

# 1 Elettroni in un reticolo

Una collezione di  $N$  atomi, a distanza infinita tra loro (non interagenti), ha i livelli uguali a quelli di un singolo atomo, eccetto che per la degenerazione che e'  $N$ .

Quando si avvicinano gli atomi tra loro (o i cluster molecolari) per formare reticoli, i livelli energetici piu' bassi relativi agli elettroni di "core" rimangono abbastanza non modificati perche' la sovrapposizione tra gli orbitali atomici e' molto piccola. Invece, gli orbitali corrispondenti ai livelli piu' alti in energia hanno un raggio quadratico medio maggiore e si sovrappongono tra siti vicini. Diventa quindi importante un elemento di matrice del potenziale del reticolo tra orbitali centrati su siti diversi  $n, m$ :  $t_{n,m}$ . Questa perturbazione rimuove a ventaglio la degenerazione e crea bande di energia permesse e intervalli di energia proibiti (detti "gap"). A seconda degli orbitali coinvolti, nascono cosi' le bande  $s, p, d, f$ , di larghezza diversa e spesso sovrapponendosi in energia.

In questa sezione mostriamo la formazione delle bande, discutiamo le proprieta' elettroniche dei metalli semplici, dei metalli e ossidi di transizione, e dei semiconduttori.

## 1.1 Stati elettronici itineranti

Vogliamo risolvere l'equazione di Schrödinger per elettroni non interagenti in un potenziale periodico a partire da una rappresentazione di orbitali atomici. La trattazione che segue generalizza quella gia' svolta per l'anello di benzene e si chiama *metodo del "tight binding"*.

Scriviamo l'hamiltoniana:

$$\hat{h}(r) \equiv \hat{K}(r) + \hat{V}_{per}(r) \approx \sum_i \hat{h}_i^{at}(r) + \delta\hat{v}(r) . \quad (1)$$

Qui  $\hat{K}(r)$  e' l' operatore energia cinetica,  $\hat{V}_{per}(r)$  e' il potenziale periodico generato dagli atomi nelle posizioni reticolari e agente sugli elettroni itineranti. Noi assumiamo che  $\hat{h}(r)$  possa essere ben approssimata dalla somma di hamiltoniane di singolo atomo  $\hat{h}_i^{at}(r)$  centrate sui siti del reticolo, piu' una piccola correzione. Per semplicita' considereremo un solo autovalore rilevante per atomo e studieremo solo il caso unidimensionale. Trattiamo quindi una catena lineare di  $2N$  siti, chiusa a collana in modo che il sito  $-N$  coincida

con il sito  $N$ . Usiamo come buona base, stati di singola particella  $|n\rangle$ , corrispondenti ad autofunzioni del problema atomico,  $\varphi(r - na)$ , ma centrato su siti diversi  $n$ , ed ortonormalizzate ( $a$  e' il passo del reticolo ):

$$\hat{h}_n^{at} |n\rangle = \epsilon^{at} |n\rangle, \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad (2)$$

dove  $\langle n|m\rangle \equiv \int dr \varphi^*(r - na) \varphi(r - ma) = \delta_{nm}$ . Poiche' il potenziale e' perfettamente periodico, l'operatore di traslazione di  $l$  passi  $\hat{T}_l$  commuta con l'hamiltoniana:

$$[\hat{h}(r), \hat{T}_l] = 0. \quad (3)$$

Cerchiamo quindi autofunzioni simultanee costruite a partire dalla base  $|n\rangle$ . Siano esse gli stati  $|k\rangle$  associati a funzioni  $\psi_k(r)$ .  $k$  e' il numero quantico che individua l'autovalore dell'operatore di traslazione:

$$\hat{T}_l \psi_k(r) \equiv \psi_k(r + la) = e^{ikla} \psi_k(r) \quad (4)$$

( detto *teorema di Bloch* ). Che l'autovalore debba essere della forma  $\lambda_l^k = e^{ikla}$  discende dalle proprieta' dell'operatore di traslazione:

$$\hat{T}_l \hat{T}_{l'} = \hat{T}_{l+l'}; \quad \hat{T}_l \hat{T}_{l'} = \hat{T}_{l+l'}. \quad (5)$$

Quindi  $\lambda_l^k \lambda_{l'}^k = \lambda_{l+l'}^k$ . Inoltre  $\lambda_l^k$  deve essere unimodulare, per conservare la norma dello stato. Questo definisce la sua forma. Poiche' ci sono le condizioni periodiche al contorno, i valori indipendenti di  $k$  permessi sono discreti ed in numero finito:

$$k = \frac{\pi}{Na} l; \quad l \in (-N, N). \quad (6)$$

Infatti:

la condizione di chiusura ad anello implica che  $\hat{T}_{-N} \psi_k \equiv \hat{T}_N \psi_k$ , ovvero  $e^{-ikNa} = e^{ikNa}$ , cosa che puo' accadere solo se

$$e^{2ikNa} = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{k}_1 = \pm \frac{\pi}{\mathbf{N}a} \mathbf{l} \quad (7)$$

Dalla eq.(4) emerge che l'autovalore non cambia se al posto di  $k$  poniamo  $k \pm 2\pi/a$ . Questa proprieta' ci convince che i valori indipendenti permessi sono solo  $l \in (-N, N)$ . Dimostriamolo:

Se  $l > N$ , ad es.  $l = N + s$ , ( $0 < s < N$ ),

$$k = \frac{\pi}{a} + \frac{\pi s}{Na} \equiv \frac{\pi}{a} + \frac{\pi s}{Na} - \frac{2\pi}{a} \rightarrow -\frac{\pi}{a} + \frac{\pi s}{Na}. \quad (8)$$

Ovvero  $kla$  ritorna sugli stessi valori a meno di multipli di  $2\pi$ , che comunque lasciano l'autovalore invariato.

Si dimostra che le funzioni di  $k$  sono quindi periodiche:  $k \pm 2\pi/a \equiv k$ .

Costruiamo l'autostato  $|k\rangle$ , simultaneo dei due operatori,  $\hat{T}_l$  e  $\hat{h}(r)$ , a partire dagli stati  $|n\rangle$ :

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{m=-N}^N e^{ikma} \varphi(r - ma) \quad \Rightarrow \quad |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{m=-N}^N e^{ikma} |m\rangle \quad (9)$$

E' facile vedere che e' autofunzione dell'operatore di traslazione (ovvero soddisfa il teorema di Bloch) ( $l - m = \nu$ ):

$$\begin{aligned} \hat{T}_l \psi_k(r) &= \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{m=-N}^N e^{ikma} \varphi(r + la - ma) = e^{ikla} \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{l-\nu=-N}^N e^{-ik\nu a} \varphi(r + \nu a) \\ &\equiv e^{ikla} \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\nu=-N-l}^{N-l} e^{ik\nu a} \varphi(r - \nu a) \equiv e^{ik\nu a} \psi_k(r) . \end{aligned} \quad (10)$$

L'ultima identificazione e' giustificata perche' comunque la somma corre su tutti i siti della catena chiusa a collana, anche se parte da un sito diverso.

Imponiamo ora che  $|k\rangle$  sia autostato di  $\hat{h}$  e troviamo l'autovalore  $\epsilon_k$ :

$$\hat{h} |k\rangle = \left( \sum_i \hat{h}_i^{at} + \delta \hat{v} \right) |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle . \quad (11)$$

Per usare la eq.(9), occorre definire gli elementi di matrice degli operatori nella base  $|m\rangle$  :

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{h}_i^{at} | m \rangle &= \epsilon^a \delta_{mm'} \delta_{mi} \\ \langle m' | \delta \hat{v} | m \rangle &= \begin{cases} -t & m' = m \pm 1 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \end{aligned} \quad (12)$$

La prima discende dall'eq.(2), la seconda definisce gli elementi di matrice della correzione del potenziale come rilevanti solo per orbitali centrati tra siti primi vicini.

Proiettiamo l'equazione di Schrödinger su uno stato  $|n\rangle$ :

$$0 = \langle n | \left[ \sum_i \hat{h}_i^{at} + \delta \hat{v} - \epsilon_k \right] | k \rangle =$$

$$e^{ikna} \frac{1}{\sqrt{2N}} \left[ \langle n | \hat{h}_n^{at} - \epsilon_k | n \rangle + e^{-ik a} \langle n | \delta \hat{v} | n-1 \rangle + e^{ik a} \langle n | \delta \hat{v} | n+1 \rangle \right] \\ \Rightarrow e^{ikna} [\epsilon^a - \epsilon_k - 2t \cos ka] = 0 . \quad (13)$$

Dunque l'autovalore e'  $\epsilon_k = \epsilon^a - 2t \cos ka$ . Lo spettro di energie costituisce una banda di larghezza  $4t$ . La larghezza di banda dipende ovviamente dal passo reticolare. Piu' piccolo e'  $a$ , piu' grande e'  $t$  e piu' si apre il ventaglio.

Si noti che l'energia  $\epsilon_k$  e', per costruzione, una funzione periodica di  $k$  del periodo proprio di  $k$ :  $2\pi/a$ . Dovessero esservi elementi di matrice di  $\delta \hat{v}$  anche a secondi, terzi vicini (naturalmente sempre piu' piccoli per ovvi motivi fisici), l'energia  $\epsilon_k$  risultera' essere una funzione periodica di  $k$  piu' complicata. Il periodo resta il periodo di  $k$ :  $2\pi/a$ .

Abbiamo cosi' trovato una banda che origina dal livello atomico  $\epsilon^a$ . A scopo esemplificativo, supponiamo questa banda essere costituita da stati  $s$  (ovviamente questo dipende da  $\epsilon^a$  e dalla simmetria angolare dell'autofunzione atomica corrispondente  $\varphi(r)$ ). Ad energie piu' alte vi sara' una nuova banda che origina da stati  $p$ . Se i due ventagli non si sovrappongono vi sara' una gap di energie proibite tra l'una e l'altra.

## 1.2 Modello di Sommerfeld

Questo modello e' il caso opposto al precedente: il potenziale periodico  $\hat{V}_{per}(r)$  dell'eq.(1) e' praticamente costante e viene ignorato. Gli elettroni sono liberi: del potenziale sopravvivono solo le condizioni periodiche al contorno. In pratica sono elettroni in una scatola chiusa ad anello. Il modello si applica felicemente ai cosiddetti metalli semplici, in particolare ai metalli alcalini, ma la sua applicazione e' molto estesa. Discuteremo il caso tridimensionale seguendo le stesse linee del caso "tight binding". Consideriamo per semplicita' un reticolo cubico semplice di passo  $a$ . Vettori di traslazione del reticolo sono  $\vec{R}_i = \vec{l}a$  con  $\vec{l} \equiv (l_x, l_y, l_z)$ , tre interi.

L'hamiltoniana dell'eq.(1) si riduce alla sola energia cinetica. Essa commuta con gli operatori di traslazione del reticolo. Per questo motivo e' detta *di reticolo vuoto*.

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 ; \quad [\hat{K}, \hat{T}(\vec{R}_i)] = 0 \quad (14)$$

Autofunzioni simultanee dei due operatori sono le onde piane  $|\vec{k}\rangle$ :

$$|\vec{k}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}; \quad \hat{K} |\vec{k}\rangle = \epsilon_k |\vec{k}\rangle : \quad \epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 . \quad (15)$$

Le condizioni periodiche e la struttura del reticolo selezionano la forma ed il numero dei  $\vec{k}$  permessi in analogia con il caso della catena lineare:

$$k_i = \frac{\pi}{Na} n_i ; \quad n_i \in (-N, N) \quad i \in (x, y, z). \quad (16)$$

Abbiamo scelto un reticolo costituito da  $(2N)^3$  siti (  $\mathcal{V} = (2N)^3 a^3$  ). Il periodo per  $\vec{k}$  e', nelle tre direzioni,  $2\pi/a$  . Il numero dei  $\vec{k}_{\vec{n}}$  indipendenti e'  $(2N)^3$ . La dispersione dell'energia  $\epsilon_k$  e' parabolica, indipendente dalla direzione di  $\vec{k}$ , tagliata ai punti delle tre direzioni  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  definiti da  $\pm(\pi/a)(c, c', c'')$ ,  $c, c', c'' = 0, 1$ . Il volume dello spazio  $\vec{k}$  racchiuso da piani passanti per questi punti si chiama *zona di Brillouin ridotta*. Le superfici isoenergetiche sono ipersfere in 4 dimensioni, centrate in  $\vec{k} = 0$ . Notare che la dispersione della banda di eq.(13), per piccoli  $k$ , coincide con questa "libera".

Un'altro dato cruciale perche' la descrizione aderisca specificatamente ad un dato materiale, accanto al numero di siti reticolari e alla simmetria del reticolo (cubica nel nostro caso) e' il numero totale di elettroni itineranti  $N_e$ , o, se si vuole, il numero di elettroni per sito, ovvero la densita' elettronica  $n_e$ . Per studiare un materiale, aiuta pensare al limite termodinamico:

$$N_e \rightarrow \infty ; \quad \mathcal{V} \rightarrow \infty \quad \frac{N_e}{\mathcal{V}} = \text{const} = n_e . \quad (17)$$

In questo limite i  $\vec{k}$  diventano un continuo numerabile ed e' possibile definire una densita' di stati  $|k\rangle$ ,  $g(\epsilon)$ , (di dimensione  $[\epsilon^{-1}]$ ) in un intervallo di energie tra  $\epsilon$  ed  $\epsilon + d\epsilon$ . Cio' per trasformare le somme sugli stati  $\vec{k}$  in integrali. Poiche' lo spettro energetico e' indipendente dalla direzione del  $\vec{k}$ , gli integrali saranno unidimensionali:

$$\sum_{\vec{k}} \dots \rightarrow \int d\epsilon g(\epsilon) \dots \quad (18)$$

La densita' nello spazio dei  $\vec{k}$  e', data la loro variabilita' come da eq.(16),  $2Na/(2\pi)$  per ogni direzione:

$$d \text{ numero} = 2 \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk , \quad (19)$$

dove abbiamo aggiunto un fattore 2 davanti per le due possibilita' di spin:  $\uparrow$  e  $\downarrow$ . Abbiamo scelto coordinate sferiche e indicato una cortecchia volumica sferica nello spazio  $\vec{k}$ .

Usando  $\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$  si esprime  $k$  in termini di  $\epsilon$  in eq.(19), e si ottiene:

$$d \text{ numero} = \frac{\mathcal{V}}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \equiv g(\epsilon) d\epsilon . \quad (20)$$

### 1.3 Gas di elettroni

Nelle due sezioni precedenti abbiamo discusso le caratteristiche dello spettro della hamiltoniana di singolo elettrone, con le condizioni al bordo fissate. In corrispondenza si sono ricavati gli autostati. Fin'ora il numero di elettroni  $N_e$ , ovviamente, non interveniva.

Costruiamo adesso lo stato fondamentale di un gas di  $N_e$  elettroni nella scatola data. Esso sara' un determinante di Slater di onde piane dove i punti  $\vec{k}$  sono scelti con metodo, a partire dai  $\vec{k}$  piu' piccoli ( corrispondenti alle energie piu' basse ), e ci si ferma solo quando si e' raggiunto il numero  $N_e/2$ . Il fattore 1/2 nasce dalla possibilita', per ogni  $\vec{k}$ , di alloggiare due elettroni di spin opposto. Poiche' lo spettro  $\epsilon_k$  dipende solo dal modulo  $k$ , ed esso e' l'unico criterio guida per occupare gli stati  $\vec{k}$  con elettroni, il riempimento sara' sfericamente uniforme nello spazio  $\vec{k}$ . Il  $|\vec{k}_{max}| \equiv k_F$  che si ottiene al termine dell'operazione, sara'dato dalla condizione:

$$N_e = 2 \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{\mathcal{V}}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3} , \quad (21)$$

Allora, per un materiale di densita'  $n_e = N_e/\mathcal{V}$ , il  $k_F$ , raggio della sfera di Fermi e' :  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ . Le onde piane nella sfera di Fermi sono tutte "riempite " da elettroni del metallo.

L'energia totale (cinetica) sara' :

$$E_K = 2 \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk = \frac{\mathcal{V}}{\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k_F^5}{5} = \frac{3}{5} N_e \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{3}{5} N_e \epsilon_F , \quad (22)$$

dove abbiamo definito l'energia di Fermi:  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \epsilon_F$ . In modo analogo si definisce una temperatura di Fermi  $k_B T_F = \epsilon_F$ . Scopriremo che e' la temperatura al disotto della quale il gas di Fermi degenera, cioe' non e' piu'

descrivibile come classico (tuttavia, tutte le considerazioni svolte finora sono, idealmente, a  $T = 0$ ).

Una densita' tipica metallica e'  $n_e = 10^{22}/cm^3$ , che da' dei  $k_F \sim \text{\AA}$ ,  $\epsilon_F \sim 1 \div 10 \text{ eV}$ , e  $T_F \sim 10^4 \div 10^5 \text{ }^\circ K$ . La densita' di massa e' ( $m_e = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ gr}$ )  $\rho \sim 10^{-5} \text{ gr}/cm^3$ .

Questa densita' va confrontata con quella dell' $^3He$ , (fermione perche' lo spin nucleare e' semiintero ):  $\rho \sim 0.082 \text{ gr}/cm^3$ , cui corrisponde una temperatura di Fermi  $T_F \approx 3.04^\circ K$ .

E confrontata ancora con quella delle stelle di neutroni,  $\rho \sim 10^{15} \text{ gr}/cm^3$  cui corrisponde una temperatura di Fermi  $T_F \sim 10^{12} K$  ( le stelle di neutroni hanno una temperatura effettiva di ca.  $10^7 K$ ).

La pressione associata a questa energia di punto zero quantistica  $E_K$  e'

$$P = - \left( \frac{\partial E_K}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N_e} = \frac{2}{5} \epsilon_F \frac{N_e}{\mathcal{V}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P} \mathbf{V} = \frac{2}{3} \mathbf{E} \quad (23)$$

L'ultima relazione vale per i gas non interagenti a qualunque temperatura.

Abbiamo studiato lo stato fondamentale che e' descritto, nel modello di Sommerfeld, dalla sfera di Fermi. I primi stati eccitati si costruiscono a partire dalla sfera di Fermi, creando qualche buco per  $k < k_F$  e alloggiando quegli elettroni fuori della sfera, a  $k > k_F$ . Se la banda non e' piena, cio' puo' essere fatto in moltissimi modi, pagando un'energia molto piccola. Il materiale e' un metallo. Ma se la banda e' completamente piena, occorre alloggiare gli elettroni espunti nella banda superiore, in genere separata con una gap da quella inferiore. Se questo e' il caso non ci sono stati eccitati di bassa energia e il materiale e' un isolante (*isolante di banda*).

Questa relazione con le proprieta' di trasporto (metallo/isolante) nasce dalla considerazione semplice che, perche' vi sia una corrente nel materiale, l'impulso totale dello stato deve essere  $\vec{P} \neq 0$ . Lo stato fondamentale ha  $\vec{P} = 0$  ( per ogni  $\vec{k}$  occupato e' anche occupato il  $-\vec{k}$ , degenere in energia con il primo ). Quindi, per passare da  $\vec{P} = 0$  a  $\vec{P} \neq 0$ , occorre spostare qualche elettrone fuori dalla sfera di Fermi. Quest'operazione la fa il campo elettrico applicato. Ma quando non vi sono stati eccitati di bassa energia essa non e' possibile ed il materiale non conduce corrente ( isolante ).

## 1.4 energie di coesione

Il modello di Sommerfeld si applica bene ai metalli monovalenti alcalini.  $Li, Na, K, Rb, Cs$  hanno shell chiuse piu' un unico elettrone  $s$ .  $N$  atomi nel reticolo danno luogo a  $2N$  stati disponibili, in cui alloggiare gli  $N_e = N$  elettroni. Quindi la banda che ne risulta e' mezza piena. La superficie di Fermi e' abbastanza assimilabile ad una sfera e il materiale, per avere molti stati eccitati di bassa energia, e' un buon metallo. Vedremo che queste considerazioni non si applicano, ad es. , ad un ottimo metallo come il rame :  $Cu : [Ar]3d^{10}4s^1$  ( e gli altri metalli nobili  $Ag : [Kr]5s^14d^{10}$  e  $Au : [Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$  ) che sembrano avere la stessa struttura elettronica del potassio :  $K : [Ar]4s^1$ , per la presenza degli orbitali  $d$ . In questi casi l'interazione  $e - e$  diventa cruciale.

Nonostante gli elettroni di banda  $s$  siano assolutamente delocalizzati, e' possibile definire in modo surrettizio una sfera occupata in media da ciascuno, di raggio  $r_s$ :

$$\frac{1}{n_e} = \frac{4\pi r_s^3}{3} \quad (24)$$

$r_s$  copre l'intervallo  $1.8 \div 5a_B$  nei metalli semplici. L'energia di punto zero  $E_K$  gioca come un contributo repulsivo all'energia totale. Il gas di elettroni pero' va neutralizzato con un fondo di carica positiva della stessa densita'  $n_e$  (modello *jellium*). E' possibile calcolare in modo semplice l'interazione attrattiva tra gli elettroni ed il fondo, considerando una singola sfera con una carica positiva  $e$  posta in  $r = 0$  e carica elettronica distribuita. La carica contenuta a distanza  $r$  dal centro e':

$$q(r) = e - 4\pi en_e \int_0^r r^2 dr = e - 4\pi n_e \frac{r^3}{3} \equiv e - e \frac{r^3}{r_s^3} . \quad (25)$$

L'energia potenziale attrattiva tra la densita' di carica elettronica  $-en_e$  e la carica nucleare schermata  $q(r)$  ( questa stima contiene anche un po' di autointerazione tra gli elettroni, nel mentre schermano i nuclei) e':

$$\frac{U}{N_e} = -4\pi e \int_0^{r_s} r^2 dr \frac{q(r) n_e}{r} = -\frac{9}{10} \frac{e^2}{r_s} . \quad (26)$$

L'energia totale e':

$$\frac{U^{tot}}{N_e} = \frac{e^2}{r_s} \left( -\frac{9}{10} + \frac{3}{10} \left( \frac{9}{4} \pi \right)^{2/3} \frac{a_B}{r_s} \right) \quad (27)$$



dove il secondo addendo e' l'energia  $E_K/\overline{N_e}$  dell'eq.(22) riespressa in termini di  $r_s$ . Per  $r_s/a_B \sim 4$  risulta un'energia di coesione  $\sim -4.2$  eV che e' nella media di questi metalli.

Ci si puo' anche domandare che densita' sceglierebbe per se' questo modello, se avesse la liberta' di farlo. Per scoprirlo si mantiene  $r_s$  come variabile e si minimizza  $U^{tot}/N_e$  rispetto ad essa. Il minimo che si trova e' a  $r_s \sim 1.3 \text{ \AA}$ , non lontano dalla media dei valori.

La compressibilita' e' definita come:

$$\kappa = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} = -n_e \frac{\partial 1/n_e}{\partial P} = \frac{1}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial P} \quad (28)$$

Per variazioni di volume l'energia  $U^{tot}$  varia come  $dU^{tot} = -Pd\mathcal{V}$ .

$$\begin{aligned} \text{Con } u = U^{tot}/\mathcal{V}, \quad P = -\frac{\partial u \mathcal{V}}{\partial \mathcal{V}} = -u - \mathcal{V} \frac{\partial u}{\partial \mathcal{V}} = -u - \frac{1}{n_e} \frac{\partial u}{\partial 1/n_e} \\ = -u + n_e \frac{\partial u}{\partial n_e} \end{aligned} \quad (29)$$

Allora:

$$\frac{\partial P}{\partial n_e} = n_e \frac{\partial^2 u}{\partial n_e^2} \quad (30)$$

e, sostituendo:

$$\kappa = \frac{1}{n_e^2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial n_e^2} \right)^{-1} \quad (31)$$

Il pezzo di  $U^{tot}$  derivante dall'energia cinetica e' dominante perche' cresce in modulo come  $1/r^2$ . Tenendo solo quello, il risultato del conto e' ( cfr eq.(23))

$$\kappa = \frac{3}{2} \frac{1}{n_e \epsilon_F} \quad (32)$$

E' interessante che le proprieta' meccaniche dipendano direttamente da  $\epsilon_F$ .

## 1.5 i metalli alcalino terrosi

Nella terza riga della tavola periodica, sotto il  $Be : [He]2s^2$ , e accanto al  $Na$  c'e' il magnesio  $Mg : [He]2s^2 2p^6 3s^2$ . Ci potremmo aspettare, a prima vista,

che  $Mg$  sia un isolante perche' ha le bande completamente piene. Invece e' un buon metallo. Il motivo e' che la banda  $3p$  si sovrappone a quella  $3s$ , quando, riducendo la distanza tra gli atomi esse si aprono a ventaglio. Quindi sotto  $\epsilon_F$ , come sopra, ci sono sia stati  $3s$  che stati  $3p$  e molte eccitazioni di bassa energia.

## 1.6 I metalli di transizione, terre rare e actinidi

Le proprieta' dei metalli di transizione derivano dal parziale riempimento delle bande  $d$  o  $f$ . Trattasi delle serie

|                   |      |               |              |
|-------------------|------|---------------|--------------|
|                   | $3d$ | <i>dal Ti</i> | <i>al Cu</i> |
|                   | $4d$ | <i>dal Zr</i> | <i>al Ag</i> |
| <i>terre rare</i> | $4f$ | <i>dal Ce</i> | <i>al Yb</i> |
| <i>actinidi</i>   | $5f$ | <i>dal Th</i> | <i>al Lw</i> |

Queste bande  $3d$  o  $4f$  sono abbastanza strette perche' il volume della cella unitaria e' relativamente grande e gli orbitali molecolari si sovrappongono poco. Gli elementi di matrice dell'energia cinetica

$$t_{RR'} = \int d^3r \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\vec{r} - \vec{R}') \sim \text{pochi eV} . \quad (33)$$

La rappresentazione di *tight binding* e' un buon punto di partenza, ma non e' una buona approssimazione: Nei  $3d$  e  $4f$  la correlazione elettronica e' molto forte.

Abbiamo gia' citato il caso del  $Cu$ : gli orbitali  $3d$  sono ortogonali a tutti gli orbitali con  $n = 1, 2$  che non possono avere dipendenza angolare di tipo  $d$ . Allora i  $3d$  sono piu' vicini al nucleo beneficiando di una attrazione maggiore, che non gli stati  $s$  e  $p$  di energia paragonabile. gli orbitali  $4s$  hanno anche energia piu' bassa dei  $3d$  ma si estendono molto piu' esternamente e la loro banda e' amplissima tra sotto e sopra  $\epsilon_F$ . Il volume della cella unitaria e' grande e gli orbitali  $d$  sono molto localizzati e danno luogo a bande molto strette. Pur tuttavia sono itineranti. Lo si capisce dal fatto che il volume della cella lungo la serie ha una forma a parabola concava. E' minimo al centro della serie  $d$ . Infatti, come abbiamo trovato nel benzene, gli orbitali  $d$  costituenti le bande ad energia piu' bassa sono bonding, quelli ad energia piu' alta antibonding. Allora l'energia di coesione e' massima per una shell mezza piena.

L'interazione  $e - e$ ,  $U$ , e' abbastanza schermata dagli elettroni  $4s$ , di pochi  $eV$ , confrontabile con  $t_{RR'}$ . Puo' invece essere importante sugli orbitali  $3d$ , cosa che induce al magnetismo sotto  $T_c$  e, spesso, a momenti magnetici fluttuanti nella fase paramagnetica (effetto Kondo).

Analogamente nei Lantanidi gli orbitali  $4f$  sono molto localizzati vicino al nucleo ( quindi non sono itineranti ) mentre altre bande ( $s-p-d$ ) elettroniche tagliano  $\epsilon_F$ . Quindi sono dei metalli. Lo schermaggio dell'interazione  $e - e$  e' di nuovo notevole eccetto che sull' orbitale  $f$  dove  $U$  e' forte. Quindi due bande strette  $4f$  si formano, una molto sotto  $\epsilon_F$  ( con occupazione singola dell'orbitale  $f$ ), l'altra, vuota, molto sopra  $\epsilon_F$  con ipotetica doppia occupazione dell'orbitale  $f$ . Questa caratteristica genera un particolare tipo di compensazione del momento magnetico (effetto Kondo).

Lo schermaggio e' minore nei metalli di transizione  $4d$  e negli actinidi ( $5f$ ) questo perche' questi orbitali non possono essere troppo vicini ai nuclei dal momento che altri orbitali  $d(f)$  sono gia' presenti.

I primi actinidi hanno elettroni  $f$  itineranti, gli ultimi localizzati.

## 1.7 Gli ossidi dei metalli di transizione

Negli ossidi gli orbitali  $d$  del metallo  $M$  hanno poca sovrapposizione diretta tra di loro, ma sono itineranti grazie a ibridizzazione con gli orbitali  $2p$  dell'  $O$ . Tipiche le pervoskiti, cubiche con il  $M$  in una gabbia ottaedrica di sei atomi di ossigeno oppure tetraedrica. Il processo di trasferimento di carica tra due atomi vicini e':  $3d^n 4s + 3d^n 4s \rightarrow 3d^{n-1} 4s^2 + 3d^{n+1} 4s^0$ . In questo processo la scala di energia importante e' l'energia di trasferimento  $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$ .

A causa del campo cristallino della gabbia di  $O$ , i cinque orbitali  $d$  che davano le bande strette nel rame, formano  $t_{2g}$  (3 volte degenerare) e  $e_g$  ( 2 volte degenerare ). I  $t_{2g}$  originano dai  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ . Non puntano verso i legami leganti dell'  $O$  e quindi per loro  $U$  sarebbe meno importante. Gli  $e_g$  originano da  $d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$ , puntano verso i leganti e quindi  $U$  sarebbe piu' rilevante per loro.

La gabbia tetraedrica prevede, in energia,  $e_g$  sotto il  $t_{2g}$ .

La gabbia ottaedrica rovescia l'ordine. In particolare, in questo caso, distinguiamo:

- a) *primi ossidi ( con Ti, V, Cr )*

$t_{2g}$  parzialmente riempiti,  $e_g$  vuoti: gli orbitali  $d$  sono molto più alti in energia dei  $2p$  dell' $O$  che costituiscono i leganti.  $\Delta \gg t_{pd}$  e il trasferimento di carica richiede di diagonalizzare:

$$\det \begin{vmatrix} \epsilon_d - \lambda & t_{pd} \\ t_{pd} & \epsilon_p - \lambda \end{vmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_d + 2t_{pd}^2/\Delta & 0 \\ 0 & \epsilon_p - 2t_{pd}^2/\Delta \end{pmatrix}$$

La larghezza di banda risultante al di sotto di  $\epsilon_F$  è  $\sim 4t_{pd}^2/\Delta$ , ovvero piccola, con  $U_{dd} < \Delta$ .

b) *ultimi ossidi (con Ni, Cu)*

i  $t_{2g}$  sono tutti riempiti, ed  $\epsilon_F$  si trova in  $e_g$ : poiché  $Z$  è maggiore gli orbitali  $d$  sono un po' più bassi in energia e  $\Delta < U_{dd}$ . Quest'ultima controlla il costo in energia per l'aggiunta di un elettrone. La larghezza di banda  $\sim 4t_{pd}^2/U_{dd}$  (vedi il modello di Hubbard a due siti per la molecola di  $H_2$ ).

Si hanno così due diverse possibilità per una transizione metallo/ isolante (M/I):

- a) Isolante di "charge transfer": vi è una banda di  $O$  sotto  $\epsilon_F$ , una di carattere soprattutto  $d$ , parecchio sopra.
- b) Isolante propriamente di Mott: vi è una banda inferiore di carattere soprattutto  $d$  ( *lower Hubbard band* ) e una banda ancora  $d$  superiore ( *upper Hubbard band* ), parecchio sopra  $\epsilon_F$ .

## 2 I semiconduttori

Nei metalli la conducibilità decresce con la temperatura. Dicesi semiconduttore un materiale la cui conducibilità cresce vistosamente al crescere della temperatura.

Dodici elementi appartengono al gruppo dei semiconduttori:  $B, C; Si, P, S; Ge, As, Se; Sn, Sb, Te, I$ . I semiconduttori atomici più importanti sono al presente  $Si$  e  $Ge$  (gruppo  $IV$ ). Poi i composti intermetallici  $A^{III}B^V$ , poi gli  $A^{IV}B^{IV}$  come  $SiC, SiGe$ . Inoltre gli  $A^{II}B^{VI}$  come  $CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, etc$ .

Diodi a semiconduttore rettificano correnti da  $mA$  a  $kA$  a bassa o altissima frequenza e voltaggi da  $mV$  a  $kV$ . I transistor amplificano e generano segnali in  $ac$ . Si usano come rivelatori di particelle e radiazione, convertitori di energia termica e luminosa in elettrica, convertitori di energia elettrica in radiazione laser, etc.

## 2.1 Silicio e Germanio

Il Silicio ed il Germanio ( gruppo IV ) hanno la struttura tetraedrica del diamante, propria del Carbonio. Il Carbonio  $C : 1s^2 2s^2 2p^2$  fa pensare a proprieta' metalliche perche' ha la banda  $2p$  incompleta. Invece e' uno dei migliori isolanti. Il motivo e' stato discusso descrivendo i quattro legami ibridi molecolari  $2s - 2p$  del Carbonio. Essi creano dei legami covalenti fortemente direzionali caratteristici della struttura diamante. Il silicio  $Si : [Ne] 3s^2 3p^2$  e' simile. Nel silicio cristallino, i 3 orbitali  $p$ , danno luogo a tre bande non degeneri ma parzialmente sovrappoentesi, per cui da esse originano sia le tre bande di valenza che le tre di conduzione. Ci sono 6 minimi assoluti equivalenti della banda di conduzione nella direzione  $[100]$ , mentre i massimi della banda di valenza sono a  $k = 0$ , quasi degeneri. E' quindi a gap  $\Delta = 1.08 eV$  indiretta.

La banda di conduzione del Germanio:  $Ge : [Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^2$  consiste di tre bande sovrappoentesi. Di minimi ce ne sono otto a  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \pi/a$ , ma poiche' si tratta di bordo zona di Brillouin, contano per meta'. La struttura della banda di valenza e' molto simile a quella del silicio. La gap e' indiretta, da  $k = 0$ , pari a  $0.66 eV$ .

## 2.2 Semiconduttori $A^{III}B^V$

Detti intermetallici, i piu' noti  $A^{III}B^V$  sono  $GaAs$ ,  $InSb$ ,  $GaP$  e  $GaSb$ . Il reticolo ha la struttura della zincoblenda: i siti reticolari sono gli stessi del diamante del gruppo  $IV$ , ma nella zincoblenda il tipo  $A$  e  $B$  degli atomi si alterna. Invece, nel diamante sono lo stesso atomo. Per questo il reticolo non ha centro di inversione  $U(\vec{r}) \neq U(-\vec{r})$ . Delle tre bande di valenza del gruppo  $IV$ , una, come  $Si, Ge$  e' abbassata dallo spin-orbita. Le altre due non hanno il massimo a  $k = 0$  ma due massimi disgiunti fuori da  $k = 0$  per l'assenza del centro di inversione. Le superfici ad energia costante sono delle sfere nello spazio  $k$ .