo stesso set di numeri quantici (n, l, m, ms)).

### **DETERMINANTE DI SLATER APPROFONDIMENTO:**

*Il determinante di Slater è una relazione matematica per calcolare le funzioni d'onda di sistemi a multielettroni che soddisfa il principio di esclusione di Pauli. Secondo l'approssimazione di Hartree Fock, la funzione d'onda di un sistema ad N elettroni è considerata uguale al prodotto delle singole funzioni d'onda monoelettroniche, il che significa trascurare l'effetto delle singole interazioni tra gli elettroni:  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_N)$ . Il prodotto di Hartree non soddisfa il principio di esclusione di Pauli.*

*Slater supera il limite di Hartree e usa una combinazione lineare di tutti i possibili prodotti di Hartree.*

*Nel caso di due elettroni:*

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, \dots, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi(x_1)\phi(x_2) - \phi(x_2)\phi(x_1) \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_2) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_1) \end{vmatrix} = |\phi_1\phi_2 \dots \phi_N\end{aligned}$$

*Il Determinante di Slater ha però un limite: considera la repulsione elettronica solo attraverso l'effetto di schermo della carica nucleare da parte degli altri elettroni.*

C'è tuttavia un problema. Infatti, per le configurazioni d<sup>2</sup> e d<sup>8</sup> vi sono molti determinanti di Slater equivalenti, corrispondenti al numero di modi di disporre due elettroni (o due buche) su 10 posti disponibili (orbitali d).

Il numero di determinanti di Slater è dato dalla relazione:

$$\frac{p!}{(p-n)!n!} = 45 = \frac{10!}{8!2!}$$

p= numero di posti (10); n= numero di elettroni (buche).

Questo significa che le configurazioni  $d^2$  e  $d^8$  (in assenza di termini repulsivi non sferici nell'hamiltoniana) sono 45 volte degeneri e hanno tutti la stessa energia, quindi sono autofunzioni di H. E' noto, ma non ne daremo dimostrazione, che anche *45 combinazioni lineari opportunatamente scelte di determinanti di Slater* sono autofunzioni della:

$$\bar{H}_{tot} = \bar{H}_1 + \bar{H}_2$$

(e trascurando il termine repulsivo fra due elettroni o due buche)

$$\bar{H}_1 = -\frac{\hbar}{2m}\nabla_1^2 + V(r_1) \quad \bar{H}_2 = -\frac{\hbar}{2m}\nabla_2^2 + V(r_2)$$

Si può dimostrare che tali *combinazioni lineari di determinanti di Slater* (che chiameremo **funzioni B**), godono della proprietà di essere simultaneamente autofunzioni non solo di H, ma anche di  $\bar{M}^2$ ,  $\bar{M}_z$ ,  $\bar{S}^2$ ,  $\bar{S}_z$  che sono gli operatori corrispondenti al momento angolare totale, alla componente lungo z, al momento di spin complessivo e alla sua componente lungo z, secondo le equazioni agli autovalori:

$$\begin{cases} \bar{H}B = EB \\ \bar{M}^2B = \frac{\hbar^2}{2}L(L+1)B \\ \bar{M}_zB = \pm\hbar M_L B \\ \bar{S}^2B = \frac{\hbar^2}{2}L_s(L_s+1)B \\ \bar{S}_zB = \pm\hbar m_s B \end{cases} \quad \text{con} \quad \begin{cases} -L \leq M_L \leq L \\ -L_s \leq m_s \leq L_s \end{cases}$$

L: numero quantico relativo al momento angolare complessivo

$M_L$ : numero quantico relativo alla componente momento angolare lungo z

$L_s$  : numero quantico relativo al momento di spin complessivo

$m_s$ : numero quantico relativo alla componente momento di spin lungo z

Le 45 funzioni B (*combinazioni lineari di determinanti di Slater*) sono tutte degeneri in energia. La degenerazione potrà essere rimossa considerando le repulsioni elettrone-elettrone (buca-buca) e le interazioni spin-orbita.

Note sulla composizione dei momenti angolari e significato dei termini hamiltoniani

Se n sono gli elettroni fuori da una shell chiusa, si calcola:  $\bar{L} = \bar{l}_1 + \bar{l}_2 + \dots + \bar{l}_n$  e  $\bar{S} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2 + \dots + \bar{s}_n$

E quindi si definisce il momento angolare totale  $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$  infatti:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{schermo} + \mathbf{H}_{scambio} + \mathbf{H}_{rel}$$

L                      S                      J

$H_0$ = termine attrattivo coulombiano

$H_{schermo}$ =termine relativo all'effetto di schermo degli elettroni delle shell interne. A parità di n, gli elettroni in l minori penetrano di più e quindi risentono di uno schermo minore, cioè sono più legati.

$H_{scambio}$ = termine relativo all'effetto del campo ottaedrico. A parità di n ed l gli stati con spin parallelo sono favoriti

$H_{rel}$ = termine relativo all'interazione spin-orbita. A parità di  $\bar{L}$  e  $\bar{S}$  si possono avere valori di J diversi a diversa energia

### Composizione dei momenti angolari per due elettroni o due buche

Nel caso della configurazione  $d^2$  il valore massimo di  $L=l_1+l_2$  è ovviamente  $L=4$  [ $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \rightarrow 0 \leq L \leq 4$ ]

Ciò si verifica quando il momento angolare totale è la somma di due momenti angolari in fase.

$$\begin{array}{l} \uparrow l=2 \\ \uparrow l=2 \quad L=4 \end{array}$$

A tale vettore corrispondono 9 valori di  $M_L$  (4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4) pari a  $2L+1=9$  stati.

Una volta fissato il valore massimo di  $L$ , gli altri valori possibili sono 3, 2, 1, 0 a cui corrispondono 7, 5, 3, 1 stati. Tutti gli stati contraddistinti dai valori di  $L$  (4, 3, 2, 1, 0) vengono indicati con i simboli di termine G, F, D, P e S.

$L=$	4	G	<b><math>2L+1</math></b>
			<b>9 stati</b>
	3	F	<b>7 stati</b>
	2	D	<b>5 stati</b>
	1	P	<b>3 stati</b>
	0	S	<b>1 stato</b>

Le funzioni d'onda corrispondenti di tipo idrogenoide hanno la stessa parte angolare degli orbitali monoelettronici (uguali valori di  $l, m$ ): g, f, d, p, e s (ovvero la stessa probabilità angolare, complessa e sferica e quindi rispondono allo stesso modo alle rotazioni). Poiché tali funzioni sono combinazioni lineari di orbitali, che sono simmetrici (*g gerade*) rispetto allo scambio delle coordinate, esse sono ugualmente simmetriche rispetto allo scambio.

Non solo si compongono i singoli momenti angolari, ma anche i singoli momenti di spin.

$$\begin{array}{l} \uparrow m_s = \frac{1}{2} \\ \uparrow m_s = \frac{1}{2} \quad L_s = 1 \end{array}$$

Il massimo momento di spin si verifica quando i due spin si sommano in fase. Una volta fissato il valore massimo di  $L_s$  si procede ad individuare gli altri valori, che sono  $L_s=1,0$ , cui corrispondono rispettivamente 3 e 1 stati differenti per i valori di  $m_s$  (stati di tripletto e di singoletto:  $-1 < m_s < 1$  da cui **-1,0,1** e  $0 < m_s < 0$  da cui **0**).

Dobbiamo chiederci: come si combinano ora le funzioni d'onda angolari G, F, D, P ed S con le parti di spin, in modo che non venga violato il principio di esclusione?

Intanto, le funzioni del termine **G** ( $L=4$ ) non possono avere  $L_s=1$  perché altrimenti i due elettroni, oltre ad avere lo stesso  $l_1=2$   $l_2=2$  e lo stesso  $m_{l1} = 2$   $m_{l2} = 2$  (sono ugualmente orientate nello spazio) avrebbero lo stesso  $m_s$ . Quindi le funzioni d'onda del termine G devono essere in stato di singoletto, ovvero  $L_s=0$  ( $m_s = +1/2$  ed  $m_s = -1/2$ ). Questo si esprime scrivendo  $^1G$ , ove in alto a sinistra abbiamo la molteplicità di spin ( $2s+1$ ) oppure in modo equivalente ( $2L_s + 1$ ).

Il numero di funzioni d'onda totali di questo termine è dato dal prodotto delle molteplicità:

$$G \rightarrow L=4 \uparrow\uparrow \quad (2L_S+1)(2L+1) = 9 \quad \text{me} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & & & & \\ \hline \end{array}$$

Per quanto riguarda gli altri appaiamenti, essi devono essere tali da dare  $45-9=36$  stati.

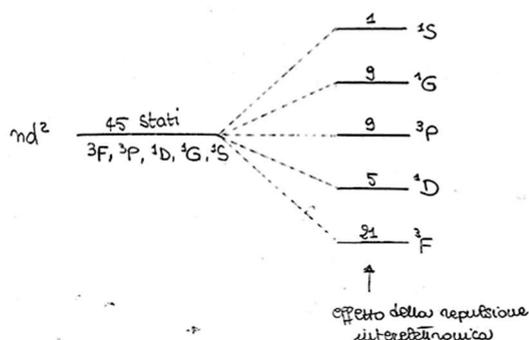
$(2S+1)(2L+1): ax^7 + bx^5 + cx^3 + dx^1 = 36$ , da cui, attraverso un sistema di *try and error*, si ottiene:

$$\begin{aligned} a &= 3, b = 1, c = 3, d = 1 \\ 21 + 5 + 9 + 1 &= 36 \\ \mathbf{F} \quad \mathbf{D} \quad \mathbf{P} \quad \mathbf{S} \end{aligned}$$

In definitiva, i 45 stati corrispondenti alle configurazioni  $d^2$  e  $d^8$  sono divisi in termini:

$${}^1G \quad {}^3F \quad {}^1D \quad {}^3P \quad {}^1S$$

Ricordiamo ancora che se si ignora il fatto che nell'hamiltoniana esistono termini repulsivi "non sferici", tutti questi 5 termini hanno la stessa energia. Se si tiene, invece, conto della repulsione residua e la si tratta con la teoria delle perturbazioni, allora possiamo prevedere che l'unico livello (45 volte degenero) della configurazione  $d^2$  ( $d^8$ ) si scinde in sub-livelli (teoria delle perturbazioni nei sistemi degeneri). È possibile dimostrare che nel diagramma di splitting è:



Senza fare una trattazione dettagliata del problema, non possiamo certo dire né l'entità dello splitting, né la successione dei livelli. Per quanto riguarda un aspetto della successione dei livelli, possiamo enunciare la regola di Hund che dice:

- 1- Il termine più stabile corrisponde allo stato con molteplicità di spin più elevata ( $2S+1$ )
- 2- nel caso ci siano più termini con la stessa molteplicità di spin, il più stabile è quello di più elevata molteplicità totale  $(2S+1)(2L+1)$  o con il massimo valore di  $L$ . Nel nostro caso è evidente che la regola di Hund prevede che il termine  ${}^3F$  sia più stabile
- 3- se sono occupati metà degli orbitali  $d$ , prevale il valore di  $J$  più basso ( $L+S$ ) (ad ora non considerato)

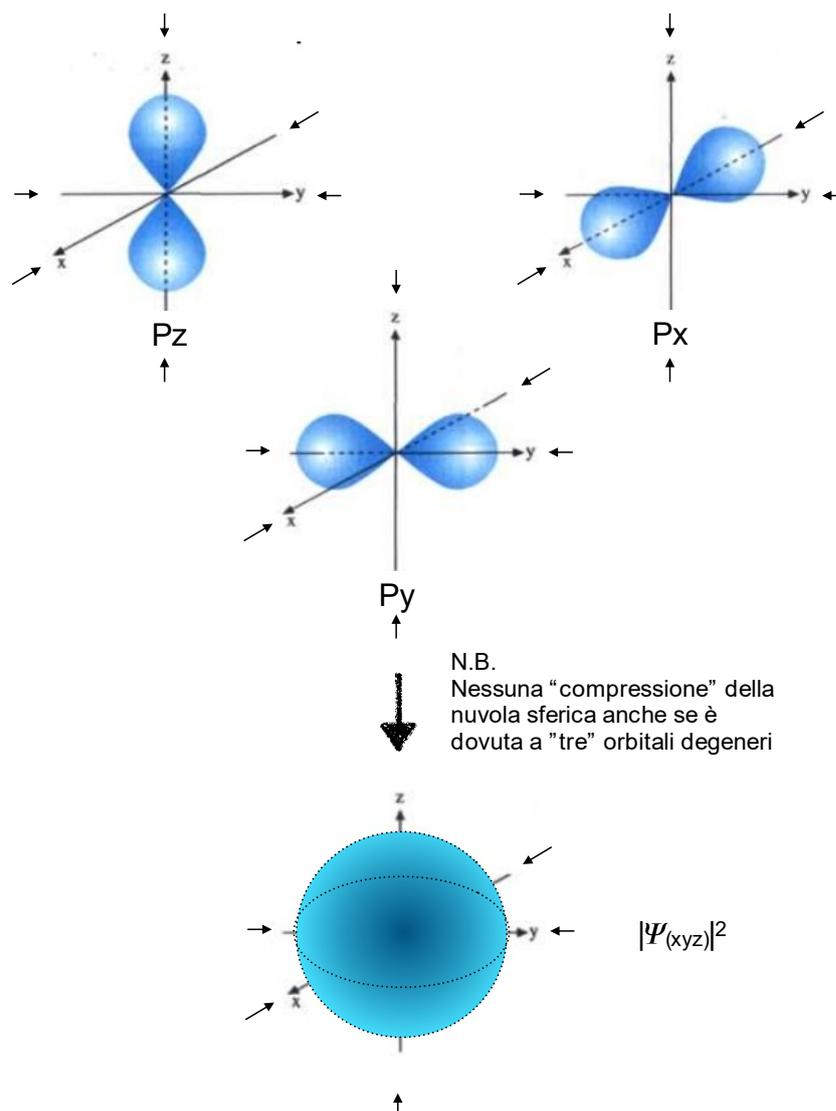
Questa regola ha carattere empirico.

La differenza di energia tra i diversi termini, può essere ricavata dagli spettri degli atomi di configurazione  $d^2$  e  $d^8$ .

A questo punto immaginiamo il nostro ione in configurazione  $d^2$  o  $d^8$  e caratterizzato dai 5 termini di differente energia  ${}^3F$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1G$  e  ${}^1S$  in un campo ottaedrico. Questo campo è “debole” e viene trattato come una ulteriore perturbazione, con la conseguenza che verranno rimosse ulteriori degenerazioni presenti nei termini.

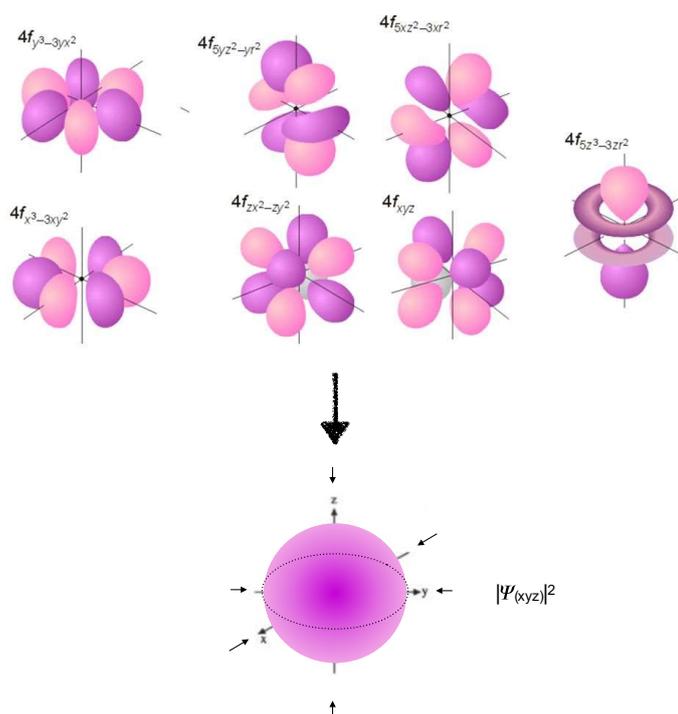
Come avverrà tutto ciò? Esaminiamo i vari termini:

- ${}^1S$ : essendo singolarmente degenero esso non viene splittato
- ${}^3P$ : le funzioni d'onda del termine P rispondono alle rotazioni come gli orbitali p. Quindi, a parte la simmetria rispetto all'inversione delle coordinate operata dal centro di simmetria, basterà vedere quale può essere l'effetto del campo ottaedrico su orbitali p di un atomo di idrogeno. Ciò è mostrato nell'immagine seguente:

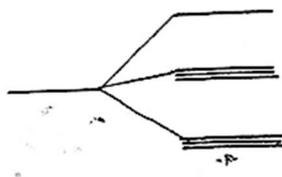


Si vede subito che tutte le funzioni p ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) vengono ugualmente perturbate dal campo. Pertanto, il termine  $^3P$  non viene splittato in sub-termini. (N.B. Nella tavola dei caratteri i 3 orbitali  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  appartengono tutti alla stessa rappresentazione irriducibile  $T_1$ ).

- $^1D$ : vale quanto detto per gli orbitali d. Essi si separano in due sub-termini contenenti rispettivamente due e tre funzioni di B.
- $^3F$ : le funzioni d'onda B del termine F sono, a parte le caratteristiche di simmetria e antisimmetria, dello stesso tipo di quelle degli orbitali f dell'atomo di idrogeno.



Le sette funzioni di f si suddividono in tre gruppi, che vengono influenzati in modo differente dal campo generato dagli ioni ossigeno che circondano il catione. Il diagramma di splitting sarà pertanto:

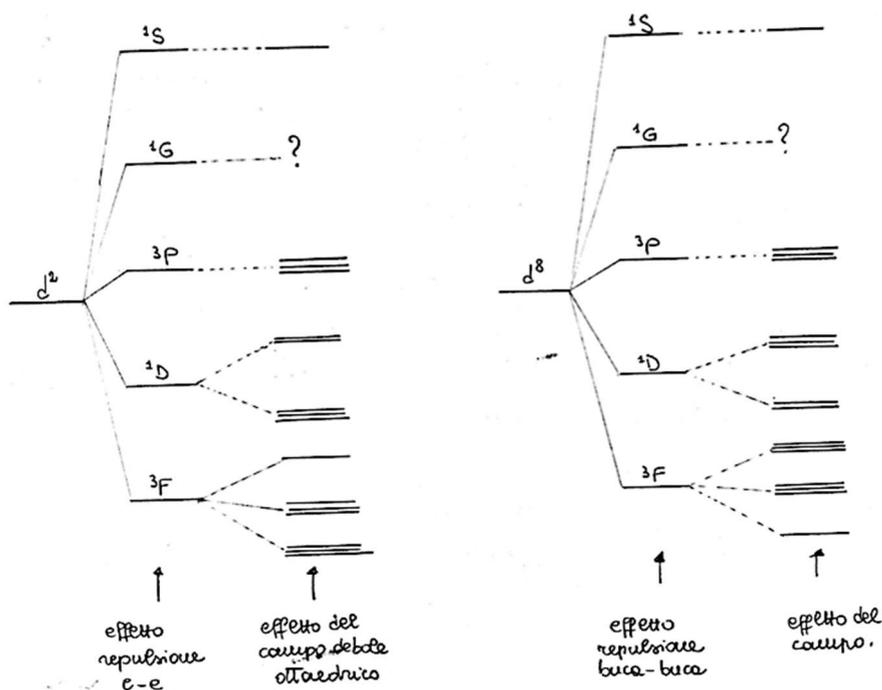


Il termine più instabile è quello con più lobi puntati verso xyz (cioè l'orbitale  $f_{xyz}$ )

Consideriamo infine le funzioni d'onda del termine G

- $^1G$ : Purtroppo in questo caso non abbiamo facilmente a disposizione gli orbitali g dell'atomo di idrogeno per poter fare qualche tipo di ragionamento. Troviamo qui un ostacolo insormontabile che potrà essere superato solo con un approccio più sofisticato.

Al momento attuale possiamo solamente costruire il seguente diagramma incompleto relativo all'effetto del campo ottaedrico sulle configurazioni  $d^2$  o  $d^8$



N.B. Nel caso  $d^8$  si ha inversione nella stabilità dei sub-termini poiché si tratta di buche positive.

Per superare l'ostacolo incontrato relativo alla definizione delle funzioni d'onda del termine G, dobbiamo fare riferimento alla teoria dei gruppi. In fondo, se esaminiamo la tavola dei caratteri del gruppo  $O_h$ , vediamo che nelle colonne di destra (e in corrispondenza delle varie rappresentazioni irriducibili) sono indicati gli orbitali s, p e d. Vediamo quindi che gli orbitali s e p appartengono tutti alle rappresentazioni  $A_1$  (gli s) e  $T_1$  (i p) (non abbiamo indicato i simboli g e/o u che ne indicano le caratteristiche di simmetria rispetto al centro di inversione). Gli orbitali d, invece, sono appartenenti a  $E$  e  $T_2$ . Sulla base di quanto visto precedentemente si conclude che gli orbitali di diversa simmetria sono influenzati diversamente dal campo ottaedrico e la validità di questo approccio può anche essere vista nella figura che riporta gli orbitali f.

Sarà pertanto necessario solamente **classificare le funzioni d'onda B dal punto di vista delle proprietà di simmetria rispetto alle operazioni del gruppo  $O_h$** . Per fare ciò per tutte le possibili funzioni d'onda B dei termini S, P, D, F, G, H, ecc. (provenienti da tutte le possibili configurazioni  $d^n$ ), occorrerà conoscere la proprietà di simmetria degli **orbitali idrogenoidi s, p, d, f, g, h** ecc.

Infatti le funzioni d'onda B sono combinazioni lineari di funzioni d'onda idrogenoidi complesse. Pertanto, dobbiamo vedere qual è l'effetto delle operazioni di simmetria del gruppo  $O_h$  sulle funzioni d'onda idrogenoidi nella forma complessa (B). In realtà si utilizzano le operazioni del gruppo punto O, che è più adatto al nostro caso, in quanto non include l'operazione i (centro di inversione).

**(Parte opzionale non trattata a lezione, di cui riportiamo in seguito i risultati ottenuti)**

A questo punto riportiamo la tavola dei caratteri del gruppo punto O.

O	E	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> (=C <sub>4</sub> <sup>2</sup> )	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	h=24	O = D <sub>2</sub> × D <sub>3</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> + z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	-1	1	1	-1		(2z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )
E	2	0	2	-1	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> ), (x, y, z)	(xy, xz, yz)
T <sub>1</sub>	3	1	-1	0	-1		(x <sup>3</sup> , y <sup>3</sup> , z <sup>3</sup> )
T <sub>2</sub>	3	-1	-1	0	1		[x(z <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> ), y(z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> ), z(x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )]

O <sub>k</sub>	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> (=C <sub>4</sub> <sup>2</sup> )	i	6S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>v</sub>	6σ <sub>d</sub>	O <sub>k</sub> = O × C <sub>i</sub>
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> + z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	(2z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )
E <sub>g</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> )
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xz, yz, xy)
T <sub>2g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	xyz
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E <sub>u</sub>	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	(x <sup>3</sup> , y <sup>3</sup> , z <sup>3</sup> )
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	[x(z <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> ), y(z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> ), z(x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )]
T <sub>2u</sub>	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Ricordiamo che le funzioni d'onda nella forma complessa, indicate con il simbolo Y<sub>l</sub><sup>m</sup> sono:

$$Y_0^0 = 2^{-1/2}(2\pi)^{-1/2}$$

$$\begin{cases} Y_1^0 = (\frac{3}{2})^{1/2} \cos\theta (2\pi)^{-1/2} \\ Y_1^1 = (\frac{3}{4})^{1/2} \sin\theta (2\pi)^{-1/2} e^{i\phi} \\ Y_1^{-1} = (\frac{3}{4})^{1/2} \sin\theta (2\pi)^{-1/2} e^{-i\phi} \end{cases}$$

$$\begin{cases} Y_2^0 = (\frac{5}{8})^{1/2} (3\cos^2\theta - 1) (2\pi)^{-1/2} \\ Y_2^{\pm 1} = (\frac{15}{4})^{1/2} \sin\theta \cos\theta (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\phi} \\ Y_2^{\pm 2} = (\frac{15}{16})^{1/2} \sin^2\theta (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 2i\phi} \end{cases}$$

da cui si ottiene:

$$s = Y_0^0 \begin{cases} p_z = Y_1^0 \\ p_x = A(Y_1^1 + Y_1^{-1}) \\ p_y = A(Y_1^1 - Y_1^{-1}) \end{cases} \begin{cases} d_{z^2} = Y_2^0 \\ d_{yz} = A(Y_2^1 - Y_2^{-1}) \\ d_{xz} = A(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ d_{xy} = A(Y_2^2 - Y_2^{-2}) \\ d_{x^2-y^2} = A(Y_2^2 + Y_2^{-2}) \end{cases}$$

(Va ricordato che non ci stiamo occupando di A).

È facile dimostrare che valgano anche le relazioni inverse:

$$\begin{aligned} Y_2^1 &= d_{xz} + id_{yz} \\ Y_2^{-1} &= d_{xz} - id_{yz} \\ Y_1^1 &= p_x + ip_y \\ Y_1^{-1} &= p_x - ip_y \\ Y_2^2 &= d_{x^2-y^2} + id_{xy} \\ Y_2^{-2} &= d_{x^2-y^2} - id_{xy} \end{aligned}$$

Se conosciamo l'effetto delle operazioni di simmetria del gruppo punto O (in particolare delle rotazioni) sugli orbitali "reali" p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>, d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, possiamo risalire all'effetto delle stesse operazioni sulle funzioni d'onda complesse e quindi sulle funzioni B.

## Effetto delle operazioni di simmetria del gruppo punto O sulle funzioni d'onda complesse

Cominciamo dagli orbitali s per poi arrivare agli orbitali più complessi.

- L'effetto della rotazione  $C_{2\pi/\theta}$  sull'orbitale s può essere scritta come:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} s &= (+1)s \\ \bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} Y_0^0 &= (+1)Y_0^0 = e^{i0\theta} Y_0^0\end{aligned}$$

N.B. L'asse z è coincidente con l'asse di rotazione

- L'effetto della stessa rotazione su  $p_z$  è:

$$\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} p_z = \bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} Y_1^0 = (+1)Y_1^0 = e^{i0\theta} Y_1^0$$

- L'effetto della rotazione su  $p_x$  e  $p_y$  è:

$$\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} \begin{vmatrix} p_x \\ p_y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} p_x \\ p_y \end{vmatrix}$$



(che è la classica equazione dell'effetto della rotazione di un angolo  $\theta$  su una coppia di vettori perpendicolari). Cioè anche:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} p_x &= p_x \cos\theta + p_y \sin\theta \\ \bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} p_y &= p_x (-\sin\theta) + p_y \cos\theta\end{aligned}$$

Allora l'effetto sugli orbitali complessi è:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} Y_1^1 &= \bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} (p_x + ip_y) = (p_x + ip_y) e^{-i\theta} \\ \bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} Y_1^{-1} &= \bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} (p_x - ip_y) = (p_x - ip_y) e^{+i\theta}\end{aligned}$$

Che si può verificare calcolando:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} Y_1^1 &= \{p_x \cos\theta + p_y \sin\theta\} + i\{-p_x \sin\theta + p_y \cos\theta\} = \\ &= p_x(\cos\theta - i\sin\theta) + p_y(\sin\theta + i\cos\theta) = p_x(\cos\theta - i\sin\theta) + ip_y(\cos\theta - i\sin\theta) = \\ &= (p_x + ip_y) e^{-i\theta}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} Y_1^{-1} &= \{p_x \cos\theta + p_y \sin\theta\} - i\{-p_x \sin\theta + p_y \cos\theta\} = \\ &= p_x(\cos\theta + i\sin\theta) + p_y(\sin\theta - i\cos\theta) = p_x(\cos\theta + i\sin\theta) - ip_y(\cos\theta + i\sin\theta) = \\ &= (p_x - ip_y) e^{+i\theta}\end{aligned}$$

Se vogliamo allora mostrare l'effetto della rotazione su tutti e tre gli orbitali complessi, usiamo l'espressione:

$$\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} \begin{vmatrix} Y_1^1 \\ Y_1^0 \\ Y_1^{-1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & e^{+i\theta} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} Y_1^1 \\ Y_1^0 \\ Y_1^{-1} \end{vmatrix}$$

La somma degli elementi diagonali è detta carattere  $\chi$  della operazione di simmetria.

L'equazione precedente si estende agli orbitali  $Y_2^2$  e  $Y_2^{-2}$

$$\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} \begin{vmatrix} Y_2^2 \\ Y_1^2 \\ Y_0^2 \\ Y_2^{-1} \\ Y_1^{-2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i2\theta} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} Y_2^2 \\ Y_1^2 \\ Y_0^2 \\ Y_2^{-1} \\ Y_1^{-2} \end{vmatrix}$$

*E agli orbitali successivi:*

$$\bar{C}_{\frac{2\pi}{\theta}} \begin{vmatrix} Y_l^l \\ \\ \\ \\ Y_l^{-l} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{-il\theta} & & & & \\ & e^{i\theta} & & & \\ & & e^{i\theta} & & \\ & & & e^{i\theta} & \\ & & & & e^{i\theta} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} Y_l^l \\ \\ \\ \\ Y_l^{-l} \end{vmatrix}$$

*Il carattere dell'operazione è in generale dato dalla sommatoria degli elementi diagonali:*

$$\chi(C_{\frac{2\pi}{\theta}}) = e^{-il\theta} (e^{i2l\theta} + \dots + e^{i\theta}) = e^{-il\theta} \sum_{l=0}^{2l} e^{il\theta} = e^{-il\theta} \left[ \frac{e^{i(2l+1)\theta} - 1}{e^{i\theta} - 1} \right] =$$

$$= \frac{e^{i\theta/2} [e^{i(l+1/2)\theta} - e^{-i(l+1/2)\theta}]}{e^{i\theta} - 1} = \frac{2i \text{sen}(l + 1/2)\theta}{e^{i\theta/2} - e^{-i\theta/2}}$$

*(utilizzando la serie geometrica:  $a + ar + ar^2 + \dots + ar^n = \frac{a(r^{n+1}-1)}{r-1}$  in cui*

*$a = e^{-il\theta}; r = e^{i\theta}; n = 2l$ ) da cui:*

$$\chi(C_{\frac{2\pi}{\theta}}) = \frac{\text{sen}(l + 1/2)\theta}{\text{sen}\theta/2}$$

*Se invece di una funzione idrogenoide caratterizzata da diversi valori di  $l$  abbiamo una funzione  $B$  caratterizzata da diversi valori di  $L$  abbiamo:*

$$\chi(C_{\frac{2\pi}{\theta}}) = \frac{\text{sen}(L + 1/2)\theta}{\text{sen}\theta/2}$$

*A questo punto siamo in grado di compilare una tavola dei caratteri per le operazioni del gruppo punto  $O$ , relativamente alle funzioni d'onda  $B$ , dei termini  $S, P, D, \dots$ .*

$O$	$E$	$C_3(\theta = \frac{2\pi}{3})$	$C_4^2(\theta = \pi)$	$C_2'(\theta = \pi)$	$C_4(\theta = \frac{\pi}{2})$	
$S(L=0)$	1	1	1	1	1	$A_1$
$P(L=1)$	3	0	-1	-1	1	$T_1$
$D(L=2)$	5	-1	1	1	-1	$E + T_2$
$F(L=3)$	7	1	-1	-1	-1	$A_2 + T_1 + T_2$
$G(L=4)$	9	0	1	1	1	$A_1 + E + T_1 + T_2$
$H(L=5)$						

*(N.B.  $\chi_{C_{\frac{2\pi}{\theta}}} \rightarrow C_{\frac{2\pi}{\theta}} = c_\chi \rightarrow \theta = \frac{2\pi}{x}$ )*

*N.B. I numeri nella prima colonna (identità E) sono pari a 2L+1*

*I caratteri espressi nella tabella non sempre corrispondono alle rappresentazioni irriducibili del gruppo O (eccetto nei casi dei termini S e P). Questo significa che sono riducibili e possono essere espresse come somma di rappresentazioni irriducibili (vedi ultima colonna). La riduzione si fa con la ben nota formula:*

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_g n_R \chi(R) \chi_i(R)$$

*dove:*

*g= numero delle classi del gruppo;*

*n<sub>R</sub>=numero delle operazioni della classe R;*

*h=somma degli n<sub>R</sub>;*

*a<sub>i</sub>=numero delle volte che la rappresentazione irriducibile i-esima appare nella rappresentazione riducibile data*

*cioè:  $\chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R)$*

*Se passiamo dal gruppo O al gruppo O<sub>h</sub> si aggiunge solo il pedice g poiché le funzioni d'onda B, combinazioni lineari di orbitali d (che sono tutti intrinsecamente simmetrici e quindi g) sono tutte g.*

L'effetto delle operazioni di simmetria del gruppo punto gruppo  $O_h$  sulle funzioni d'onda idrogenoidi nella forma complessa B, associate ai simboli di termine D, F, G, permette di individuare le rappresentazioni irriducibili a cui appartengono gli orbitali definiti dalle funzioni d'onda del termine G. Il metodo permette di ottenere i caratteri delle matrici di trasformazione di ciascuna operazione mediante la seguente relazione generale (dove L=0 simbolo di termine S, L=1 simbolo di termine P, L=2 simbolo di termine D, L=3 simbolo di termine F, L=4 simbolo di termine G):

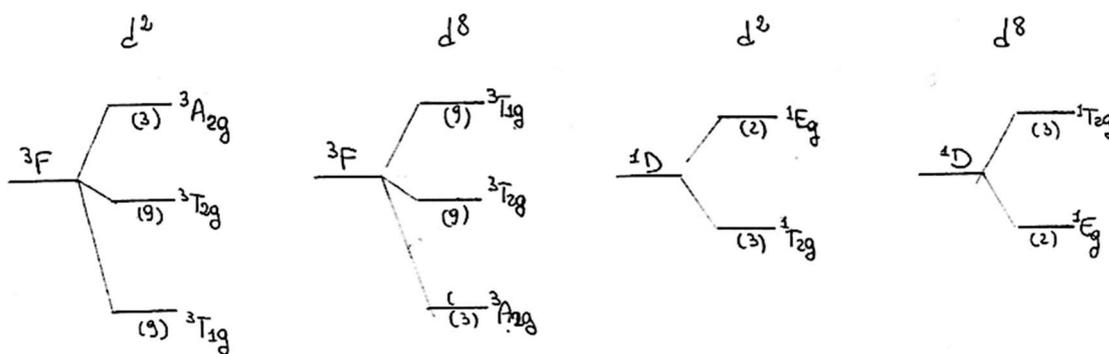
$$\chi(C_{\frac{2\pi}{\theta}}) = \frac{\text{sen}(L + 1/2)\theta}{\text{sen}\theta/2}$$

I caratteri ottenuti vengono confrontati con le rappresentazioni irriducibili del gruppo O e quindi passando ad  $O_h$  per aggiunta del pedice g si ottiene:

$$\begin{array}{l|l} \text{S} & A_{1g} \\ \text{P} & T_{1g} \\ \text{D} & E_g + T_{2g} \\ \text{F} & A_{2g} + T_{1g} + T_{2g} \\ \text{G} & A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \end{array}$$

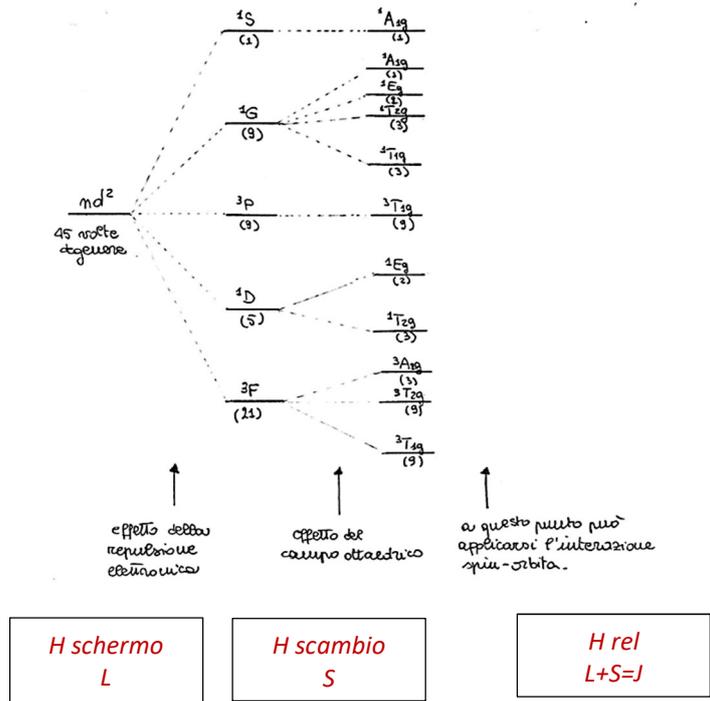
Si arriva allora alla rappresentazione delle configurazioni elettroniche  $d^2$  e  $d^8$  in corrispondenza dei simboli di termine D, F, G.

Per quanto riguarda la configurazione  $d^8$ , è ottenibile dalla  $d^2$  operando le opportune inversioni:



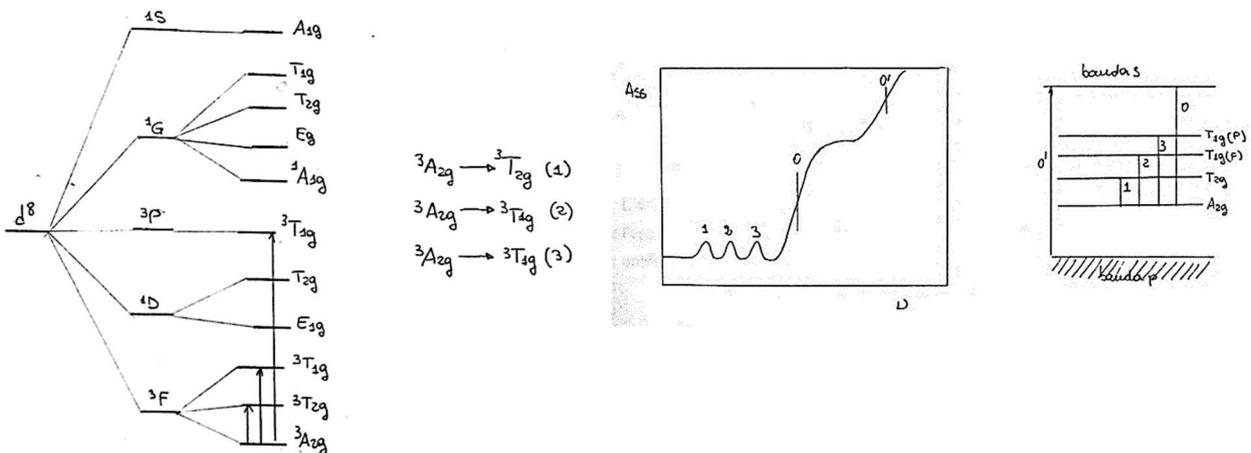
Ciò è dovuto al fatto che stiamo considerando due buche positive al posto di due elettroni.

Si arriva quindi alla seguente situazione finale schematica per la configurazione  $(2d)^2$  sottoposta a campo ottaedrico debole:



Diagrammi del tutto simili possono essere ottenuti per le configurazioni  $d^3$ ,  $d^4$  ecc. Il loro ottenimento non viene descritto in dettaglio per brevità.

A questo punto, le transizioni elettroniche permesse per uno ione  $Ni^{2+}(d^8)$  in MgO sono:



Queste transizioni sono permesse dalla regola di selezione  $\Delta s=0$  e vietate dalla regola di selezione  $g \rightarrow u$ . La seconda regola di selezione è violata facilmente a causa di distorsioni della simmetria locale sia di carattere statico che dinamico (vibronico).

Lo spettro di  $Ni^{2+}$  in MgO è quindi del tipo illustrato in figura. Simile situazione si verifica per l'ossido di Ni (NiO puro).

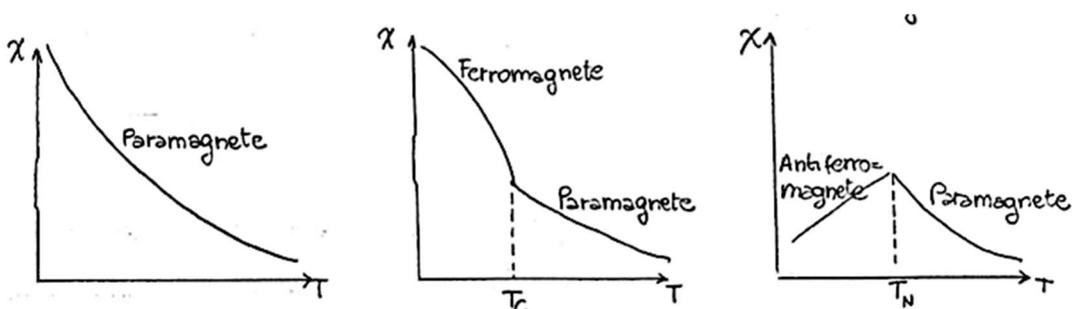
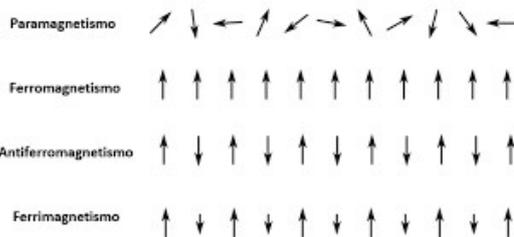
## Cenni sulle proprietà magnetiche

Si definisce suscettività magnetica  $\chi = M/H$  con  $M =$  magnetizzazione del corpo immerso nel campo magnetico  $H$ .

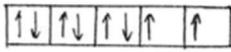
Classifichiamo le diverse tipologie di materiali:

- **DIAMAGNETE**: sistema in cui non sono presenti elettroni disaccoppiati
- **PARAMAGNETE**: sistema contenente centri paramagnetici ad elettroni spaiati. I singoli momenti magnetici non sono accoppiati tra loro, ma tendono ad essere allineati da un campo  $\vec{B}$  esterno nella direzione del campo stesso. Tale effetto è contrastato dall'agitazione termica che disordina il sistema. La  $\chi$ , che dipende dal grado di allineamento dei vari momenti magnetici, aumenta al diminuire di  $T$ , secondo la legge di Curie  $\chi = C/T$ .  
Deviazioni nette dalla legge di Curie a una  $T$  critica indicano il prodursi di fenomeni magnetici collettivi, nei quali i momenti magnetici degli elettroni sono mutuamente interagenti e allineati anche in assenza di un campo esterno.
- **FERROMAGNETE**: gli spin sono allineati nella stessa direzione  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ . Poiché ad alte  $T$  la disposizione ordinata dei dipoli diminuisce, la  $\chi$  ferromagnetica diminuisce con la  $T$ . Oltre la  $T$  di Curie il sistema diventa paramagnetico
- **ANTIFERROMAGNETE**: gli spin vicini sono accoppiati per dare un momento dipolare netto nullo  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ . Poiché all'aumentare della  $T$  la diminuzione dell'ordine implica il disaccoppiamento degli spin, la  $\chi$  di un materiale antiferromagnetico aumenta con la  $T$ .  
Al di sopra della  $T$  di Neel, il sistema torna ad essere paramagnetico
- **FERRIMAGNETE**: gli spin sono allineati in modo antiparallelo con momento risultante non nullo  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

In sintesi :



Consideriamo il momento di spin di  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) è dato da  $s=1$  ed è associato ad un momento angolare di spin dato da  $[s(s + 1)]^{1/2}$ . L'elettrone a causa del moto di spin si comporta come un magnete con momento magnetico:



$$\mu \propto [s(s + 1)]^{1/2}$$

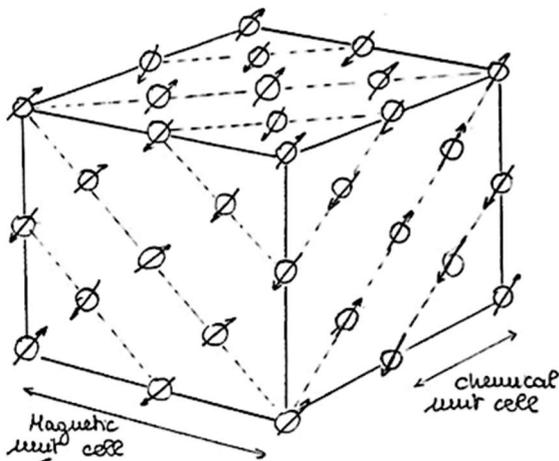
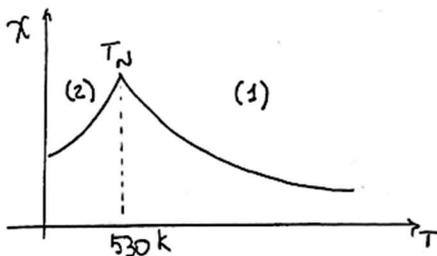
o anche, più dettagliatamente,  $\mu = -\mu_B g [s(s + 1)]^{1/2}$

$$\mu_B = -\frac{e}{2me} h/2\pi \quad -\frac{e}{2me} = ge$$

con  $\mu_B$  = magnetone di Bohr,  $ge$  = rapporto giromagnetico e  $g=2.0023$  fattore adimensionale di spin per un elettrone libero.

Nel sistema MgO-NiO (diluato in NiO) gli spin non interagiscono tra di loro poiché gli ioni Ni sono sufficientemente lontani. Nell'ossido di Ni questo non è più vero.

Se misuriamo la suscettività magnetica  $\chi$  di NiO, ricordando che è definita come  $M=\chi H$  con  $M$ = magnetizzazione e  $H$ = campo magnetico applicato, alle varie temperature otteniamo un diagramma come quello seguente:



Nella regione 1 la suscettività magnetica varia secondo la legge di Curie  $\chi=c/T$  (con  $c$ =costante di Curie). Si può dimostrare che questa legge vale per sistemi isolati magneticamente. Per  $T>530K$  (temperatura di Neel) gli ioni Ni hanno spin orientati a caso, perché si influenzano poco e perché l'energia termica è sufficiente a rompere ogni ordine. Per  $T<530K$  gli spin si ordinano come illustrato nella figura a fianco. In questa figura è riportato l'orientamento degli spin sugli ioni  $Ni^{2+}$ . Si vede che al di sotto della temperatura di Neel, la cella unitaria magnetica, per quanto riguarda gli spin, raddoppia. Si hanno strati alterni di ioni  $M^{2+}$  e  $O^{2-}$  paralleli ai piani (111) e quindi perpendicolari alla direzione [111]. In uno strato di ioni  $Ni^{2+}$  in NiO, gli spin di tutti i cationi sono allineati

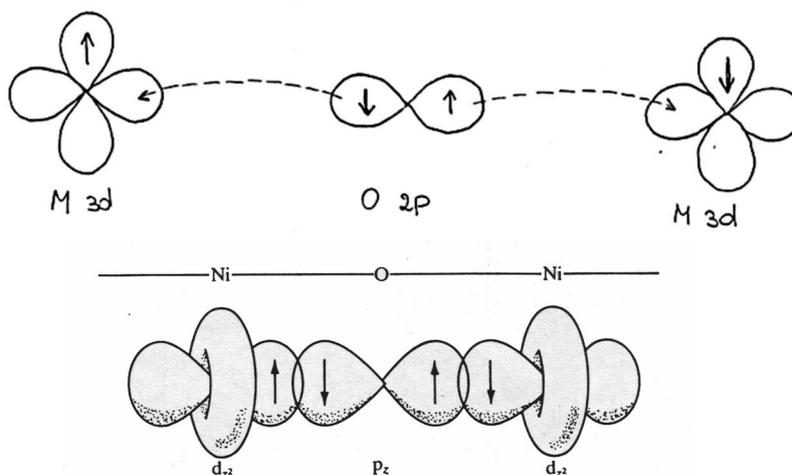
parallelamente, mentre negli strati adiacenti sono tutti antiparalleli. Strutture magnetiche ordinate come queste si possono studiare con la diffrazione dei neutroni.

L'andamento della suscettività magnetica visto in precedenza permette di classificare l'ossido di Ni tra i composti antiferromagnetici. Una elencazione di ossidi a comportamento antiferromagnetico è illustrato nella tabella successiva.

Magnetic properties of some solids : Antiferromagnetic compounds

Compounds	Magnetic ion	Spin (S)	Observed magnetic moment ( $\mu/\mu_B$ )	Weiss constant $\theta$ (K)	Neel Temperature $T_N$ (K)
MnO	Mn <sup>2+</sup>	5/2	5.5	-417	122
MnF <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	5/2	6.0		67
FeO	Fe <sup>2+</sup>	2	7.1	-507	198
CoO	Co <sup>2+</sup>	3/2	5.0	-300	292
NiO	Ni <sup>2+</sup>	1	4.5	-200	530
NiF <sub>2</sub>	Ni <sup>2+</sup>	1	3.6	-116	83

L'interazione antiferromagnetica vista in precedenza dipende da più fattori. Uno è l'interazione diretta dipolo-dipolo attraverso lo spazio. Tuttavia, è stato dimostrato che tale tipo di interazione è troppo debole per spiegare il fenomeno. Un ruolo più importante è giocato dall'interazione di scambio, che dipende dal fatto che ioni adiacenti sono legati tra loro non solo da forze puramente elettrostatiche ma anche da forze di legame, che dipendono, come sappiamo, dalla sovrapposizione degli orbitali. Nel caso degli ossidi tale interazione non è diretta, cioè non sono gli orbitali degli ioni Ni<sup>2+</sup> che si sovrappongono tra loro direttamente, ma indiretta, tramite gli ossigeni.



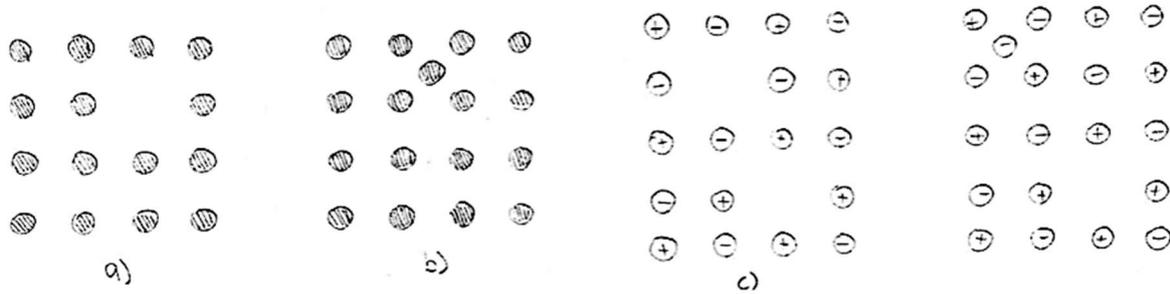
Questo effetto è rappresentato in figura per orbitali  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ .

In campo ottaedrico, i due elettroni occupano singolarmente gli orbitali,  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , orientati lungo gli assi di cella e quindi verso gli ossigeni. L'orbitale  $d_{z^2}$  sul Ni, ad esempio, può sovrapporsi con l'orbitale  $2p_z$  sull'ossigeno, formando una interazione con parziale carattere covalente. Il legame incipiente Ni-O avrà l'elettrone  $d_{z^2}$  e l'elettrone  $2p_z$  appaiati. Sull'ossido vi è un secondo elettrone  $2p_z$  che avrà spin opposto al primo. Questo elettrone forma un legame parziale col successivo Ni, e così l'elettrone  $d_{z^2}$  su questo nickel si appaia con l'elettrone  $2p_z$  di spin opposto.

In altri termini la sovrapposizione tra l'orbitale d del  $Ni^{2+}$  e l'orbitale p dell'ossigeno adiacente porta alla formazione di un orbitale molecolare con debole contributo covalente. A causa del principio di esclusione di Pauli, se l'atomo A ( $Ni^{2+}$ ) ha un elettrone spaiato "nd", l'atomo B ( $O^{2-}$ ) deve avere uno spin down sulla parte dell'orbitale p di  $O^{2-}$  che si sovrappone. Lo stesso deve avvenire per l'atomo B ( $O^{2-}$ ) che interagisce con il secondo atomo A di destra. Questo induce uno spin down su quest'ultimo. Il risultato complessivo è che atomi di nickel adiacenti presentano spin opposti e quindi alternanza di momenti magnetici di spin.

## Cenni su difetti negli ossidi e alogenuri

Verranno trattati solo i difetti puntuali che sono illustrati nella figura qui sotto:



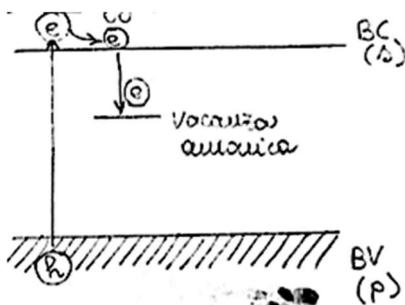
Un esempio di difetto che si incontra negli alogenuri alcalini è il centro F, che consiste in una vacanza anionica contenente un elettrone intrappolato, come illustrato nella figura a lato.

Centri F sono presenti in cristalli naturali di alogenuri alcalini, che sono stati investiti da radiazioni  $\gamma$  legate a isotopi radioattivi presenti nelle vicinanze del cristallo stesso. I centri di colore hanno stati, fondamentale e primo eccitato, separati da un'energia corrispondente a quanti della luce visibile per cui risultano colorati.



Analoghi ai centri F sono i centri V che consistono in lacune intrappolate in vacanze di tipo cationico. Questi centri possono essere creati in vario modo ed i principali metodi per generare centri di colore sono:

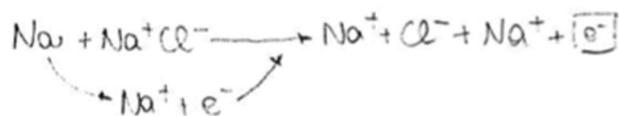
- 1- Irraggiamento dei cristalli con fotoni di alta energia:



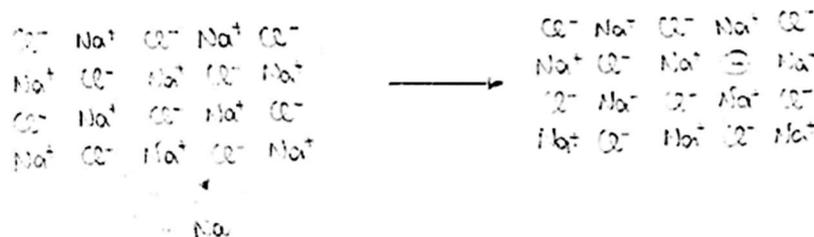
elettroni della BV vengono eccitati verso la BC, dalla quale essi ricadono per stabilizzarsi nel livello elettronico corrispondente a una vacanza anionica, che si trova normalmente nella band gap. La localizzazione dell'elettrone in un livello discreto ne blocca la mobilità e rende stabile il centro F.

- 2- Addizione metallica: consiste nella reazione ad alta T del solido ionico con un metallo a bassa energia di ionizzazione, che ionizza dando uno ione positivo e un elettrone, che va ad occupare una vacanza anionica.

Se per esempio poniamo un cristallo di NaCl in presenza di vapori di Na, si ha abbondante formazione di centri F.



Il meccanismo è il seguente:

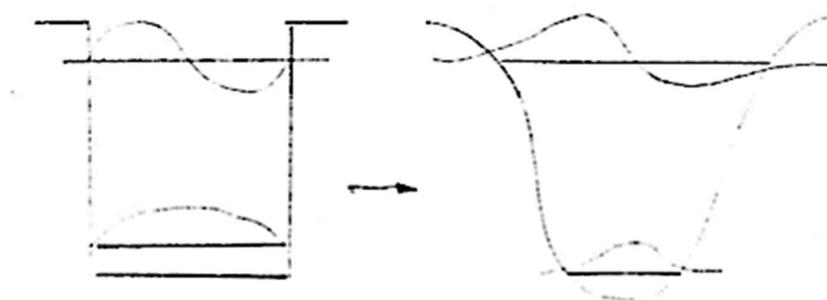


Questi centri possono essere formati in NaF, NaCl, NaBr, NaI. Essi si distinguono per il fatto che la dimensione della "scatola" ( $a$ ) in cui l'elettrone è confinato cresce passando da NaF e NaI. Anche le frequenze delle transizioni elettroniche relative (banda di assorbimento) cambiano progressivamente. Si è verificato che le energie di assorbimento variano con  $a$  secondo la relazione:

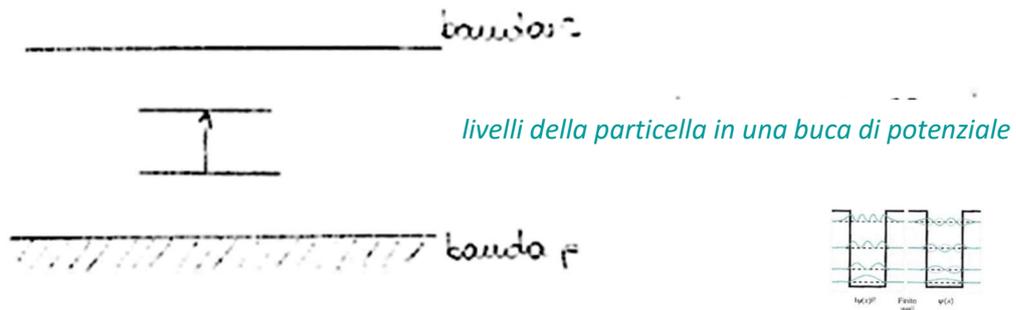
$$E = ca^{-1.7}$$

Questo risultato è molto simile a quello atteso se avessimo trattato il problema dei livelli elettronici nel centro F mediante la teoria semplice della particella nella scatola, che prevede una energia che dipende da  $a$  secondo la relazione  $E=ca^{-2}$ .

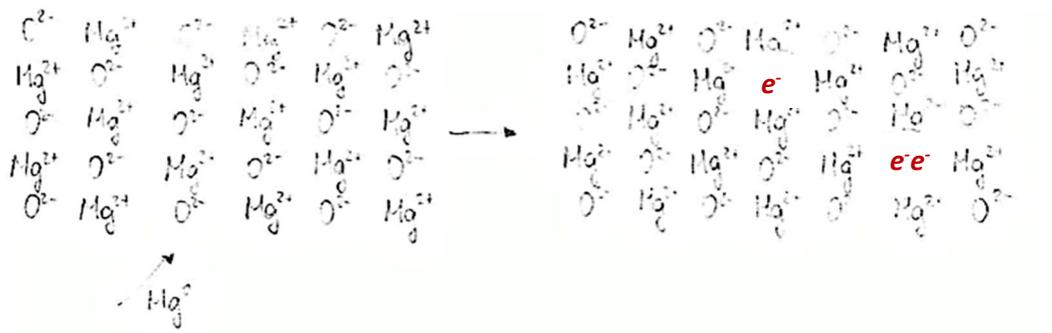
La deviazione può essere corretta assumendo un potenziale più realistico (vedi figura) o tenendo conto che l'orbita descritta dall'elettrone "tocca" successivamente gli orbitali s degli ioni  $\text{Na}^+$ , e che quindi sarà descritta in prima approssimazione da una combinazione lineare di orbitali idrogenoidi del centro e degli atomi circostanti.



Dal punto di vista dell'intero diagramma di energia dell'alogenuro, la situazione può essere approssimata nello schema:



Difetti del tipo di quelli descritti in precedenza sono ottenibili anche in ossidi ionici del tipo MgO. Se per esempio poniamo in contatto ossido di Mg con Mg in fase di vapore, si ha la reazione:



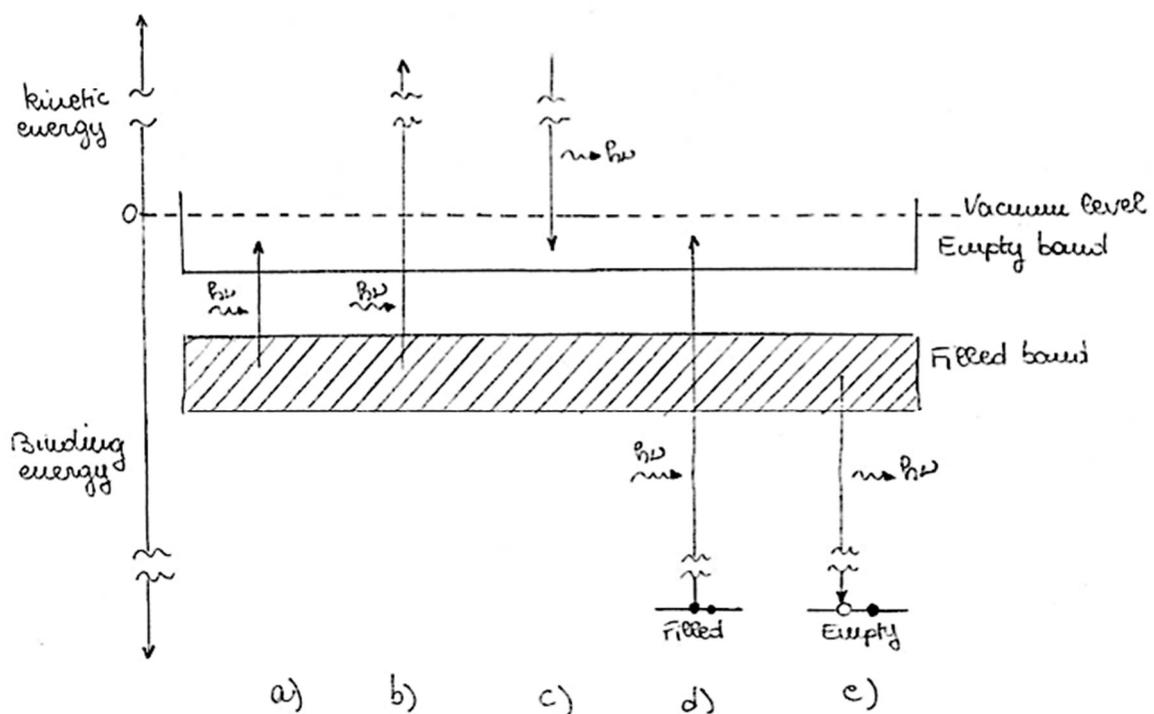
Il primo è un centro di tipo F contenente un solo elettrone ( $F^+$ ) e il secondo è un centro con due elettroni ( $F^0$ ).

## Cenni sulle principali spettroscopie

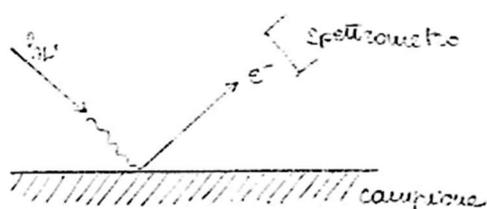
Per questa illustrazione ritorniamo ancora per un momento sulla struttura a bande di un solido ionico (ma le considerazioni possono essere estese anche agli altri solidi). Secondo la figura riportata a piede pagina, le tecniche principali sono:

- PES- photoelectron spectroscopy (b)
- INVERSE PES-inverse photoelectron spectroscopy (c)
- X-RAY EMISSION- (e)
- X-RAY ABSORPTION-(d)
- UV-VIS-ultraviolet-visible spectroscopy (a)

Method	Particles used		Information obtained about:
	In	Out	
Photoelectron	Photon	Electron	Filled levels
Inverse photoelectron	Electron	Photon	Empty levels
X-ray emission		Photon	Filled levels
X-ray absorption	Photon		Empty levels
Visible/UV absorption	Photon		Band gap / defects
Electron energy loss	Electron	Electron	Conduction electrons

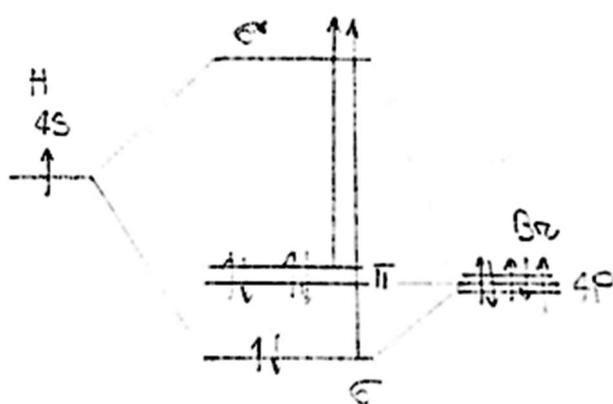


Per quanto riguarda la spettroscopia UV-vis abbiamo già detto in varie occasioni e non diremo altro. Dedicheremo invece più tempo alla PES. La base di questa spettroscopia consiste nella irradiazione del campione con fotoni di energia nota compresa tra 1000 eV (RX) e 5 eV (UV). In linea molto generale l'arrangiamento sperimentale è del tipo:



Gli elettroni prodotti per assorbimento di un fotone vengono analizzati in energia da uno spettrometro (che misura la loro energia cinetica).

Se partiamo da una molecola biatomica eteronucleare come HBr (che ha un diagramma di orbitali molecolari del tipo già visto per HF), gli elettroni possono essere estratti dai livelli leganti  $\sigma$  (o anche  $\Sigma$ ) formati da orbitali p del bromo e dai livelli non leganti  $\Pi$ . Si ha:



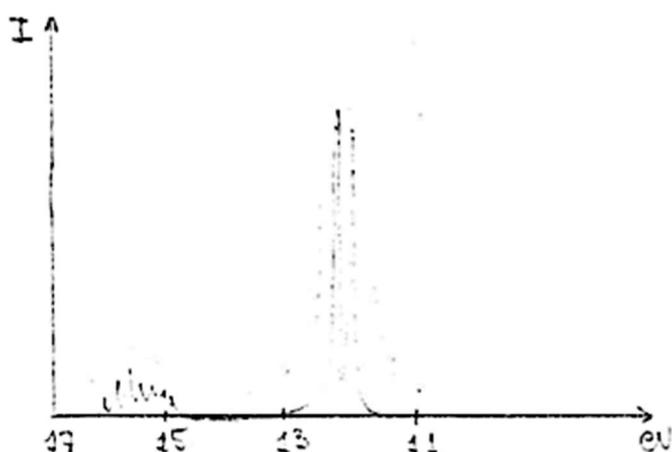
$$KE = h\nu - BE$$

KE=energia cinetica;

$h\nu$ = energia radiante incidente

BE=energia di legame

Si hanno pertanto due picchi di assorbimento che corrispondono alle transizioni dai due orbitali popolati  $\sigma$  (a energia maggiore) e  $\pi$  (curva intensa). Ogni picco ha una struttura fine dovuta alla presenza delle vibrazioni (picco a circa 15eV) e alla quantizzazione del momento angolare lungo la direzione dell'asse di legame. Lo spettro UPES riportato a lato riguarda HBr gassoso. Lo spettro di HBr solido è simile al precedente, senza però quella struttura fine tipica della molecola libera (curva tratteggiata).



Il range di energia di questa misura è nel lontano ultravioletto e la spettroscopia relativa si chiama anche ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPES). Nella curva tratteggiata il picco a più elevata energia è quello proveniente dalla banda  $\sigma$  (legante).

Quando si usano fotoni più energetici possono essere estratti elettroni anche dei livelli più interni, di core, del Br (per esempio 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d e 4s). Lo spettro assume un aspetto del tipo rappresentato di seguito, che permette di estrarre informazioni anche sui livelli di core.

