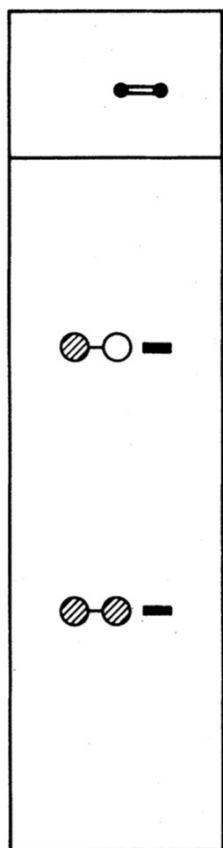


How Chemistry and Physics Meet in the Solid State

By Roald Hoffmann*

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 846–878

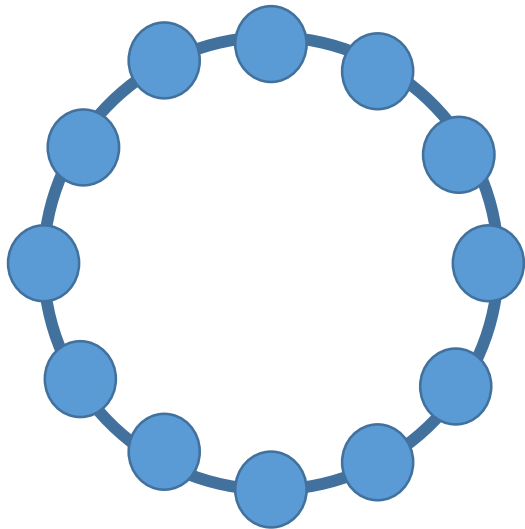
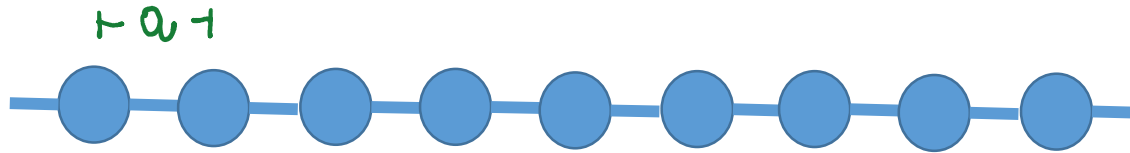
In una molecola biatomica...



→ orbitale antiligante $\psi \propto \psi(1) - \psi(2)$

→ orbitale legante $\psi \propto \psi(1) + \psi(2)$









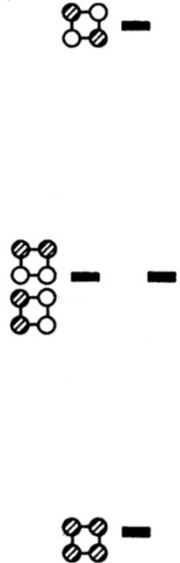
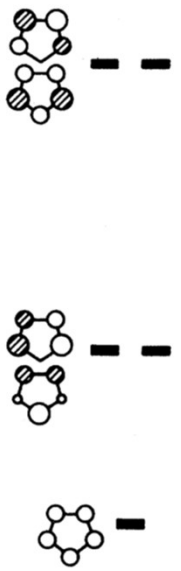

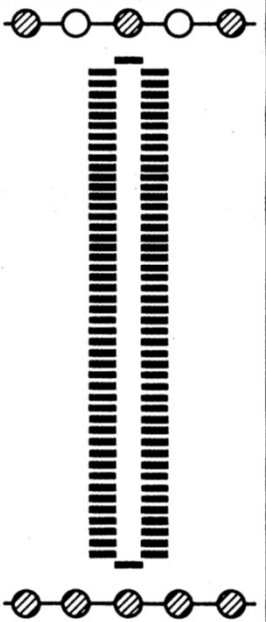
Consideriamo una catena infinita di atomi (es. H)



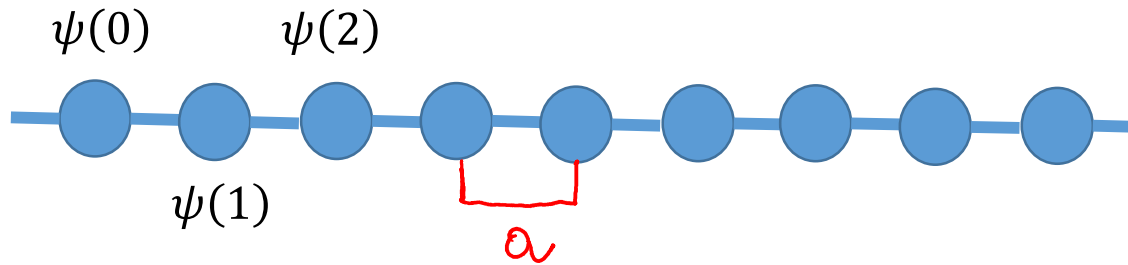
Computazionalmente, si simula chiudendo su se stessa una lunga catena

(condizioni al contorno di Born-von Karman)

$$\psi(x) = \psi(Na+x)$$

Avrò N orbitali molecolari derivanti dagli N orbitali messi in condivisione dagli atomi



Un modo per esprimere le combinazioni lineari degli orbitali $\psi(n)$ è:

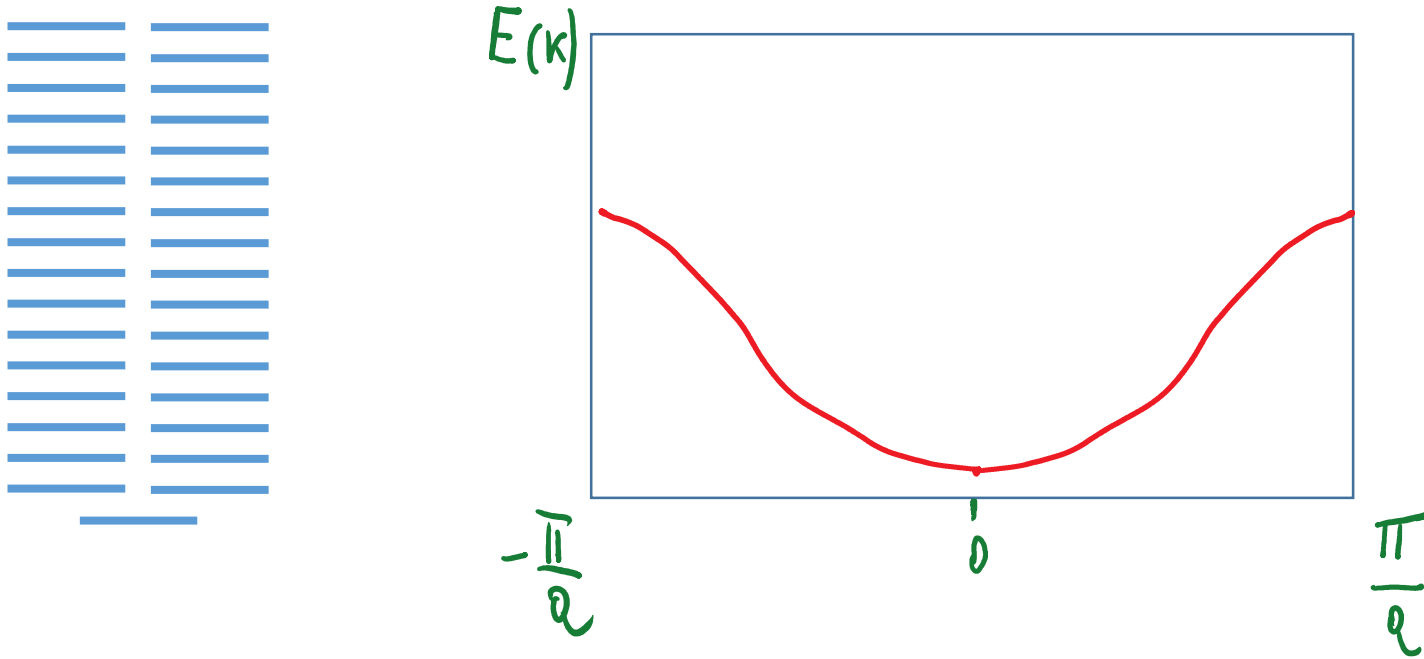
$$\psi_k = \sum_{n=0}^N e^{ikna} \psi(n)$$

$$\begin{aligned} k=0 & \quad \psi(1) + \psi(2) + \dots \\ k=\frac{\pi}{a} & \quad \psi(1) - \psi(2) + \psi(3) - \dots \\ & \vdots \end{aligned}$$

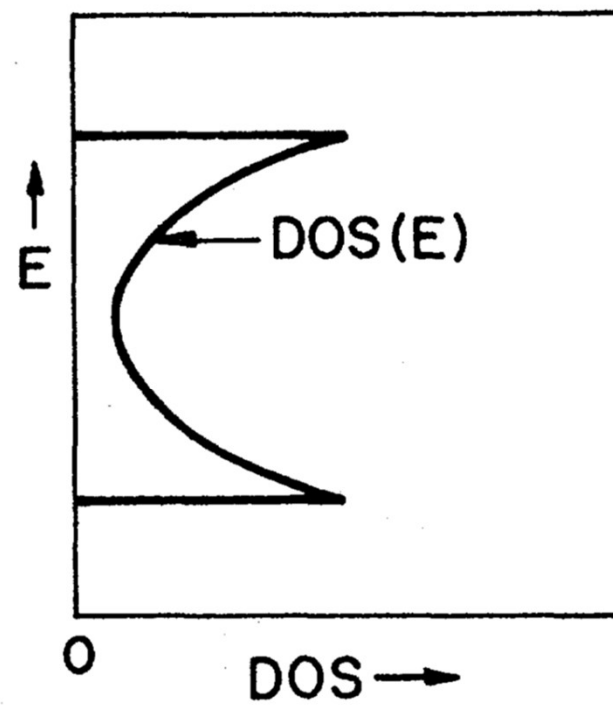
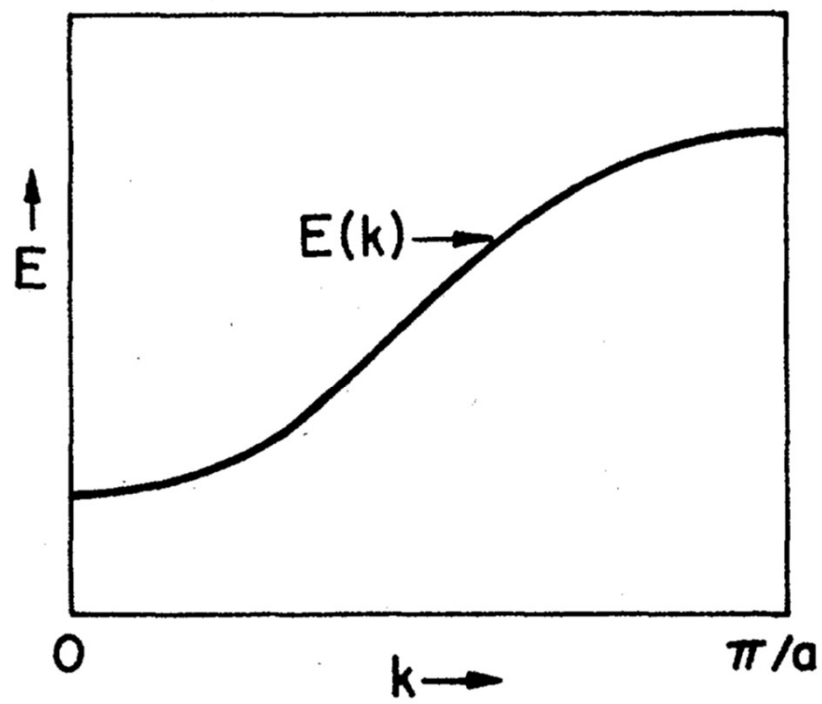
Se considero valori di k nell'intervallo $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$, distanziati $\frac{2\pi}{Na}$ tra loro, considero tutte le combinazioni indipendenti che mi descrivono gli orbitali molecolari possibili.

L'insieme dei k sono i punti della zona di Brillouin

Ogni funzione ψ_k corrisponde ad un livello energetico E_k



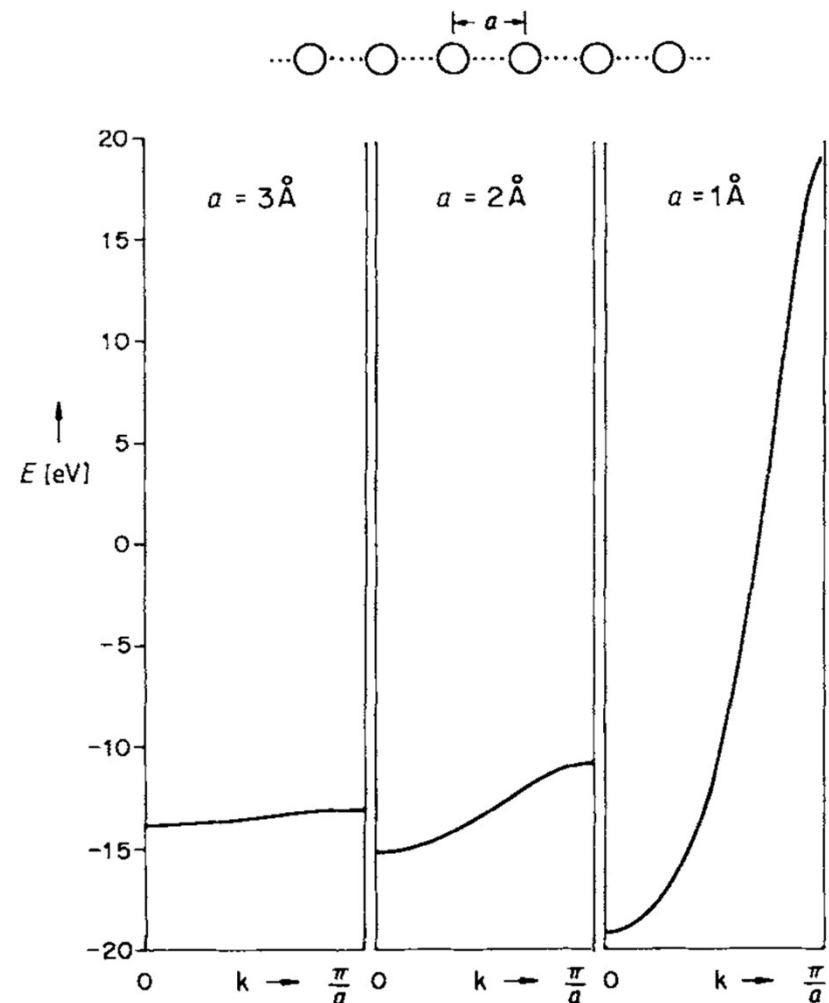
Questa si chiama banda di dispersione, per esprimere che copre un certo range di energie.



In una molecola biatomica, la differenza tra le energie degli stati leganti e antileganti dipende dall'overlap tra gli orbitali coinvolti.

$$E_{1,2} \propto \frac{1}{1 \pm S} \quad S \text{ integrale di overlap}$$

Se avvicinano gli atomi l'overlap aumenta e così aumenta la dispersione all'interno di una banda

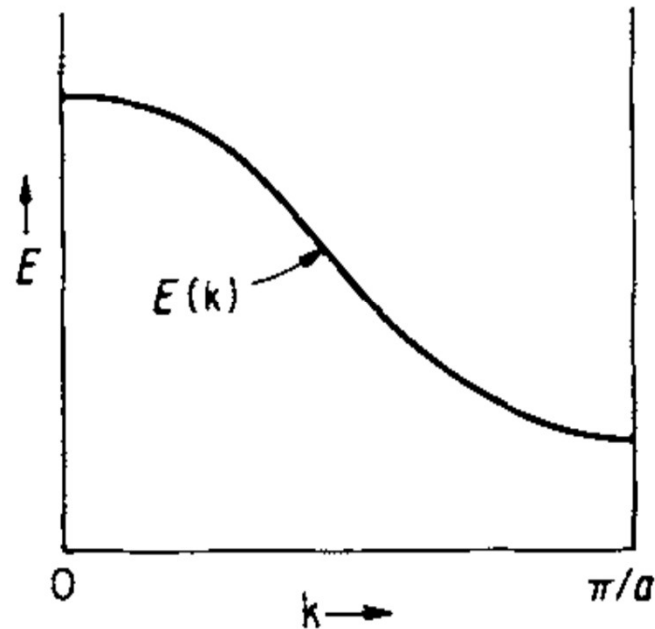


La somma non è sempre lo stato a più bassa energia, dipende dalla simmetria degli orbitali interagenti. Questo comporta che l'andamento $E(k)$ può avere pendenza opposta a quella vista finora.

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



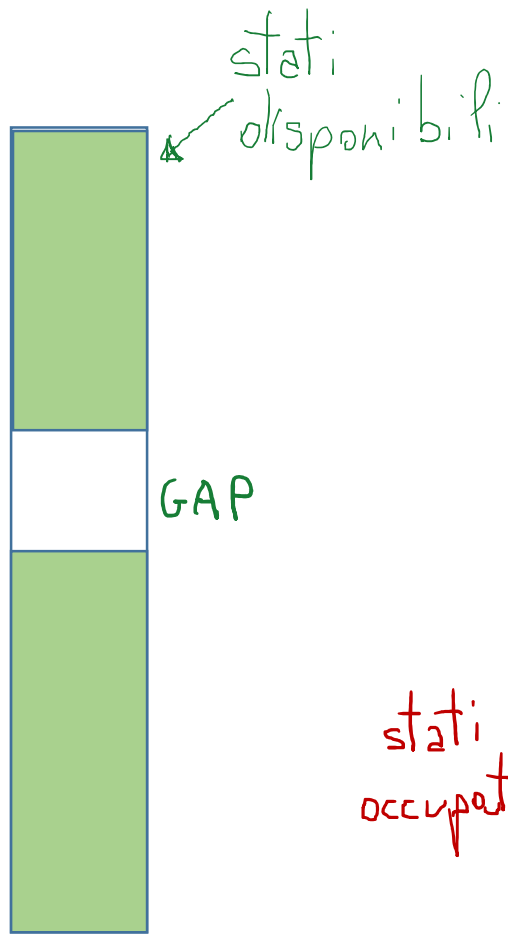
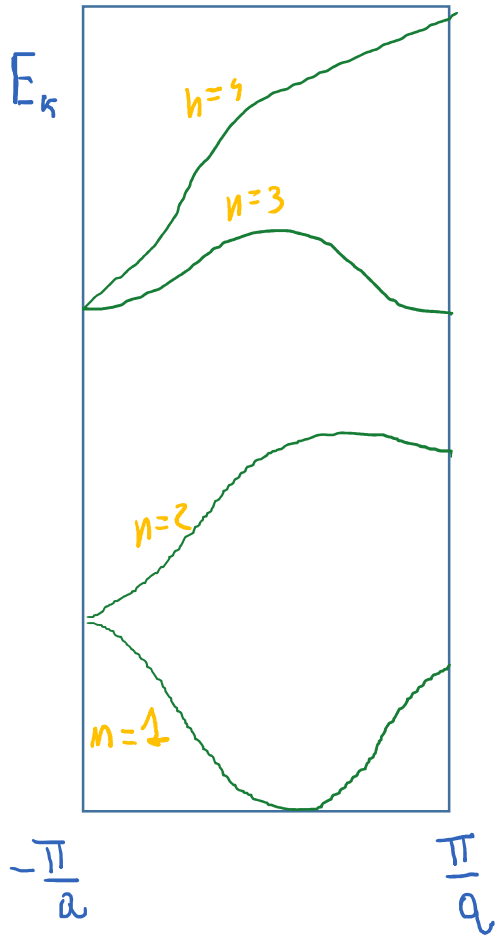
$$\psi_{\frac{\pi}{a}} = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$



In sistemi più complessi, in cui i legami coinvolgono più orbitali atomici, avrò una banda per ogni orbitale.

La forma delle bande dipende dagli orbitali coinvolti e dall'entità dell'interazione.

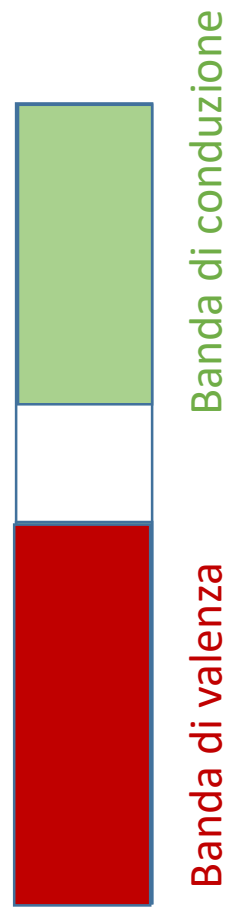
$$\psi_{n\mathbf{k}}(\vec{r})$$



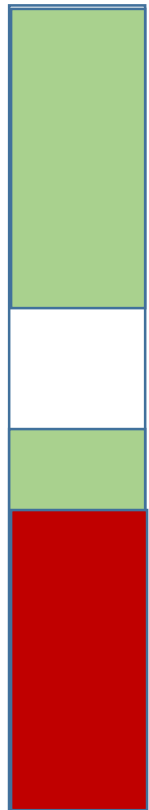
stati occupati



metallo



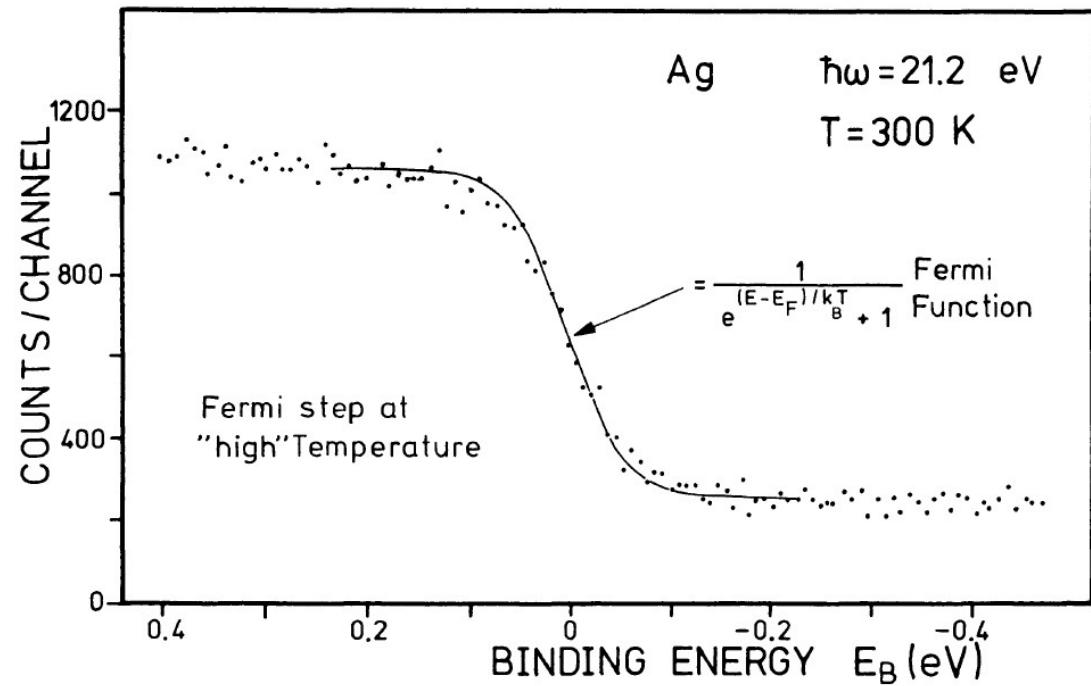
Semiconduttore (gap 1-2 eV)
Isolante (gap > 1-2 eV)



metallo

Gli elettroni si distribuiscono nei livelli disponibili secondo la funzione di distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{K_B T}} + 1}$$



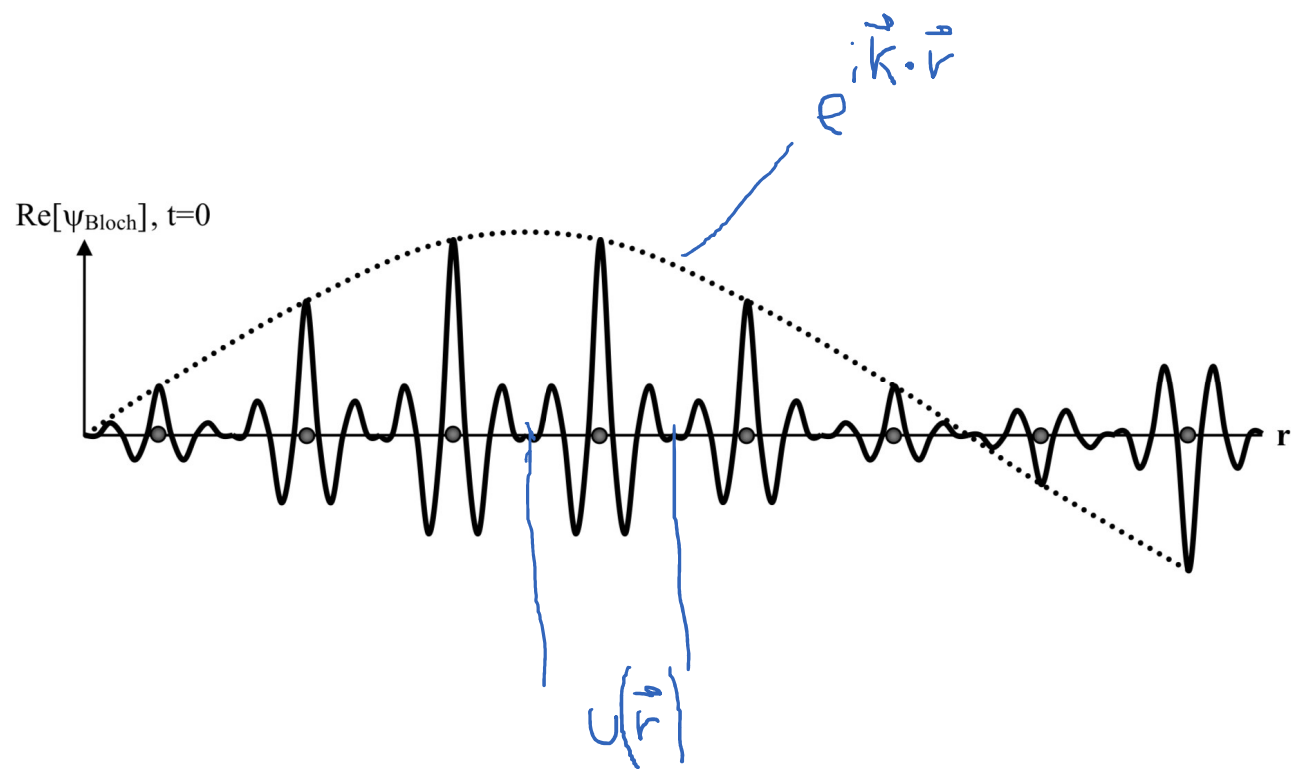
Le funzioni d'onda che abbiamo scritto per descrivere gli stati elettronici di sistemi periodici sono, si può dimostrare, delle funzioni di Bloch. Le funzioni di Bloch sono le funzioni con cui può essere descritto lo stato degli elettroni che si trovano in un potenziale periodico come quello di un reticolo cristallino (1D, 2D o 3D) e le cui proprietà sono definite dal Teorema di Bloch:

Teorema di Bloch:

Gli autostati degli elettroni in un reticolo di Bravais possono essere scritti nella forma:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{r})$$

con $u(\mathbf{r})$ funzione periodica del reticolo di Bravais ($u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$)



!! Se ho un'onda piana, $\psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, essa è autovettore
dell'operatore momento $-\hbar \nabla$, con autovettore $\hbar \vec{k}$

Le funzioni di Bloch invece non sono autovettori del momento

Un e in una funzione di Bloch non ha momento definito

però si dimostra che c'è una relazione

con il momento

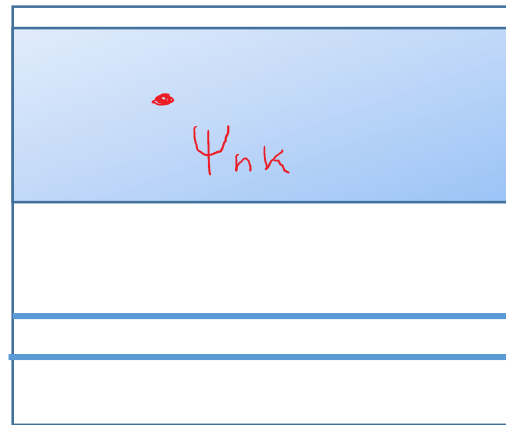
elettrone di Bloch

$$\Psi_{n,k}, E_n(k)$$



Banda di valenza

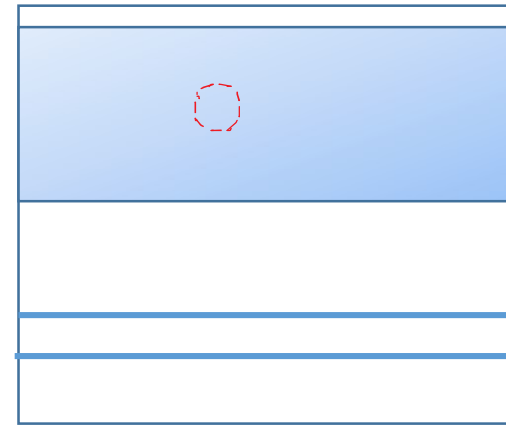
Livelli di core



elettrone libero

$$\Psi = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$$

$$E_k = \frac{k'^2}{2m}$$



Applicando la conservazione del momento, si scopre che il processo è tale per cui:

$$\vec{K}_{//} + \vec{G}_{retic\,ob\,//} = \vec{K}'_{//}$$

