



centroappunti.it

CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2533A

ANNO: 2022

A P P U N T I

STUDENTE: Petitto Gabriele

MATERIA: Fisica dello stato solido - Prof. Di Fabrizio

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

Fisica dello stato solido (Prof. Di Fabrizio)

Gabriele Petitto

a.a. 2021/2022

4.5.1	Spiegazione della dilatazione termica tramite il potenziale di Lennard-Jones	51
4.6	Cristalli molecolari	51
4.7	Cristalli covalenti	52
4.8	Cristalli ionici	53
4.8.1	Energia di un cristallo ionico e costante di Madelung	53
4.8.2	Energia di coesione	55
4.9	Raggio atomico e raggio ionico	56
5	Gas di elettroni liberi	58
5.1	Modello di Drude	58
5.2	Incongruenze nel modello di Drude	60
5.2.1	Legge di Wiedemann-Franz	60
5.2.2	Effetto Hall	61
5.3	Modello di Sommerfeld	63
5.4	Livelli energetici in una buca di potenziale rettangolare	64
5.4.1	Densità degli stati in una buca di potenziale rettangolare	65
5.5	Gas di Fermi	65
5.5.1	Statistica di Fermi-Dirac	67
5.5.2	Energia totale, calore specifico elettronico e legge di Wiedemann-Franz di un gas di Fermi	69
5.5.3	Conducibilità elettrica di Sommerfeld	70
5.6	Pacchetti d'onda	72
5.6.1	Velocità di gruppo di un pacchetto d'onda	73
5.6.2	Delocalizzazione temporale di un pacchetto d'onda	73
6	Teoria delle bande	75
6.1	Bande energetiche e gap di banda	75
6.2	Problema di Schrödinger in un solido	78
6.3	Teorema di Bloch	81
6.3.1	Proprietà della simmetria traslazionale e delle funzioni d'onda di Bloch	82
6.3.2	Prima zona di Brillouin	83
6.4	Modello di Kronig-Penney	84
6.4.1	Modello di Kronig-Penney complesso	85
6.5	Modello a elettroni quasi liberi	87
6.5.1	Curvatura delle bande e masse efficaci	89
6.6	Metodo Tight Binding	90
6.6.1	Metodo Tight Binding per un reticolo monodimensionale	94
6.6.2	Metodo Tight Binding per un reticolo tridimensionale	96
6.6.3	Metodo Tight Binding per un reticolo monodimensionale biatomico	97
6.6.4	Accoppiamento spin-orbita	98
6.7	Metodo dello pseudopotenziale	100
6.7.1	Limiti del metodo Tight Binding e metodo OPW	101
6.7.2	Problema di Schrödinger nel metodo dello pseudopotenziale	102

N.B.: I seguenti appunti sono solo sulla parte del prof. Di Fabrizio e sono suddivisi in due parti: nella prima parte è presentata e discussa in modo dettagliato la teoria, la seconda parte è composta dalle dimostrazioni delle equazioni, dei teoremi e di alcune asserzioni presenti nella prima parte (le equazioni alle quali è associata una dimostrazione sono quelle identificate dal numero vicino). Se l'esame è rimasto come nell'anno in cui sono stati presi gli appunti consiglio di dare una letta generale alle dimostrazioni senza impararle nel dettaglio visto che non sono quasi mai chieste (e all'esame difficilmente si avrà il tempo di scriverle). Spero che questi appunti servano a fare un po' di chiarezza sul programma, perdonate eventuali (e sicuramente presenti) errori, buona lettura!

- monocristallini, caratterizzati da un'unica struttura regolare di particelle che si estende su scala macroscopica;
- policristallini, caratterizzati da un aggregato di strutture regolari che prendono il nome di grani (o domini) e sono delimitati dai confini di grano. La dimensione dei grani tipicamente varia tra 1 nm e 2 cm (cristalli con grani più piccoli di 10 nm sono detti nanocristalli);

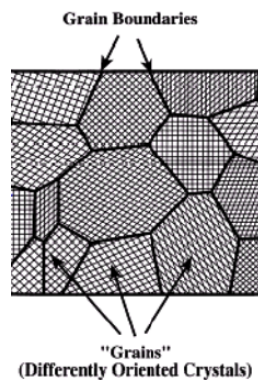


Figura 1.1

- amorfi (come polimeri, vetri, ceramiche), sono caratterizzati da regioni d'ordine che variano nel microscopico (ordine a corto raggio). Possono essere ottenuti raffreddando velocemente materiali fusi;

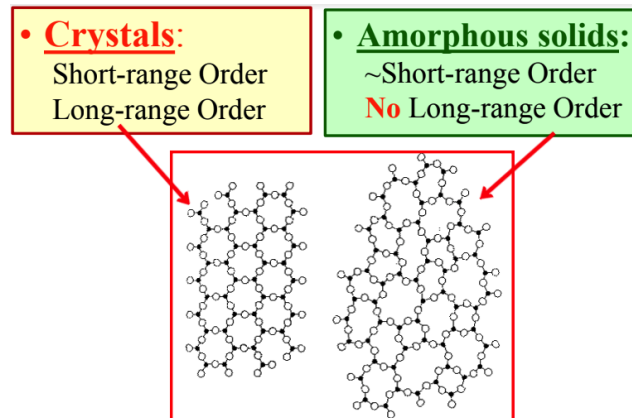


Figura 1.2

La branca che studia la geometria dei cristalli e la proprietà fisiche e chimiche che derivano da essi è la cristallografia.

fissato un punto reticolare di coordinata \vec{r} , ogni altro punto del reticolo ha coordinata scrivibile come:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}$$

Dato un reticolo cristallino generato dai vettori:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

si definisce cella unitaria un volume che traslato attraverso i vettori generatori ricostruisce l'intero reticolo. Una cella unitaria può essere:

- primitiva, se è caratterizzata dal più piccolo volume possibile e contiene in totale un solo punto reticolare;
- non-primitiva (o convenzionale), caratterizzata da un volume che è multiplo di quello della cella primitiva e contiene in totale più di un punto reticolare;

Si noti che la scelta della cella primitiva non è univoca, porzioni diverse dello stesso reticolo possono soddisfare la definizione di cella primitiva.

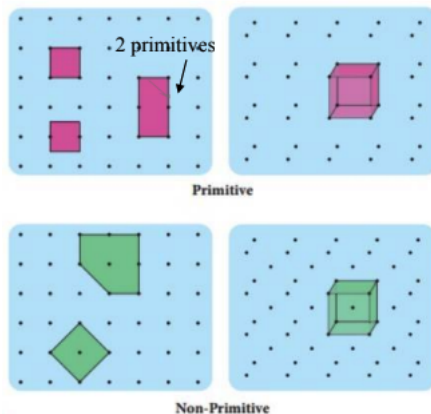


Figura 1.4

N.B.: Sulle slides le definizioni di cella unitaria e primitiva sono contraddittorie e spesso confuse tra loro.

Un metodo meccanico e rapido per costruire una cella primitiva di un reticolo cristallino è il metodo Wigner-Seitz e la cella che si costruisce è omonima. Consiste nell'individuare un punto reticolare, congiungerlo con dei segmenti ai suoi primi vicini, quindi immaginare i piani perpendicolari ai segmenti e passanti per i loro punto medio. Il volume individuato dalla loro intersezione è la cella primitiva di Wigner-Seitz.

Nello spazio bidimensionale si possono definire 5 reticoli di Bravais, in base a come variano le distanze tra i punti reticolari nel piano x-y e agli angoli che questi formano tra loro. Essi sono: obliquo, rettangolare, rettangolare centrato, esagonale e quadrato. I sistemi cristallini nello spazio bidimensionale sono 4, in quanto il rettangolare ed il rettangolare centrato appartengono allo stesso sistema cristallino:

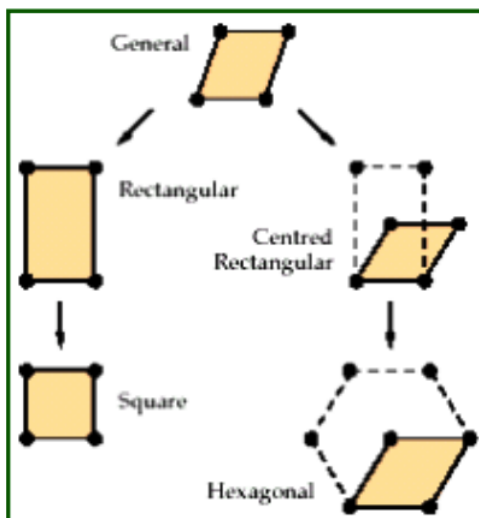


Figura 1.8

Nello spazio tridimensionale si possono definire 14 reticoli di Bravais, in base a come variano le distanze tra i punti reticolari nello spazio x-y-z e agli angoli che questi formano tra loro. I sistemi cristallini nello spazio tridimensionale sono 7: cubico, tetragonale, ortorombico, monoclino, triclino, esagonale, romboedrico (o trigonale). La centratura del reticolo può essere:

- primitiva (P): nessun punto oltre ai vertici della cella;
- a corpo centrato (I): un punto al centro della cella;
- a facce centrate (F): un punto al centro di ogni faccia;
- con una faccia centrata (A, B o C): un punto al centro delle due facce in una sola direzione;

- numero di atomi per cella unitaria, per una cella primitiva questo numero è sempre uno;

Nella seguente Tabella sono riportati alcuni valori di numero di coordinazione, APF, e atomi per cella per le più comuni celle convenzionali:

Tabella 1.1

Cella convenzionale	Numero di coordinazione	Fattore di impacchettamento (APF)	Atomi per cella
Cubico P (sc)	6	0.52	1
Cubico I (bcc)	8	0.68	2
Cubico F (fcc)	12	0.74	4
Esagonale compatto (HCP)	12	0.74	2

N.B.: Il reticolo esagonale compatto (HCP) non è un reticolo di Bravais, ma può essere visto come composto da due reticoli di Bravais esagonali!

Piani cristallini e indici di Miller Dato un reticolo cristallino è possibile individuare più set di piani paralleli ed equidistanti contenenti tutti i punti reticolari. Tali piani sono detti piani cristallini (o piani reticolari). Ogni set è individuato da dei parametri detti indici di Miller che ne identificano l'orientazione e possono essere visti come le componenti dei vettori perpendicolari ai piani. Per ricavare gli indici di Miller è sufficiente:

1. determinare le intercette di un piano del set con gli assi cristallografici;
2. ricavare il reciproco delle intercette;
3. se i reciproci delle intercette sono frazioni, moltiplicarle per il minimo comun denominatore;

Esempio:

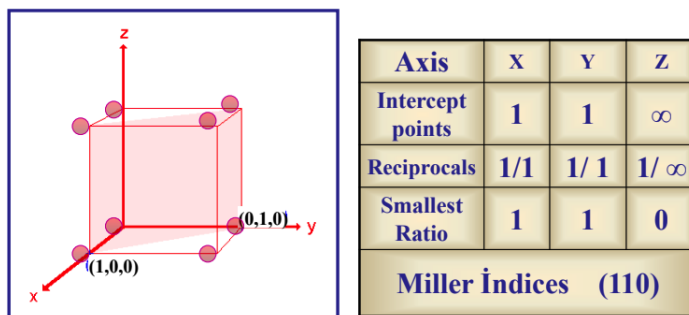


Figura 1.11

Altri cristalli caratterizzati da questa struttura sono CsBr e CsI. La costante reticolare è dell'ordine di 4 Å.

Struttura a diamante La struttura a diamante è un tipo di struttura cristallina composta da atomi dello stesso tipo organizzati in un reticolo che può essere visto come due reticoli cubici F (a facce centrate) traslati l'uno rispetto all'altro di un vettore $a/4(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$ (quindi non è un reticolo di Bravais). Ogni ione ha quindi 4 atomi del tipo opposto come primi vicini.

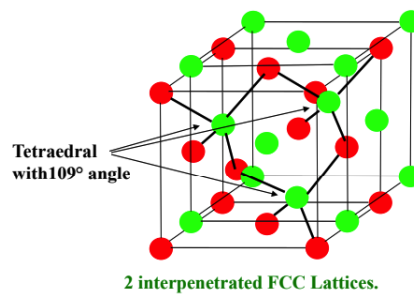


Figura 1.14

Cristalli caratterizzati da questa struttura sono C, Si, Ge e Sn.

Zincoblenda (ZnS) La zincoblenda è una struttura cristallina composta da un ugual numero di atomi di zinco e sodio organizzati in un struttura simil diamante, dove gli atomi di Zn e S sono posti sui due reticoli cubici F (a facce centrate) traslati l'uno rispetto all'altro di un vettore $a/4(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$ (quindi non è un reticolo di Bravais). Ogni ione ha quindi 4 atomi del tipo opposto come primi vicini.

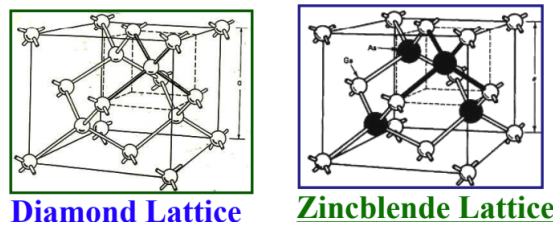


Figura 1.15

Cristalli caratterizzati da questa struttura sono AgI, GaAs, GaSb, InAs.

Wurzite La Wurzite è una struttura cristallina simile alla zincoblenda composta da un reticolo esagonale compatto (HCP) e una base costituita da due atomi traslati uno rispetto all'altro di un vettore $a(\vec{x}/3 + \vec{y}/3 + \vec{z}/2)$ (quindi non

Capitolo 2

Diffrazioni d'onda e reticoli reciproci

Nel Capitolo 1 abbiamo scoperto che i cristalli sono strutture periodiche composte da celle unitarie ripetute regolarmente nello spazio. Importanti informazioni strutturali del cristallo possono essere ottenute analizzando i pattern di diffrazione che questo crea interagendo con onde di lunghezza d'onda opportuna. In questo Capitolo ci occuperemo di studiare analisi di questo tipo.

2.1 Diffrazione di onde da parte dei cristalli

I risultati della diffrazione di un'onda che interagisce con un cristallo dipendono principalmente dalla struttura cristallina e dalla lunghezza d'onda dell'onda incidente. Comunemente le onde che si usano per analisi di diffrazione sono raggi-X, onde di neutroni o di elettroni. In ogni modo, a prescindere dalla tipologia impiegata, i principi generali che andremo a studiare valgono sempre.

Come già accennato prima, affinché un'onda possa essere utile all'analisi strutturale del cristallo la sua lunghezza d'onda deve essere confrontabile o minore della costante reticolare del cristallo (che ricordiamo essere dell'ordine delle unità di Å). Onde nel range del visibile (cioè con $\lambda \sim 5000\text{Å}$) non sono adatte perché darebbero luogo ad una normale rifrazione. Ricordando la relazione di De Broglie che lega una particella massiva di quantità di moto p alla sua lunghezza d'onda quantistica λ ($p = (h/\lambda)$), conosciamo le relazioni che legano le energie di particelle (rispettivamente non massive e massive) alla loro lunghezza d'onda:

$$E_{fot} = hc/\lambda$$

$$E_{el/neut} = h^2/(2m\lambda^2)$$

Possiamo quindi dire che è necessario mantenersi in range di energia pari a $E_{fot} \sim 1000eV$, $E_{neut} \sim 0.01eV$, $E_{el} \sim 100eV$ se si lavora con cristalli con

dove:

- θ (theta) è l'angolo che il fascio uscente forma col piano cristallino;
- λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione;
- d è la distanza tra due piani adiacenti;
- n è un intero positivo ed è detto ordine di diffrazione;

La formula si spiega in maniera analitica considerando una differenza di cammino ottico pari a $2d \sin(\theta)$.

Si noti che la condizione $\sin \theta \leq 1$ implica che l'interferenza costruttiva può avere luogo solo per lunghezze d'onda che rispettano la condizione $n\lambda \leq 2d$, per questo la luce visibile non può essere usata per analisi di questo tipo. L'analisi dello spaziamento tra i piani cristallini si basa proprio sull'equazione di Bragg: l'onda elettromagnetica (scelta con una λ opportuna) viene fatta incidere sulla superficie di un cristallo, l'angolo di incidenza viene fatto variare fin quando non si rileva un picco dovuto all'interferenza costruttiva, quindi si calcola lo spaziamento. L'intensità dell'onda elettromagnetica riflessa sarà data da:

$$I_{tot} = k^2(I_{plane})^2$$

dove k è il numero di piani paralleli che danno diffrazione alla Bragg e I_{plane} è l'intensità della porzione di onda scatterata dal singolo piano (ogni piano riflette una frazione variabile tra 10^{-3} e 10^{-5} dell'onda incidente).

Scattering coerente da singolo piano Esaminiamo un caso di diffrazione coerente diverso dalla diffrazione di Bragg, ovvero una diffrazione coerente data dai singoli piani. Ciò si verifica quando due fasci paralleli vengono scatterati da due punti reticolari adiacenti posti ad una distanza tale per cui i cammini ottici dei due fasci siano uguali.

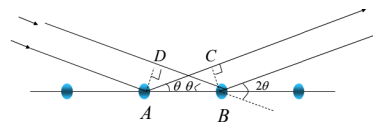


Figura 2.3

Supponendo di far incidere l'onda con un angolo per cui non è verificata la condizione di Bragg, l'intensità totale risultante dell'onda scatterata sarà data da:

$$I_{tot} = k(I_{plane})$$

dove k è il numero di piani paralleli che non danno diffrazione alla Bragg (ma danno tutti diffrazione coerente) e I_{plane} è l'intensità della porzione di onda scatterata dal singolo piano. Come si può notare l'intensità totale, a parità di numero di piani cristallini, è molto minore rispetto alla diffrazione di Bragg, per questo è la tecnica di analisi più comune.

2.2.1 Diffrazione di von Laue

Ora che abbiamo definito lo spazio dei vettori del reticolo reciproco ci chiediamo come questo concetto sia utile nell'analisi della diffrazione delle onde da parte di un cristallo. Per rispondere a questa domanda analizziamo dal punto di vista dell'elettromagnetismo lo scattering di un'onda elettromagnetica originata da una sorgente posta in \vec{R} ad opera di una porzione di cristallo caratterizzata da una densità elettronica $\rho(\vec{r})$.

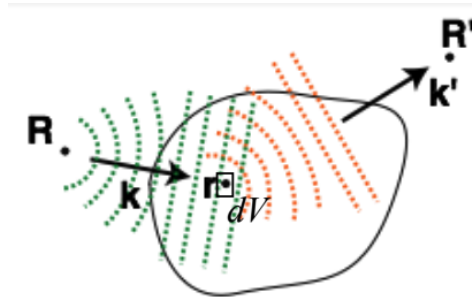


Figura 2.4

Calcolando con passaggi matematici rigorosi il campo elettrico $E(\vec{R}', t)$ dell'onda scatterata in un certo punto \vec{R}' è possibile derivare la proporzionalità tra l'intensità dell'onda scatterata e il modulo quadro di una certa funzione F chiamata ampiezza d'onda scatterata:

$$I(\Delta\vec{k}) \propto |F|^2 \quad (2.3)$$

dove $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ è il vettore differenza tra il vettore dell'onda scatterata \vec{k}' e il vettore dell'onda incidente \vec{k} , mentre l'ampiezza d'onda scatterata è definita come:

$$F = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i(\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})} dV \quad (2.4)$$

Questa quantità (l'ampiezza d'onda scatterata) è fondamentale perchè a partire da essa è possibile dimostrare che, siano $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$ lo spazio dei vettori del reticolo reciproco del cristallo e $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ il vettore differenza tra il vettore dell'onda scatterata \vec{k}' e il vettore dell'onda incidente \vec{k} , si ha:

$$\vec{G} = \Delta\vec{k} \quad (2.5)$$

ossia $\Delta\vec{k}$ è esso stesso un vettore del reticolo reciproco.

Adesso finalmente possiamo trovare la condizione equivalente alla condizione di Bragg nello spazio reciproco, questa v'è sotto il nome di condizione di von Laue (dal fisico e cristallografo tedesco Max Theodor Felix von Laue, vincitore del Nobel per i suoi studi sulla difrazione dei raggi X da parte dei cristalli). Per uno certo scattering elastico ($|\vec{k}'| = |\vec{k}|$), dove $\vec{G} = \Delta\vec{k}$, si osserva un'interferenza costruttiva se e solo se:

$$\vec{G}^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0 \quad (2.6)$$

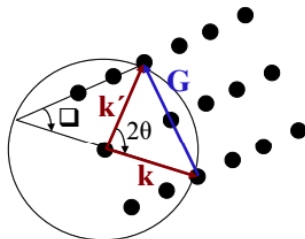


Figura 2.5

Si noti che il vettore \vec{G} è definito sullo spazio dei vettori \vec{k} e in quanto tale può essere interpretato come un vettore d'onda associato ad un'onda piana. Se per esempio costruiamo il reticolo reciproco di un reticolo diretto rettangolare di costanti reticolari a e b , otteniamo un reticolo rettangolare di costanti $\frac{2\pi}{a}$ e $\frac{2\pi}{b}$. Consideriamo una riflessione di von Laue caratterizzata da $\vec{G} = \frac{2\pi}{b}$ è facile visualizzarne l'onda associata (caratterizzata da una lunghezza d'onda che eguaglia lo spazio reticolare):

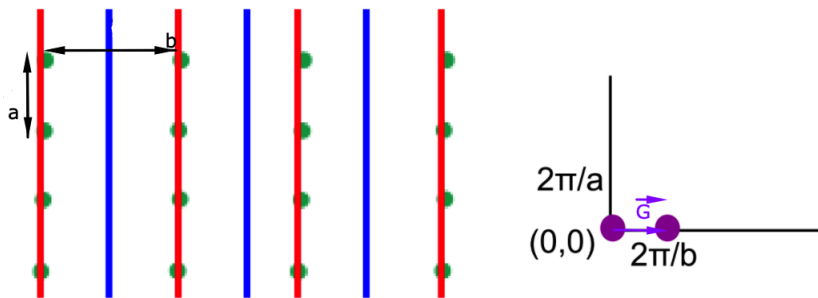


Figura 2.6

2.2.2 Prima zona di Brillouin

Ora che abbiamo esaminato l'importanza del reticolo reciproco possiamo passare a caratterizzarlo mediante una definizione fondamentale: si definisce la prima zona di Brillouin di un cristallo come la cella di Wigner-Seitz del suo reticolo reciproco. La prima zona di Brillouin può essere vista come la regione dello spazio dei vettori \vec{k} che, definisce, attraverso la sua superficie, tutti i vettori \vec{k} che possono dare interferenza costruttiva:

(quindi è anch'esso una proprietà atomica):

$$f_j = \int_{cella} \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)} dV \quad (2.11)$$

Ricapitolando: l'ampiezza d'onda scatterata F è caratteristica dell'intero cristallo, il fattore di struttura $S_{\vec{G}}$ della cella unitaria e il fattore di forma atomico del singolo atomo f_j .

2.3.1 Effetto del fattore di struttura e diffrazioni proibite

Abbiamo dunque introdotto una nuova quantità strettamente correlata alla struttura della cella unitaria del cristallo e alla sua base, ma a cosa è servita la definizione del fattore di struttura e come esso è legato alle regole di selezione che proibiscono una diffrazione costruttiva per determinate diffrazioni? Capiamolo analizzando alcune tra le più comuni celle unitarie. Prima però è importante ricordare un concetto già discusso, ossia che l'intensità dell'onda riflessa dal cristallo è proporzionale al modulo quadro dell'ampiezza d'onda scatterata e di conseguenza anche al modulo quadro del fattore di struttura:

$$I(\Delta\vec{k}) \propto |F|^2 \propto N^2 S_{\vec{G}}^2$$

Fattore di struttura del reticolo cubico I (a corpo centrato) con atomi uguali Un reticolo cubico a corpo centrato è composto da due atomi per cella unitaria posti in posizione $(0,0,0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$. Se gli atomi sono uguali lo sarà anche il fattore di forma atomico ($f_1 = f_2 = f$), per cui, partendo dall'Equazione 2.10, si ottiene:

$$S(v_1, v_2, v_3) = f[1 + e^{-i\pi(v_1+v_2+v_3)}]$$

Il valore di S è zero ogniqualvolta l'esponentiale ha valore -1, ossia ogni volta che il suo argomento è $-i\pi \times$ (intero dispari): abbiamo pertanto

$$S = 0 \quad \text{quando} \quad v_1 + v_2 + v_3 = \text{intero dispari}$$

$$S = 2f \quad \text{quando} \quad v_1 + v_2 + v_3 = \text{intero pari}$$

Ricordando che v_1, v_2, v_3 rappresentano gli indici di Miller dei piani che danno diffrazione costruttiva, si ha che lo spettro di diffrazione non contiene righe del tipo $(100), (300), (111)$ o (221) . Qual è l'interpretazione fisica del risultato secondo il quale la riflessione (100) scompare? Normalmente la riflessione (100) è presente quando le riflessioni dai piani che circondano la cella cubica differiscono in fase per 2π . Nel reticolo cubico I esiste un piano di atomi che interviene, indicato nella figura come secondo piano, il quale quanto a potere di scattering è pari agli altri piani. Essendo situato a metà della distanza tra di essi fornirà una riflessione ritardata in fase di π rispetto al primo piano e pertanto annullerà il contributo di quel piano. La cancellazione della riflessione (100) nel reticolo bcc si verifica perché i piani hanno identica composizione.

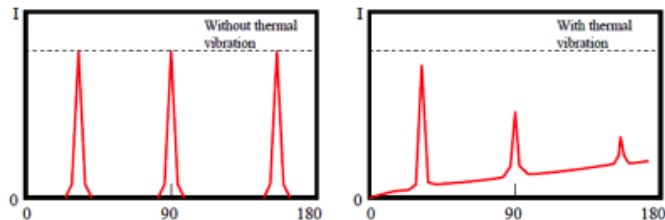


Figura 2.8

Un'altra prova di non idealità che si palesa nella misura sperimentale consiste nel manifestarsi di picchi di diffrazione proibiti per reticoli cubici sottoposti a distorsione delle celle unitarie (per impurezze, stress, trattamenti termici etc...).

2.4 Caso pratico di analisi di diffrazione

Prima di passare al prossimo Capitolo, usiamo un caso pratico per capire meglio come tutti i concetti presentati siano usati sperimentalmente nell'analisi delle strutture cristalline.

Si vuole studiare un reticolo cubico ed in particolare si vuole discriminare quale centratura abbia la sua cella unitaria (tra bcc e fcc). Si effettua un'analisi di diffrazione impiegando dei raggi X monocromati. L'apparato sperimentale adoperato è il seguente, per cui l'angolo di incidenza è fatto variare e attraverso un detector vengono rilevati i picchi di diffrazione alla Bragg:

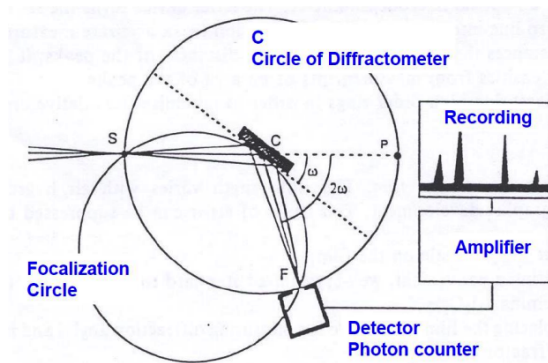


Figura 2.9

Esso rileva un pattern di diffrazione di questo tipo:

Tabella 2.3

Piani di diffrazione (h,k,l)	Diffrazioni permesse			$h^2 + k^2 + l^2$
	Cubico P (sc)	Cubico F (fcc)	Cubico I (bcc)	
(1,0,0)	Y	N	N	1
(1,1,0)	Y	N	Y	2
(1,1,1)	Y	Y	N	3
(2,0,0)	Y	Y	Y	4
(2,1,0)	Y	N	N	5
(2,1,1)	Y	N	Y	6
...	7
(2,2,0)	Y	Y	Y	8
(2,2,1)	Y	N	N	9
(3,1,0)	Y	N	Y	10

Questo è un esempio molto semplice per capire come si procede nel discriminare la centratura dei reticoli attraverso analisi di diffrazione alla Bragg.

La sorgente di raggi X più semplice: il tubo a vuoto L'apparato sperimentale usato da Röntgen per osservare i raggi X fu, come già detto, il tubo a vuoto. Esso consiste appunto in un tubo di vetro in cui è creato il vuoto; ai suoi estremi sono posti un filamento (generalmente di tungsteno) attraverso cui è fatta passare una corrente e una lastra metallica, l'anodo, spesso fatta di rame, cromo o oro.

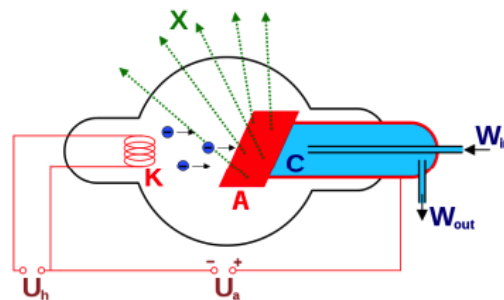


Figura 3.2

La corrente che circola nel filamento deve essere abbastanza elevata da permettere ad alcuni elettroni di abbandonare il metallo per effetto termico, tra i due estremi del tubo è applicata una opportuna differenza di potenziale tale da accelerare questi elettroni verso l'anodo conferendogli un'energia che può variare tra i 10keV e i 100 keV. Gli elettroni impattano con l'anodo (la sorgente di raggi X) e trasferiscono agli elettroni della superficie della lastra una energia sufficiente per emettere raggi X.

Analizziamo meglio questa emissione ...

3.2 Emissione di raggi X

Prima di analizzare il fenomeno di emissione da parte degli atomi che compongono la lastra metallica è bene ricordare che in un metallo, a differenza degli elettroni di conduzione, gli elettroni di "core", quelli più interni, assumono valori di energia discreti. Sono proprio loro i responsabili dell'emissione di raggi X: quando vengono colpiti dagli elettroni accelerati, si eccitano, compiendo un salto verso un'orbita a energia maggiore. Dopo un transitorio di tempo gli elettroni eccitati rilassano tornando nell'orbita originaria, la differenza di energia tra le orbite coincide con l'energia dei fotoni nello spettro dei raggi X. In particolare la frequenza di emissione è proporzionale al quadrato del numero atomico Z del materiale target (Legge di Moseley):

$$\nu \propto (Z - 1)^2$$

Dallo spettro di emissione si notano due picchi pronunciati, K_α e K_β , corrispondenti a due transizioni diverse, ed un rumore di fondo detto "bremsstrahlung"

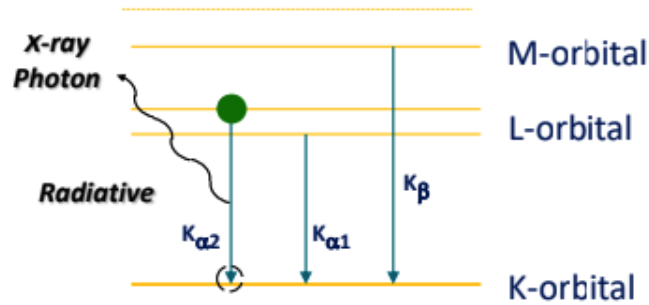


Figura 3.4

Ovviamente al crescere dell'intensità della transazione diminuisce la probabilità che questa si verifichi. A tal proposito si definisce un parametro, detto resa di fluorescenza (fluorescent yield, ω) che rappresenta la probabilità che una certa transizione di un elettrone da una shell più esterna ad una più interna si traduca in un rilascio di fotoni, in altre parole indica l'effettiva efficienza della generazione di raggi X. Essa cresce al crescere del numero atomico del materiale ed è massima per le serie K:

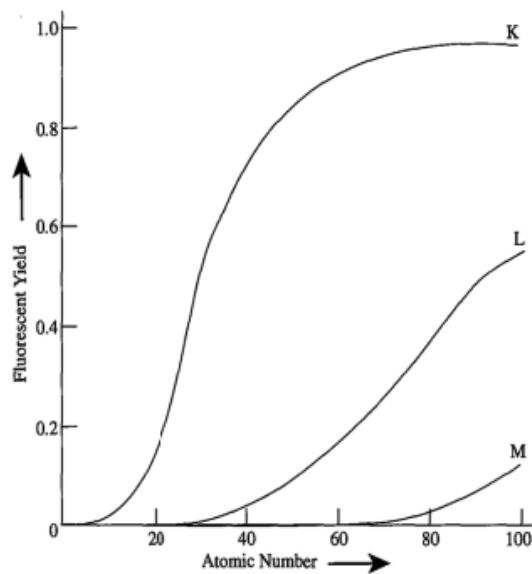


Figura 3.5

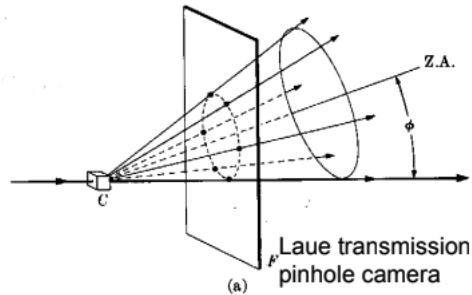


Figura 3.7

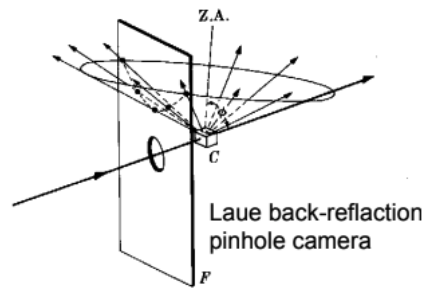


Figura 3.8

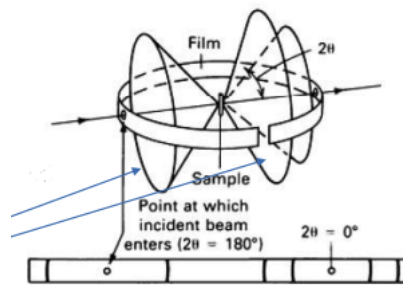


Figura 3.9

- Cristallo monocromatore: dato che le ampiezze delle righe di emissione delle sorgenti di raggi-X sono larghe centinaia di meV e poiché è fondamentale conoscere con estrema precisione l'energia della radiazione, viene usato un monocromatore che utilizza un cristallo di Bragg come sistema dispersivo per selezionare un'energia ben precisa. Può essere ricurvo per effettuare un'ulteriore operazione di collimazione del fascio;

- Contatori a scintillazione: usano come mezzo trasduttore lo ioduro di sodio. Il fascio di raggi-X colpisce un cristallo di ioduro di sodio drogato con degli ioni tallio il quale, a seguito dell'interazione vengono generati dei raggi UV (altamente energetici). Questi posseggono un'energia tale che, impattando su un fotocatodo, permettono il rilascio di elettroni i quali vengono accelerati verso degli anodi ricurvi detti dinodi permettendo il rilascio di nuovi elettroni che vengono a loro volta accelerati. Si crea in questo modo un meccanismo di amplificazione a cascata della corrente;

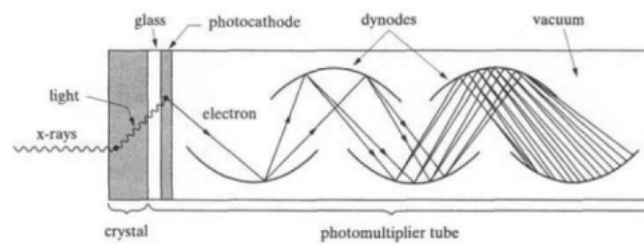


Figura 3.12

- Detector a stato solido: si basano sulla generazione e separazione di coppie elettrone lacune, li analizzeremo più avanti nel corso;

3.4 Vantaggi e svantaggi dei raggi-X

In conclusione, ricapitoliamo quali sono i vantaggi e gli svantaggi di usare i raggi-X per l'analisi di diffrazione dei cristalli. Gli apparati sperimentali che usano raggi-X sono poco costosi, largamente diffusi e inoltre, dato che i raggi-X penetrano l'aria, il campione non necessita di essere in una camera a vuoto. Il principale svantaggio dell'impiego dei raggi-X per l'analisi dei cristalli risiede nel fatto che essi interagiscono poco con elementi poco pesanti. Per ovviare a questo problema si può pensare di sfruttare la natura quantistica di particelle massive come elettroni e neutroni che si comportano come onde.

Neutroni Per usare neutroni nell'analisi di diffrazione è necessario che questi abbiano una lunghezza d'onda di De Broglie dell'ordine delle unità di Armstrong e di conseguenza delle energie di decimi di elettronvolt (lo stesso ordine dell'energia termica a temperatura ambiente). I neutroni non sono particelle cariche e quindi sono molto penetranti, sono utili per l'analisi di materiali leggeri ma gli apparati a neutroni sono in generale più costosi perché i neutroni sono più difficili da produrre.

Elettroni Per usare elettroni nell'analisi di diffrazione è necessario che questi abbiano una lunghezza d'onda di De Broglie dell'ordine delle unità di Arm-

Capitolo 4

Legami nei cristalli

In questo Capitolo ci occuperemo di capire cosa provoca dal punto di vista fisico i legami chimici tra gli atomi e quali tipologie di legami possono essere formati. Quindi analizzeremo la correlazione tra i legami interatomici e le proprietà fisiche osservabili dei solidi cristallini. Per fare questo però è necessario un ripasso di alcuni principi fondamentali della teoria quantistica.

4.1 Dualismo onda-particella e orbitali atomici

Il modello atomico proposto da Niels Bohr nel 1913, successivamente ampliato da Arnold Sommerfeld nel 1916, è la più famosa applicazione della quantizzazione dell'energia che, insieme alle spiegazioni teoriche sulla radiazione del corpo nero, sull'effetto fotoelettrico e sullo scattering Compton, e all'equazione di Schrödinger, costituiscono la base della meccanica quantistica. Secondo il modello di Bohr il nucleo al centro dell'atomo ospita protoni carichi positivamente e neutroni, mentre gli elettroni carichi negativamente ruotano intorno ad esso su determinate orbite in funzione del livello di energia. La grande innovazione introdotta da questo modello risiede proprio nella quantizzazione dei livelli energetici degli elettroni, tuttavia esso resta poco fedele soprattutto per via della trattazione classica dell'elettrone e delle orbite (concepite allo stesso modo di orbite gravitazionali).

scolo. La dimostrazione del fenomeno d'interferenza risulta quindi possibile solo attraverso l'osservazione di più particelle.

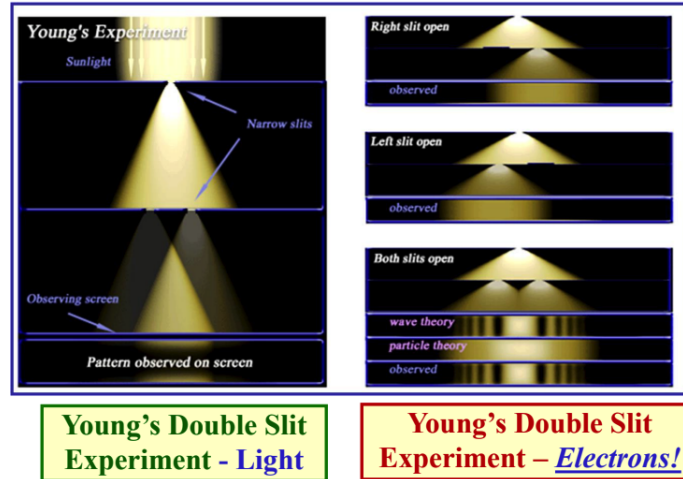


Figura 4.2

A ciò si collega un altro aspetto essenziale dell'esperimento delle due fenditure: la mancanza di conoscenza di quale fenditura la particella abbia effettivamente attraversato. L'osservazione della figura di interferenza è garantita infatti nel solo caso in cui non si aggiungano apparati di misura atti a determinare il percorso della particella, attuando un esperimento di tipo "which-way" (quale via); se si interviene in questo modo il risultato finale è la scomparsa della figura di interferenza, ossia del comportamento ondulatorio, a favore di quello corpuscolare. Questo effetto ha motivato Niels Bohr a introdurre il principio di complementarità, secondo cui i due aspetti, corpuscolare e ondulatorio, non possono essere osservati contemporaneamente in quanto si escludono a vicenda, ovvero il tipo di esperimento determina il successivo comportamento delle particelle in esso coinvolte.

Da una trattazione più formale (mostrata a lezione ma non richiesta all'esame) si può asserire che lo stato quantistico della particella quando questa attraversa il muro è la sovrapposizione di due stati ortonormali (indipendenti) che rappresentano l'attraversamento di ciascuna delle due fenditure:

$$|\Psi_{\text{wall}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle)$$

La diffusione dell'onda di probabilità dal muro allo schermo può essere ottenuta trasladando nello spazio (attraverso una trasformazione unitaria, ovvero applicando l'operatore traslazione U alla funzione d'onda $|\Psi_{\text{wall}}\rangle$) lo stato quantistico della particella al livello dello schermo:

$$|\Psi_{\text{screen}}\rangle = U |\Psi_{\text{wall}}\rangle$$

Livello n	l	Orbitali	m	Spin m_s	Numero di Orbitali	
1	0	1s	0	+1/2, -1/2	1	1
2	0	2s	0	+1/2, -1/2	1	4
	1	2p	-1 0 +1	+1/2, -1/2	3	
3	0	3s	0	+1/2, -1/2	1	9
	1	3p	-1 0 +1	+1/2, -1/2	3	
	2	3d	-2 -1 0 +1 +2	+1/2, -1/2	5	
4	0	4s	0	+1/2, -1/2	1	16
	1	4p	-1 0 +1	+1/2, -1/2	3	
	2	4d	-2 -1 0 +1 +2	+1/2, -1/2	5	
	3	4f	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	+1/2, -1/2	7	

Figura 4.4

Essendo gli elettroni dei fermioni, essi tenderanno a riempire in un atomo prima gli orbitali atomici non occupati aventi un livello energetico più basso, la regola di riempimento segue il principio di Aufbau (dal termine tedesco Aufbau-prinzip, "principio di costruzione") e l'orbitale 1s è caratterizzato da un'energia pari a -13.6 eV. Si noti che gli orbitali d caratterizzati da numero quantico principale n sono più energetici degli orbitali s caratterizzati da numero quantico principale $n+1$ (sarà importante nella trattazione degli elementi di transizione):

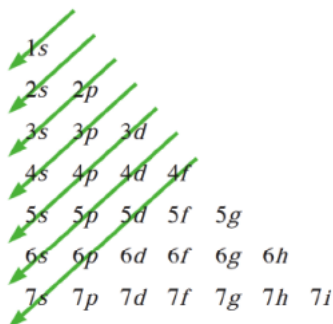


Figura 4.5

Di seguito sono rappresentate graficamente le forme degli orbitali s, p, d:

Le righe della tavola periodica (i periodi) corrispondono ai diversi numeri quantici principali n . Le colonne (i gruppi) caratterizzano il numero di elettroni presenti nel livello energetico più esterno. La colonna all'estrema destra (apolo-gia?) corrisponde ai gas nobili, aventi il livello energetico esterno completamente pieno.

4.3 Elettronegatività e classificazione dei legami chimici primari

L'elettronegatività, simbolo χ , è una proprietà chimica che descrive la tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé elettroni condivisi. Al livello più elementare, l'elettronegatività è determinata da fattori come la carica nucleare (più protoni ha un atomo, più attrarrà gli elettroni) e il numero e posizione degli altri elettroni presenti nei vari orbitali atomici (più elettroni ha un atomo, più sono lontani dal nucleo gli elettroni di valenza, che saranno quindi soggetti a una minor carica positiva, sia perché più lontani dal nucleo, sia perché schermati dagli altri elettroni presenti negli orbitali a energia inferiore). Di conseguenza, essa generalmente cresce muovendosi da sinistra verso destra lungo un periodo e diminuisce muovendosi dall'alto verso il basso lungo un gruppo:

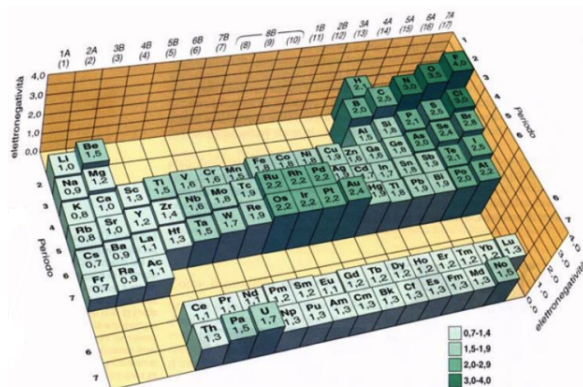


Figura 4.8

I legami chimici primari sono le forze che tengono uniti gli atomi che formano le molecole. Un legame primario è attuato dalla condivisione o dal trasferimento di elettroni tra atomi, quindi può essere classificato considerando la differenza di elettronegatività tra di essi. Distinguiamo le seguenti tipologie di legame:

- legame covalente non polare (o omopolare o apolare): è un legame che s'instaura fra due atomi appartenenti allo stesso elemento (con una media di elettronegatività tipica dei non metalli, quindi $\sum \chi > 1.5$). In pratica si stabilisce una interazione (cioè il legame) tra atomi dello stesso tipo: è il caso tipico dell'idrogeno, dell'ossigeno, dell'azoto atmosferico, etc...

Si noti che la condizione di stabilità si raggiunge in una configurazione in cui ogni ione è circondato da ioni di carica opposta.

Un metodo grafico molto efficace per rappresentare le varie tipologie di legame è il triangolo di Norman, sull'asse verticale è posta la differenza di elettronegatività $\Delta\chi$ mentre sull'asse orizzontale è posta l'elettronegatività assoluta (la media delle elettronegatività $\sum\chi$):

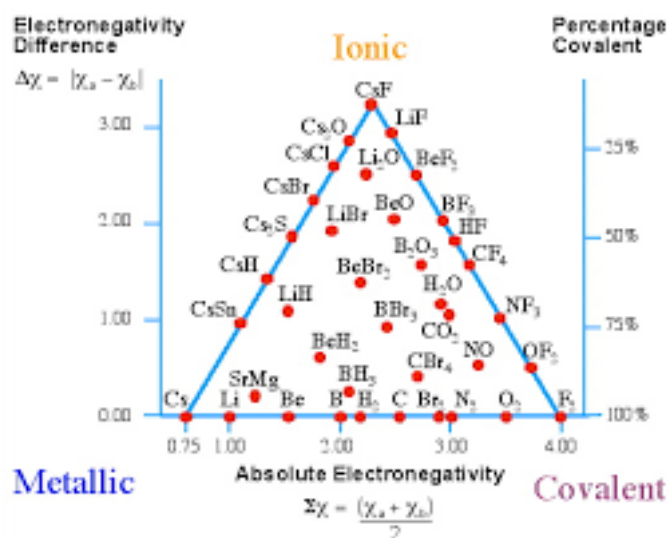


Figura 4.10

4.4 Legami chimici secondari

Finora abbiamo considerato i legami che tengono uniti gli atomi a formare molecole. Sappiamo però che nello stato liquido e nello stato solido le molecole sono unite l'una all'altra. Ciò significa che agiscono forze di attrazione intermolecolari che formano legami tra una molecola e l'altra, tali legami sono detti secondari. I legami intermolecolari sono essenzialmente costituiti dalla reciproca attrazione tra dipoli statici (come le molecole polari) o tra dipoli e ioni e sono più deboli rispetto ai legami primari. I due tipi più importanti di legami intermolecolari sono:

- forze di Van der Waals, originate dall'attrazione elettrostatica che si stabilisce tra gli addensamenti di carica elettrica nelle molecole (dipoli);
- legame a idrogeno, originate dall'attrazione elettrostatica tra un atomo di idrogeno recante una parziale carica elettrica positiva e un doppietto elettronico solitario di un elemento fortemente elettronegativo (fluoro, ossigeno o azoto);

Forze di Debay Le forze di Debye sono forze intermolecolari, risultato dell'interazione tra un dipolo permanente e un dipolo indotto (quest'ultimo noto anche come polarizzazione). Questo tipo di forza si trova tra una molecola polare e una apolare. La prima induce sulla seconda una separazione di carica (dipolo indotto); i due dipoli, permanente e indotto, si attraggono. L'interazione dipende dalla polarizzabilità, cioè la facilità con cui la nuvola elettronica di una molecola apolare (o un atomo) può essere deformata, la quale aumenta con le dimensioni atomiche/molecolari; essa può essere espressa in termini vettoriali come:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

dove \vec{P} è il vettore polarizzazione, \vec{E} è il campo elettrico che induce la polarizzazione della molecola e α è in genere un tensore che dipende dal volume della molecola.

Forze di London Le forze di dispersione di London, chiamate così in onore del fisico Fritz London, sono forze intermolecolari deboli che si formano a causa delle forze tra dipoli temporanei in molecole che non presentano momento dipolare permanente. Per esempio, nelle molecole non polari come gli alogeni, gli elettroni che si muovono intorno alle molecole si distribuiscono in modo non equilibrato istante per istante: nel momento in cui gli elettroni non sono disposti equamente si forma un dipolo temporale che interagisce con altri dipoli vicini e induce le altre molecole nelle quali, a loro volta, si formano dipoli indotti.

4.4.2 Legame a idrogeno

Il legame a idrogeno (o ponte a idrogeno) è un caso particolare di forza intermolecolare in cui è implicato un atomo di idrogeno coinvolto in un legame covalente con elementi molto elettronegativi (come fluoro, ossigeno, azoto), i quali attraggono a sé gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa δ^- lasciando l'idrogeno con una parziale carica positiva δ^+ . Contemporaneamente l'idrogeno viene attratto da un atomo elettronegativo di una molecola vicina.

Il legame a idrogeno è nettamente più debole del legame ionico e del legame covalente, ma è nettamente più forte delle forze di Van der Waals. Un'importante osservazione è che esso è un legame su base elettrostatica ma altamente direzionale: ad esempio nell'acqua l'atomo di ossigeno, l'idrogeno, il doppietto elettronico e l'altro ossigeno di un'altra molecola d'acqua debbono essere allineati lungo lo stesso asse per avere un legame massimamente forte, altrimenti daranno luogo a un legame di forza inferiore. Ciò può risultare di cruciale importanza nel DNA, in cui vi sono moltissimi legami idrogeno tra gli acidi nucleici, o nel ripiegamento di proteine dove la diversa intensità di queste interazioni dà forma a una precisa conformazione della proteina, quella in grado di renderla funzionale.

Legame a idrogeno nell'acqua Il legame a idrogeno è presente nell'acqua sia allo stato liquido che allo stato solido, ed è responsabile della sua relativamente

	σ [nm]	ε [J]	ε/k_B [K]
Ne	0.274	0.50×10^{-21}	36.2
Ar	0.340	1.67×10^{-21}	121
Kr	0.365	2.25×10^{-21}	163
Xe	0.398	3.20×10^{-21}	232

Tabella 4.1

Il potenziale si compone di due contributi: uno positivo (di repulsione) a corto raggio che prevale per $r \rightarrow 0$ e uno negativo (di attrazione) a lungo raggio che prevale per $r \rightarrow \infty$ e rappresenta il contributo delle forze di Van der Waals nei legami intermolecolari (non a caso la potenza è la stessa dell'intensità dell'interazione di Keesom tra due dipoli permanenti). A partire dal potenziale di Lennard-Jones diventa immediato ricavare la forza agente sugli atomi o le molecole tramite la relazione:

$$\vec{F}(r) = -\nabla V_{LJ}(r)$$

N.B.: Nei calcoli l'asintoticità del potenziale per $r \rightarrow \infty$ potrebbe creare problemi, per questo si usa una forma approssimata in cui si considera la funzione pari a 0 oltre un certo valore r_c .

Quando si tratta con gruppi di atomi o molecole il potenziale risultante si ottiene dalla sovrapposizione dei potenziali di Lennard-Jones tra tutte le coppie possibili:

$$V_{tot} = 4\varepsilon \sum_{i < j} \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

Scrittura alternativa del potenziale di Lennard-Jones e condizione di stabilità Una formulazione alternativa del potenziale di Lennard-Jones (più usata nei software di simulazione) è la forma AB in cui appunto i parametri empirici non sono più ε e σ ma A e B:

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

dove: $A = 4\varepsilon\sigma^{12}$, $B = 4\varepsilon\sigma^6$. A partire da questa scrittura (ma anche da quella precedente) è molto facile ricavare i valori del potenziale avvertito nella condizione di stabilità (minimo della curva) e la distanza r_0 a cui i centri delle molecole o dei nuclei si posizionano nella stessa condizione, si ottiene:

$$V(r_o) = \frac{B}{r_o^6} \left[\frac{6}{12} - 1 \right] = -\varepsilon \tag{4.1}$$

$$r_o = \left[\frac{12A}{6B} \right]^{\frac{1}{12-6}} = \sqrt[6]{2}\sigma \tag{4.2}$$

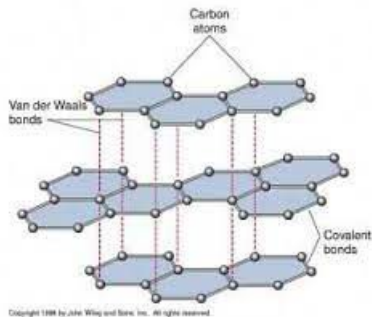


Figura 4.14

Altri cristalli molecolari sono il ghiaccio, lo iodio, il ghiaccio secco, il fosforo bianco e molti solidi organici.

4.7 Cristalli covalenti

Un cristallo covalente è un cristallo formato da atomi tutti direttamente legati tramite legami di natura covalente, di modo che nel cristallo non sono individuabili singole molecole (il cristallo può essere visto come un'unica macromolecola).

Esempio tipico è il diamante, in questa forma allotropica ogni atomo di carbonio utilizza orbitali ibridi sp^3 per legarsi covalentemente ai quattro atomi di carbonio posti ai vertici di un tetraedro al cui centro c'è l'atomo in questione. Altri esempi di cristalli covalenti sono il silicio e il germanio (anch'essi si legano nella struttura a diamante) ma anche l'arseniuro di gallio (GaAs) o l'arseniuro di indio (InAs).

N.B.: Per quanto già discusso nella trattazione dei legami chimici non è sempre possibile identificare un cristallo come puramente ionico o puramente covalente, questi possono essere caratterizzati da una certa percentuale dell'uno e dell'altro carattere.

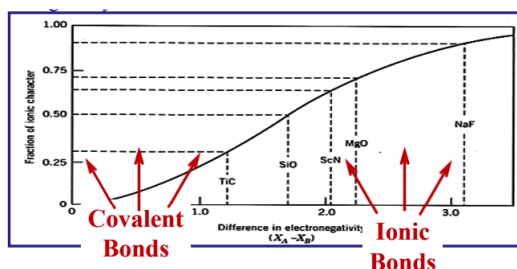


Figura 4.15

tra ioni di segno opposto ed è quindi scrivibile come:

$$U_{ion} = -\frac{Z_1 Z_2 q^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

dove r_0 è la distanza tra gli ioni primi vicini di segno opposto in condizione di stabilità, Z_1 e Z_2 sono i numeri atomici degli ioni e α è la costante di Madelung del cristallo. Si definisce la costante di Madelung di un cristallo ionico come la somma dei contributi che tutti gli ioni vicini danno all'energia di un dato ione in relazione alla loro distanza e alla loro carica (opposta o uguale a quella dello ione), si tratta quindi di una somma di fattori geometrici scrivibile come:

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

dove p_{ij} indica di quanti passi reticolari è distante lo ione j dallo ione di riferimento i ($r_{ij} = r_0 p_{ij}$, con r_0 il passo reticolare).

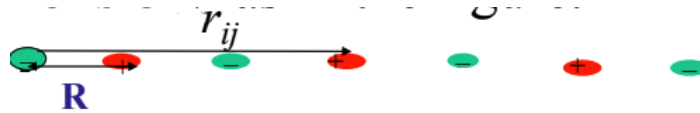


Figura 4.17

N.B.: L'espressione scritta per l'energia coesiva è un'energia di attrazione coulombiana tra cariche di segno opposto, dunque i contributi tra ioni di segno opposto saranno positivi nel calcolo della costante di Madelung e quelli dello stesso segno saranno negativi, in modo da garantire che l'energia complessiva sia minore di 0.

Costante di Madelung per un cristallo ionico unidimensionale Per descrivere come si ricava l'origine della costante di Madelung si fa riferimento al calcolo dell'energia di Madelung applicato al caso più semplice, ovvero quello rappresentato da un reticolo unidimensionale formato da ioni di carica opposta che si alternano disposti in successione lineare posti a una distanza r_0 (distanza interionica). Prendendo come riferimento un determinato ione e ponendolo arbitrariamente a distanza $r_0=0$, applicando la legge di Coulomb per il calcolo dell'energia potenziale dovuta alle interazioni totali fra gli ioni, essendo le distanze successive rispettivamente $r_0, 2r_0, 3r_0, 4r_0, \dots$, si dimostra che:

$$U_{ion} = -\frac{Z_1 Z_2 q^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

dove la costante di Madelung vale:

$$\alpha = 2 \ln 2 \tag{4.3}$$

L'energia che rilascia un atomo di cloro quando acquista un elettrone, ossia la sua elettronegatività, è un contributo negativo e pari a:

$$U_{Cl^-} = 3.61eV$$

Quindi in definitiva si ottiene un'energia di coesione (per unità molecolare) pari a:

$$U_{coes}(NaCl) = (5.14eV - 3.61eV) - (-6.4eV) = 7.9eV$$

4.9 Raggio atomico e raggio ionico

Dall'interpretazione probabilistica della meccanica quantistica si palesa l'impossibilità di definire con precisione il raggio di un atomo, inteso come la distanza tra il centro del nucleo e l'elettrone appartenente all'orbitale più esterno. Tuttavia, anche se in modo non rigoroso, è comunque possibile definire i concetti di raggio atomico e di raggio ionico che sono utili per capire qualitativamente (e talvolta anche quantitativamente) ragionamenti sulle distanze interatomiche e sulle lunghezze di legame. Definiamo il raggio atomico e il raggio ionico come i valori di aspettazione della posizione $\langle r \rangle$ dell'elettrone appartenente all'orbitale più esterno rispettivamente di un atomo e di uno ione (il raggio ionico è maggiore o minore del raggio atomico corrispondente in base a se rispettivamente viene aggiunto o sottratto un elettrone). In meccanica quantistica il valore di aspettazione può essere calcolato a partire dalla funzione d'onda degli elettroni, tuttavia questo calcolo non è quasi mai effettuato: i valori di raggio atomico e di raggio ionico vengono dedotti a partire dalle conoscenze relative alla struttura del materiale in questione. Per esempio si consideri il rame (Cu) caratterizzato da un reticolo Cubico F (fcc) di cui, a seguito di analisi a raggi X, si conosce il passo reticolare ($a = 3.61\text{\AA}$). Da considerazione di carattere geometrico si deduce che il raggio ionico degli ione rame (Cu^+) può essere calcolato come:

$$4r = \sqrt{a^2 + a^2} \Rightarrow r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = 1.28\text{\AA}$$

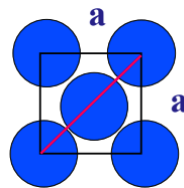


Figura 4.18

Ovviamente, dato un certo elemento X, ci si aspetti che il suo raggio (atomico o ionico) vari a seconda della struttura cristallina che va a formare (ed in particolare dal suo numero di coordinazione), oltre che dalla tipologia di legame

Capitolo 5

Gas di elettroni liberi

Molte proprietà fisiche dei metalli, e non solo dei metalli semplici, possono essere compresi attraverso il modello a elettroni liberi. Un primo tentativo di spiegare il trasporto di corrente nei metalli fu proprio un modello a elettroni libero trattato classicamente (in modo errato) da Paul Drude nel 1900, nella prima parte del capitolo analizzeremo le caratteristiche e le incongruenze di questo modello per poi passare al modello a elettroni liberi trattato quantisticamente da Arold Sommerfield, molto più preciso e attinente ai dati sperimentali.

5.1 Modello di Drude

Il modello di Drude della conduzione elettrica fu proposto nel 1900 da Paul Drude per spiegare le proprietà di trasporto degli elettroni nei materiali, in particolare nei metalli. Il modello di Drude, che è l'applicazione della teoria cinetica dei gas agli elettroni in un solido, assume che il comportamento microscopico degli elettroni in un solido possa essere trattato classicamente. Tale modello giunge ad un risultato corretto nella forma ma partendo da assunzioni sbagliate (il modello quantisticamente corretto si basa sulla teoria del trasporto di Boltzmann, lo vedremo brevemente nella seconda parte del corso), in particolare:

- gli elettroni vengono trattati classicamente, anziché quantisticamente;
- gli elettroni vengono considerati identici e distinguibili mentre nella meccanica quantistica sono identici e indistinguibili;
- agli elettroni viene applicata la statistica di Maxwell-Boltzmann al posto di quella di Fermi-Dirac;
- nel modello di Drude tutti gli elettroni partecipano al trasporto, mentre in realtà sono solo quelli di conduzione a spostarsi;
- Drude suppose che gli elettroni interagissero con gli ioni anziché con le loro vibrazioni (fononi);

Inoltre, analogamente a come abbiamo definito la conducibilità elettrica in un filo conduttore:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = \sigma \frac{dV}{dx}$$

possiamo definire la conducibilità termica dello stesso come:

$$\mathbf{j}_q = \kappa \frac{dT}{dx}$$

dove \mathbf{j}_q è il flusso di calore attraverso la sezione del metallo.

5.2 Incongruenze nel modello di Drude

Analizziamo quali sono le criticità del modello di Drude, queste furono più di una e vennero "mascherate" sia da coincidenze nella struttura dei calcoli sia da un errore di trascrizione nel suo articolo:

- Drude considerò un'energia interna del metallo sbagliata che portò ad un errore nel calcolo del calore specifico elettronico;
- il valore del cammino libero medio ℓ risulta troppo alto a basse temperature per essere spiegato dalla sola interazione ione-elettrone;
- il modello di Drude non spiegava l'osservazione di coefficienti di Hall positivi in molti metalli;

5.2.1 Legge di Wiedemann-Franz

Una legge importante che riguarda una caratteristica dei metalli è la legge di Wiedemann-Franz (formulata nel 1853) la quale afferma che in un metallo il rapporto tra conducibilità termica κ e conducibilità elettrica σ è direttamente proporzionale alla temperatura T , ed in particolare:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L \cdot T$$

anticipiamo che l'espressione di L corretta (che coincide con il dato sperimentale) ricavata attraverso il modello di Sommerfeld è:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} W \Omega K^{-1}$$

A partire dal modello di Drude si ottiene un'espressione non dissimile:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L_{Drude} T \quad (5.2)$$

ma il valore di L risulta circa la metà di quello corretto:

$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.12 \times 10^{-8} W \Omega K^{-1} \quad (5.3)$$

della striscia è trascurabile rispetto alle altre due dimensioni. In questo materiale viene fatta scorrere una corrente applicando una batteria ai suoi capi. Nei conduttori gli elettroni, in quanto carichi negativamente, si muovono dal polo negativo a quello positivo della batteria. Il magnete crea un campo magnetico che va dal polo Nord al polo Sud dello stesso magnete. L'elemento di Hall è immerso in tale campo magnetico.

Poiché gli elettroni di conduzione si muovono e risentono del campo magnetico su di loro agisce la forza di Lorentz:

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

dove:

- q è la carica dell'elettrone pari a circa $-1,6022 \times 10^{-19}\text{C}$;
- \vec{v} è la velocità (di deriva) dell'elettrone;
- \vec{B} è il campo magnetico;

Usando il prodotto vettoriale \vec{F} , \vec{v} , \vec{B} formano una terna destrorsa, ovvero, usando la regola della mano destra, il pollice indica la direzione della velocità (verso opposto a quello della corrente), l'indice indica la direzione del campo magnetico e con il medio si indica la direzione della forza, la quale però agendo sugli elettroni di carica negativa deve essere cambiata di segno. L'effetto di ciò è che si viene a creare un addensamento di elettroni su una delle due facce del metallo per via del fatto che essi modificano la loro traiettoria vista la forza che agisce perpendicolare alla velocità: si crea un'ulteriore differenza di potenziale trasversale a quella applicata dall'esterno (potenziale di Hall V_H). Il potenziale di Hall genera un campo elettrico E_H che agisce sugli elettroni contrastando la forza di Lorentz: si può dimostrare che, in condizione di equilibrio, cioè quando le forze opposte sono uguali in modulo, vale la seguente relazione:

$$R_H = \frac{E_H}{JB} = \frac{1}{n \cdot q} \quad (5.5)$$

possiamo quindi definire un coefficiente, detto coefficiente di Hall R_H , pari al rapporto tra campo elettrico di Hall e il prodotto della densità di corrente e del campo magnetico applicato. Tale coefficiente è sperimentalmente misurabile perché lo sono tutte le grandezze che lo compongono, da misure sperimentali si osserva un buona approssimazione con i risultati predetti dal modello a elettroni liberi di Drude per i metalli allo stato liquido, mentre per quelli allo stato solido addirittura si nota un cambio di segno, come se la corrente fosse dovuta a portatori di carica positivi. Ciò rileva ovviamente che la ragione di questa discrepanza è da ricondursi alla presenza di un reticolo, più avanti nel corso vedremo che il cambio di segno nella carica è dovuto alla corrente di lacune.

Tuttavia bisogna considerare anche i contributi di repulsione dovuti al fatto che quando l'elettrone si avvicina allo ione la sua funzione d'onda non può sovrapporsi, per il principio di esclusione di Pauli, alla funzione d'onda che descrive la nuvola elettronica attorno allo ione. Possiamo immaginare che questo elimini la divergenza rendendo il potenziale più uniforme.

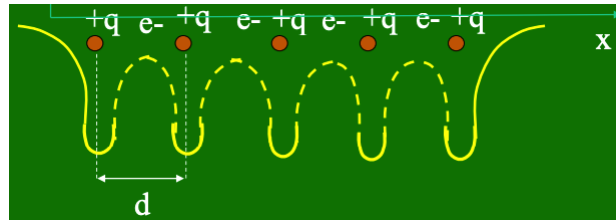


Figura 5.3

Inoltre, dall'interpretazione probabilistica della meccanica quantistica, possiamo immaginare lo ione come delocalizzato in un certo intorno del suo punto di equilibrio, ciò rende plausibile l'approssimazione di potenziale costante:



Figura 5.4

5.4 Livelli energetici in una buca di potenziale rettangolare

Cerchiamo adesso di esaminare il modello a elettroni libero attraverso rigorosi calcoli quantistici. Secondo tale modello ciascun elettrone può essere visto come confinato in una buca di potenziale rettangolare, dove gli estremi sono le superfici del metallo e all'interno avverte un potenziale costante (o nullo). Studiando il problema a partire dall'equazione di Schrödinger con potenziale nullo e imponendo le condizioni a contorno si dimostra che un elettrone confinato in una buca di dimensioni $L_x L_y L_z$ è descritto da una funzione d'onda piana:

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (5.6)$$

dove le componenti del vettore d'onda k_x, k_y, k_z possono assumere solo valori discreti ed in particolare:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} p; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} q; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} r; \quad (5.7)$$

man mano livelli energetici più alti. Definiamo l'energia di Fermi E_F come l'energia che corrisponde al livello energetico occupato più alto (allo zero assoluto) e il vettore d'onda di Fermi k_F come il corrispondente vettore d'onda.

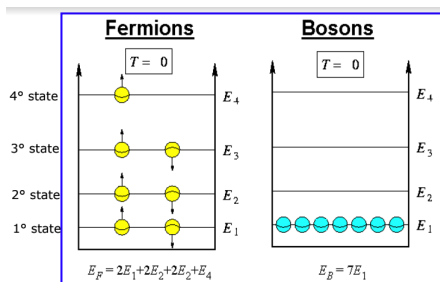


Figura 5.5

È possibile dimostrare che, allo zero assoluto ($T=0$ K) queste due quantità hanno le seguenti espressioni (più avanti nel corso dimostreremo che anche l'energia di Fermi dipende, minimamente, dalla temperatura):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \tag{5.12}$$

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \tag{5.13}$$

dove N è il numero totale di elettroni presenti nel metallo.

Si noti che l'insieme dei vettori d'onda e delle energie assunte dagli elettroni può essere visualizzato nello spazio \vec{k} come una sfera (sfera di Fermi) avente per raggio k_F e la cui superficie identifica il livello energetico E_F , è quindi un confine che allo zero assoluto separa gli stati occupati (interni alla sfera) da quelli non occupati (esterni).

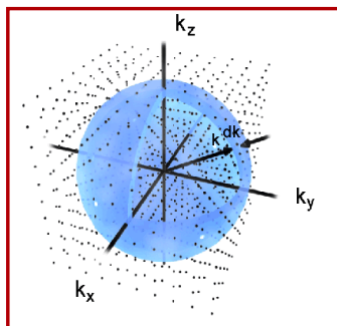


Figura 5.6

intervallo $(E, E + \Delta E)$ e dividendo il risultato per E_F si ottiene la probabilità che un elettrone assuma un'energia compresa nello stesso intervallo per il solo fatto di essere un fermione in un gas di Fermi (attenzione! non è ancora la distribuzione degli elettroni nel metallo rispetto all'energia, questa infatti dipende anche dalla densità degli stati occupabili). Si tratta di una funzione che va a zero a gradino in E_F allo zero assoluto, ciò significa che in questa condizione la totalità degli elettroni assume un'energia minore di quella di Fermi e ogni stato al di sotto di tale valore ha la stessa possibilità di essere occupato. Quando si alza la temperatura la funzione assume un andamento via via più curvo in prossimità di E_F (si noti invece che a prescindere dalla temperatura si avrà sempre $f(E_F) = 1/2$).

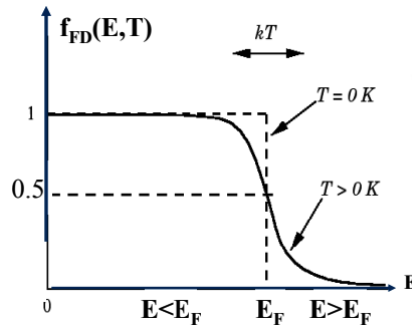


Figura 5.7

In particolare possiamo esaminare l'andamento della funzione sufficientemente prima e sufficientemente dopo il valore E_F per $T \neq 0$ (significa spostarsi da questo valore di almeno $3kT$, ricorda che $kT=0.025$ eV a $T= 300$ K):

- per $E \leq E_F - 3kT \rightarrow f(E) \sim 1 - e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}$;
- per $E \geq E_F + 3kT \rightarrow f(E) \sim e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}$;

Si noti che per energie molto superiori a E_F la statistica di Fermi-Dirac riproduce la distribuzione di Boltzmann per un gas classico.

Fermi, svolgendo i calcoli si ottiene:

$$c_{el} = \frac{dU}{dT} = \frac{\pi^2}{2} Nk \left[\left(\frac{T}{T_F} \right) - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F} \right)^3 + \dots \right]$$

per $T < T_F$ i termini di ordine superiore al primo sono trascurabili, mentre per temperature prossime alla temperatura ambiente il contributo fononico è dominante. Questo calcolo corregge quello sbagliato di Drude e fitta con i dati sperimentali;

- entropia, misura il grado di disordine del sistema (il numero di configurazioni diverse assumibili) e può essere calcolata secondo la sua definizione a partire dal calore specifico elettronico:

$$S = \int_0^T \frac{c_{el}}{T'} dT' = \frac{\pi^2}{2} Nk \left[\left(\frac{T}{T_F} \right) - \frac{\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F} \right)^3 + \dots \right]$$

- pressione interna, si dimostra avere espressione:

$$P = \frac{2}{5} \frac{NkT_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]$$

per l'argento a temperatura ambiente questo valore si aggira attorno a $P = 2.1105 atm$, è una pressione molto elevata e per questo la barriera di potenziale superficiale deve essere molto alta per evitare agli elettroni di evaporare dal metallo;

Legge di Wiedemann-Franz dal modello di Sommerfield Ora che abbiamo calcolato l'espressione del calore specifico elettronico, possiamo dimostrare il risultato già anticipato nella trattazione del modello di Drude della legge esatta di Wiedemann-Franz, tenendo presente che la dimostrazione dell'espressione di L corretta, calcolata attraverso il modello di Sommerfield, è sostanzialmente identica a quella del modello di Drude, con la differenza che si usa la velocità di Fermi v_F al posto di v_{random} e l'espressione corretta del calore specifico elettronico al posto di quella sbagliata di Drude. L'equazione:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L \cdot T \tag{5.14}$$

dove:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} W \Omega K^{-1} \tag{5.15}$$

5.5.3 Conducibilità elettrica di Sommerfield

L'ultima cosa che ci resta da fare per concludere la trattazione del modello di Sommerfield, cioè del gas di elettroni liberi trattato quantisticamente, è quella di

Tabella 5.3

	Gas di elettroni liberi di Drude	Gas di elettroni liberi di Sommerfield
velocità dominante in condizioni di equilibrio termodinamico	$v_{\text{random}} = \sqrt{3k_B T/m}$	$v_F = \hbar k_F/m \gg v_{\text{random}}$
calore specifico elettronico	$c_{\text{el}} = \frac{3}{2}nk_B$	$c_{\text{el}} = \frac{\pi^2}{2}nk_B \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)$
	tutti gli elettroni del metallo contribuiscono alla conduzione ma con una velocità molto bassa rispetto a quella di Fermi	solo gli elettroni con energia prossima a quella di Fermi contribuiscono alla conduzione ma si muovono con una velocità molto più alta di quella termica

Si noti che neanche il modello di Sommerfield finora spiega i coefficienti di Hall positivi, né tantomeno il diverso comportamento dei materiali isolanti. Analizzeremo questi fenomeni attraverso la teoria delle bande nel prossimo capitolo.

5.6 Pacchetti d'onda

Dedichiamo l'ultima parte del capitolo ai pacchetti d'onda. È possibile provare che la soluzione generale dell'equazione di Schrödinger con potenziale tempo indipendente è sempre scrivibile come la sovrapposizione degli stati stazionari, ovvero di tutte le autofunzioni associate agli autovalori di energia assumibili dal sistema. Una funzione d'onda scritta come sovrapposizione di più funzioni d'onda viene detta pacchetto d'onda. Per il problema di Schrödinger di una particella libera gli stati stazionari sono funzioni d'onda piane, dunque la soluzione generale (nel caso monodimensionale) è scrivibile come:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \Phi(k) e^{i(kx - \omega(k)t)}$$

dove $\Phi(k)$ è una funzione d'onda che attribuisce ad ogni valore di k un coefficiente di peso sull'integrale. Nella trattazione seguente assumeremo una funzione piccata in un certo valore k_0 , il che significa che solo le autofunzioni avente $k \sim k_0$ contribuiranno in modo significativo a determinare il pacchetto d'onda (significa che il pacchetto d'onda assumer un range finito di k).

Si noti che la delocalizzazione temporale deriva dal terzo termine dello sviluppo di $\omega(k)$, infatti per i fotoni nel vuoto (caratterizzati da $\omega(k) = c \cdot k$) non si osserva delocalizzazione temporale perché questo termine è nullo. Tale risultato ci fa comprendere come non sia possibile localizzare troppo un elettrone in un solido: se per esempio assumiamo di localizzare un elettrone con $\Delta x = 10^{-10}m$ all'istante $t = 0$, ricaviamo dall'equazione appena dimostrata che dopo un tempo $t = 10^{-16}s$, molto minore dei tempi che intercorrono tra due scattering consecutivi, la particella è già delocalizzata. Per mantenere l'incertezza sulla posizione dell'elettrone invariata tra un urto e l'altro (tra cui intercorre un tempo $t = 10^{-14}s$) si deve partire con un pacchetto d'onda caratterizzato almeno da $\Delta x = 10\text{Å}$, cioè più di alcuni passi reticolari.

Delocalizzazione di una funzione d'onda Gaussiana Si dimostra (esercizio fatto a lezione dal prof. ma non credo lo chieda all'esame) che una funzione d'onda Gaussiana si evolve nel tempo aumentando lo spread e diminuendo l'altezza del picco (tende ad una funzione d'onda piana completamente delocalizzata).

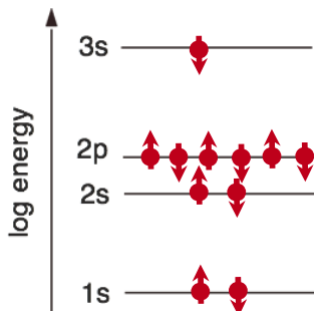


Figura 6.1

Se immaginiamo l'intero solido come una supermolecola possiamo arrivare intuitivamente a comprendere il suo diagramma a bande a partire da cosa accade quando due atomi di Na separati si uniscono per formare una molecola di Na_2 .

Come sappiamo, affinché si formi una molecola si deve avere un guadagno energetico rispetto allo stato di atomi disgiunti. Gli elettroni di core (quelli che riproducono la configurazione elettronica del Neon) si trovano in una situazione di grande stabilità quindi non è difficile immaginare che rimangano energeticamente invariati. I responsabili del guadagno energetico sono quindi gli elettroni di valenza che nel sodio occupano parzialmente l'orbitale 3s. La teoria degli orbitali molecolari ci dice che gli orbitali esterni 3s dei due atomi di sodio si combinano per formare due orbitali molecolari condivisi, uno di bonding e uno di antibonding, aventi energia rispettivamente più bassa e più alta degli orbitali 3s.

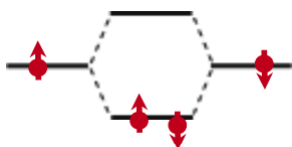


Figura 6.2

Tali orbitali vengono riempiti dai due elettroni di valenza secondo il principio di esclusione di Pauli:

- l'orbitale di bonding avendo energia minore degli orbitali 3s ospiterà entrambi gli elettroni: il diagramma di energia è un classico potenziale di Lennard-Jones caratterizzato da un minimo che rappresenta la condizione di stabilità;
- l'orbitale di anti bonding ha energia maggiore rispetto a quella degli orbitali s e non viene riempito: il suo diagramma non ha un minimo perché non può esserci un legame. L'orbitale di anti bonding è responsabile del-

leganti). Per N atomi si hanno dunque $8N$ orbitali ibridi, di cui $4N$ leganti e $4N$ anti leganti. Poiché gli elettroni di valenza da ospitare sono 4 per ogni atomo, quindi $4N$ in totale, e dato che ogni orbitale viene può ospitare 2 elettroni, gli elettroni di valenza dell'intero metallo occuperanno metà della banda anti legante. Quello che si osserva di diverso rispetto al caso del sodio è il crearsi di una zona di energia proibita tra la banda legante e quella anti legante, questa prende il nome di gap di banda:

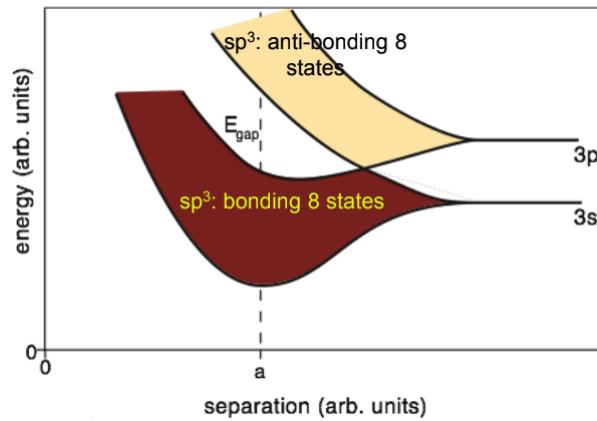


Figura 6.5

6.2 Problema di Schrödinger in un solido

Il nostro obiettivo è ora ricavare i diagrammi a bande dei materiali in modo formale risolvendo l'equazione di Schrödinger, tuttavia si tratta di un problema a multi-corpi proibitivo visto che una sola mole di materiale conta 10^{23} atomi. L'espressione esplicita della hamiltoniana classica sarebbe la seguente:

$$H = H_e + H_n + H_{e-n}$$

dove:

- H_e è il contributo energetico puramente elettronico, comprende la somma delle energie cinetiche degli elettroni e il potenziale d'interazione elettrostatica elettrone-elettrone:

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{(2m_i)} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i' \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i'} - \vec{r}_i|}$$

- H_n è il contributo energetico puramente nucleare, comprende la somma delle energie cinetiche dei nuclei e il potenziale d'interazione elettrostatica nucleo-nucleo:

$$H_n = \sum_i \frac{P_j^2}{(2M_j)} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_{j'} - \vec{R}_j|}$$

è circa 10^2ms^{-1} (velocità del suono). Il sistema di elettroni può quindi rispondere rapidamente a cambiamenti nella configurazione dei nuclei, rimanendo così nello stato fondamentale (per quella particolare configurazione). Se consideriamo gli ioni fermi, il contributo di energia ad essi associato H_{ion} può essere trascurato. L'hamiltoniana del sistema si riduce a:

$$H = H_e + H_{e\text{-ion}}$$

dove l'interazione elettrone-ione è calcolata rispetto ai punti reticolari fissi in posizioni \vec{R}_{j0} :

$$H_{e\text{-ion}} = \sum_i \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{j0}|}$$

3. Le interazioni di un elettrone con gli altri elettroni e con gli ioni del materiale possono essere approssimate ad un'interazione con un campo elettrostatico medio (approssimazione di singolo elettrone, o di campo medio).

L'hamiltoniana totale che descrive il sistema semplificata dalle precedenti approssimazioni risulta essere:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{(2m_i)} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i' \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i'} - \vec{r}_i|} + \sum_i \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{j0}|}$$

I termini dovuti alle interazioni elettrone-elettroni ed elettrone-ioni possono essere approssimate come se fossero l'effetto di un potenziale medio $V(\vec{r}_i)$ di cui ogni elettrone risente allo stesso modo. Questo permette di scrivere l'hamiltoniana totale come somma delle hamiltoniane uguali per ciascun elettrone di valenza del materiale:

$$H = \sum_i (H_{1e})_i$$

dove H_{1e} è l'hamiltoniana di singolo elettrone:

$$H_{1e} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

e di conseguenza la funzione d'onda totale che descrive il sistema sarà scrivibile come prodotto delle funzioni d'onda di singolo elettrone:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_1(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t) \psi_3(\vec{r}, t) \dots \psi_N(\vec{r}, t)$$

Risolvendo l'equazione agli autovalori, ogni addendo dell'hamiltoniana agisce sulla rispettiva funzione d'onda quindi l'autovalore associato all'hamiltoniana totale, ovvero l'energia del sistema, sarà dato dalla somma degli autovalori di singolo elettrone:

$$\hat{H}_{1e} \psi_n(\vec{r}, t) = E_n(k) \psi_n(\vec{r}, t) \rightarrow E(k) = \sum_n E_n(k)$$

e quindi dalla periodicità del cristallo.

Si può dimostrare che l'operatore momento non commuta più con l'hamiltoniana e dunque non si conserva nel tempo, rimane comunque possibile definire il momento dell'elettrone di Bloch come il valore di aspettazione dell'operatore momento calcolato sulla funzione d'onda di Bloch:

$$\langle \hat{p} \rangle = \langle \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{p} | \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rangle$$

6.3.1 Proprietà della simmetria traslazionale e delle funzioni d'onda di Bloch

Prima di continuare nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger attraverso il teorema di Bloch è necessario fare una divagazione sull'operatore traslazione. Si definisce l'operatore traslazione quell'operatore quantistico la cui azione sulla funzione d'onda produce:

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

cioè trasla di un vettore \vec{R} appartenente allo spazio reale la funzione d'onda cui è applicato. Procediamo ora con il presentare una serie di brevi dimostrazioni riguardo le proprietà dell'operatore traslazione e delle funzioni di Bloch:

1. L'operatore traslazione e l'operatore hamiltoniano sono commutabili e condividono quindi uno stesso set di autofunzioni (dal teorema degli operatori commutabili):

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \hat{H}] = 0 \tag{6.1}$$

2. Le autofunzioni dell'operatore traslazione $\hat{T}_{\vec{R}}$ sono tutte le funzioni periodiche di periodo \vec{R} :

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \tag{6.2}$$

dove gli autovalori sono:

$$C(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \tag{6.3}$$

Ciò significa che le funzioni di Bloch sono autofunzioni sia dell'operatore hamiltoniano sia dell'operatore traslazione.

3. Le funzioni d'onda di Bloch sono periodiche nel reticolo reciproco:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) \tag{6.4}$$

4. Gli autovalori dell'energia sono periodici nel reticolo reciproco:

$$\hat{H} \psi_{n\vec{k}} = \varepsilon_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}$$

dove:

$$\varepsilon_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{n,\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) \tag{6.5}$$

Si noti che gli autovalori di energia $\varepsilon_{n\vec{k}}$ sono funzioni continue del modulo del vettore d'onda \vec{k} fissato il parametro n. L'insieme di queste funzioni rappresenta il set delle bande di energia permesse per il solido.

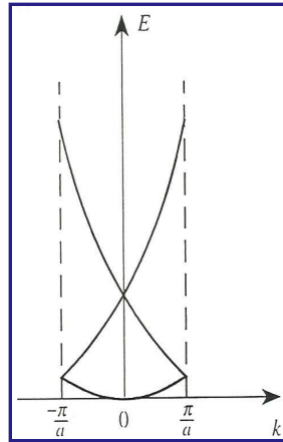


Figura 6.6

6.4 Modello di Kronig-Penney

Il modello di Kronig-Penney (1930) è un modello semplificato di cristallo unidimensionale utile per capire la teoria delle bande, è anche usato nella trattazione dei superreticoli. Tale modello ipotizza un potenziale periodico di periodo pari al passo reticolare a con delle delta di Dirac di area aV_0 poste nei punti reticolari:

$$V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na)$$

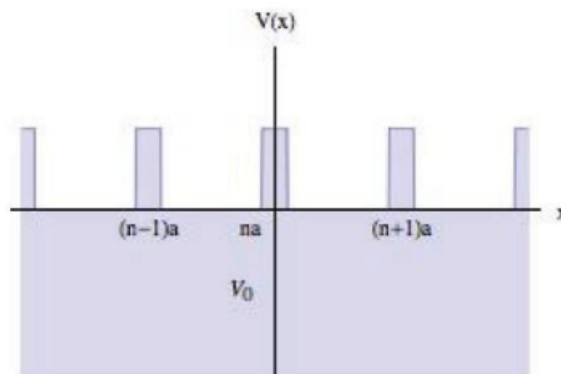


Figura 6.7

Risolvendo l'elementare problema di meccanica quantistica associato all'operatore hamiltoniano costruito dal potenziale di Kronig-Penney si ricava una

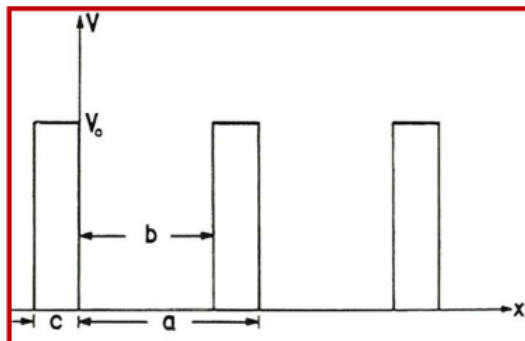


Figura 6.9

È possibile risolvere il problema di Schrödinger per questo modello imponendo le stesse condizioni che valevano per quello semplificato, la dimostrazione risulta molto più complessa (non mostrata a lezione) ma il risultato non è molto dissimile. Siano a, b, c i parametri che rappresentano rispettivamente il passo reticolare, la distanza tra le barriere e la larghezza di queste ultime, si ottiene un'equazione trascendente del tipo:

$$\cos(ka) = L \left(\frac{E}{V_0} \right)$$

dove:

$$L = \frac{1 - 2E/V_0}{2\sqrt{(E/V_0) - (E/V_0)^2}} \sinh \left[\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} c \right] \sin \left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{E}{V_0}} b \right) + \cosh \left[\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} c \right] \cos \left(\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{E}{V_0}} b \right)$$

Anche in questo caso la limitazione deriva dai valori assumibili dal membro a sinistra dell'equazione, che è un coseno puro con argomento in k . Plottando i valori di energia ammessi per l'approssimazione lineare di L sul reticolo reciproco si ottiene un modello molto fedele delle bande energetiche e dei gap proibiti:

- E , sono i valori di energia ammessi;
- C_k sono i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier della funzione d'onda di Bloch;
- V_G sono i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier del potenziale;

A questo punto, essendo che k può assumere infiniti valori, abbiamo ottenuto un sistema potenzialmente di infinite equazioni. Tuttavia è possibile introdurre un'ulteriore approssimazione che riguarda lo sviluppo in serie del potenziale, in particolare è possibile dimostrare che per i coefficienti V_G della serie di Fourier vale la seguente relazione:

$$V_G \sim 1/G^2$$

ciò significa che i contributi al potenziale di vettori G molto grandi e quindi lontani dalla zona di Brillouin possono essere trascurati. Possiamo limitare il nostro studio dunque ai soli estremi della prima zona di Brillouin (ovvero per $k = \pm(\pi/a)$). Si ottiene (non dimostrato) un sistema di due equazioni in due incognite (i coefficienti C):

$$\begin{cases} (\lambda - E)C_{(\pi/a)} + VC_{(-\pi/a)} = 0 \\ (\lambda - E)C_{(-\pi/a)} + VC_{(\pi/a)} = 0 \end{cases}$$

che risolto fornisce il seguente risultato per $k = \pm(\pi/a)$:

$$E_{\pm} = \lambda \pm V$$

dove:

- $\lambda = \lambda_{\pm(\pi/a)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2 m_0}$ è il termine di energia cinetica che l'elettrone avrebbe per $k = \pm(\pi/a)$ nel modello a elettroni liberi;
- $V = V_{\pm(\pi/a)}$ è il valore dei coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier del potenziale associati a $G = \pm(\pi/a)$;

Si dimostra inoltre che le autofunzioni associate a tali autovalori sono:

$$\psi(x) = e^{i\frac{Gx}{2}} \pm e^{-i\frac{Gx}{2}}$$

Cerchiamo di capire cosa significa concretamente questo risultato: ai bordi della prima zona di Brillouin i valori ammessi dell'energia sono due, il punto medio tra questi due valori di energia è rappresentato dal termine di energia cinetica λ nel caso del modello a elettroni liberi mentre il gap di energia proibito è introdotto dal potenziale e vale $2V$. Nell'intorno del bordo è possibile provare che le bande energetiche assumono un andamento parabolico con concavità rivolte verso il basso e verso l'alto rispettivamente per la banda a energia minore e quella a energia maggiore:

siano caratterizzate da carica positiva (intuitivamente torna dato che esse sono state descritte come assenza di elettroni). Ricapitolando:

- gli elettroni sono caratterizzati da $m^* = \hbar^2 / \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right) > 0$ e da carica $q_e < 0$, la banda energetica sulla quale "si muovono" gli elettroni è detta banda di conduzione (curvatura in alto);
- le lacune sono caratterizzate da $m^* = \hbar^2 / \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right) < 0$ e da carica $q_l > 0$, la banda energetica sulla quale "si muovono" le lacune è detta banda di valenza (curvatura in basso);

Questa trattazione più complessa rispetto al modello a elettroni liberi spiega finalmente la misura sperimentale dei coefficienti positivi di Hall.

6.6 Metodo Tight Binding

Per ricostruire la struttura a bande di un reticolo esistono fondamentalmente due categorie di approcci:

- approccio fisico, partono dal modello a elettroni quasi liberi e a questo aggiungono il potenziale periodico in una maniera altamente sofisticata e autoconsistente. Tra questi uno dei più usati è il metodo dello pseudopotenziale;
- approccio chimico, il punto di partenza è la descrizione a livello atomico e molecolare, il solido viene quindi assemblato in maniera autoconsistente a partire da queste descrizioni. In questa sezione analizzeremo il metodo Tight Binding (o LCAO) che si basa proprio su un approccio chimico;

Il metodo Tight Binding (o LCAO, "Linear Combination of Atomic Orbitals"), in italiano "legame stretto", rappresenta una metodica di calcolo sfruttata tipicamente per determinare la struttura elettronica e il gap di banda di conduttori e semiconduttori. Dividiamo la discussione del metodo Tight Binding in due parti: una qualitativa in cui, a partire dai risultati noti, cercheremo di prevedere le caratteristiche del modello su cui si basa il metodo e una formale nella quale deriveremo attraverso rigorosi calcoli quantistici la struttura delle bande energetiche.

Discussione qualitativa del metodo Tight Binding Come già accennato, il metodo Tight Binding ricava la struttura elettronica dei solidi a partire dalle descrizioni dei sistemi quantistici atomici e molecolari, dunque richiamiamo brevemente ciò che conosciamo in merito.

Un elettrone in un atomo isolato può assumere solo valori di energia discreti, in un solido il discorso è diverso perché ciascun elettrone avverte anche il potenziale dei nuclei vicini, nel caso monodimensionale ci si può immaginare che

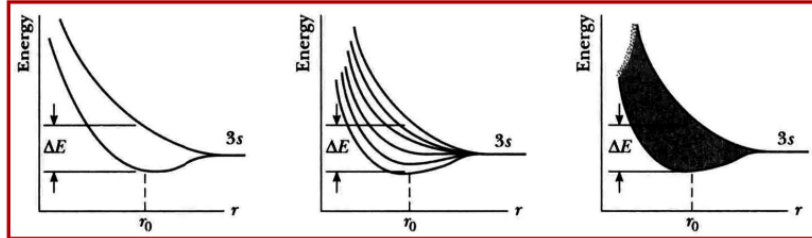


Figura 6.13

Ovviamente, man mano che aumenta la distanza interatomica, gli elettroni di valenza tendono ad assumere il comportamento che li caratterizza negli atomi isolati e dunque livelli energetici discretizzati. Prima di passare alla trattazione formale ricapitoliamo ciò che abbiamo ricavato da questa trattazione qualitativa:

- gli elettroni di core degli atomi in un solido rimangono sostanzialmente invariati rispetto all'atomo isolato mentre quelli di valenza sovrappongono i loro orbitali e assumono energie continue;
- la sovrapposizione degli orbitali atomici di valenza da origine a orbitali le cui funzioni d'onda sono ben approssimate da combinazioni lineari delle funzioni d'onda degli orbitali atomici stessi;
- aumentando la distanza reticolare tra gli atomici ci si riporta al caso degli atomi isolati e quindi ad una discretizzazione dei livelli di energia;

Discussione formale del metodo Tight Binding Cerchiamo ora di risolvere in maniera formale il problema di Schrödinger per un solido usando il metodo Tight Binding. L'equazione di Schrödinger tempo indipendente per il solido è la seguente:

$$\hat{H}_{sol}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{sol}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

dove \hat{H}_{sol} è l'hamiltoniano totale dell'elettrone nel solido, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ è la funzione d'onda totale del singolo elettrone e E_{sol} sono gli autovalori di energia associati. L'hamiltoniana dell'elettrone nel solido è scrivibile come la somma dell'hamiltoniana atomica H_{at} e di un piccolo contributo $v(\vec{r})$ derivante dall'interazione tra l'elettrone e tutti gli altri nuclei che non siano quello di appartenenza, si tratta in generale di un contributo molto piccolo:

$$H_{sol} = H_{at} + v(\vec{r})$$

L'assunzione fondamentale è che gli orbitali atomici ϕ_n , che sono autofunzioni dell'hamiltoniana di singolo atomo H_{at} , siano di dimensioni molto piccole rispetto alle distanze retcolari e che l'interazione con stati vicini sia limitata (le autofunzioni si sovrappongono poco). Il metodo del Tight Banding consiste nel supporre inoltre la funzione d'onda dell'elettrone nel solido come combinazione lineare delle funzioni d'onda atomiche ϕ_n che si sovrappongono, essendo

6.6.1 Metodo Tight Binding per un reticolo monodimensionale

Si consideri una catena monodimensionale di atomi posti ad una distanza reciproca a e caratterizzati da un elettrone di valenza nell'orbitale s , come per esempio il sodio Na che ha configurazione elettronica $[Ne]3s^1$. Supponendo che ogni elettrone percepisca il potenziale solo degli atomi primi vicini dell'atomo di appartenenza e sapendo che gli orbitali s sono spazialmente simmetrici (e che quindi la funzione $\gamma_s(a) = \gamma_s(-a)$ è pari), è facile dimostrare che le bande energetiche ammesse sono:

$$E_s(\vec{k}) = E_s - \beta_s - \gamma_s (e^{ika} + e^{-ika}) = E_s - \beta_s - 2\gamma_s \cos ka \quad (6.10)$$

N.B.: Il pedice s sta ad indicare che gli orbitali atomici che si stanno sovrapponendo sono appunto gli orbitali di tipo s .

Si dimostra che è possibile ottenere un risultato analogo anche dalla sovrapposizione degli altri tipi di orbitali (anche per gli orbitali ibridi come nel caso del carbonio), per gli orbitali di tipo p per esempio si ottiene:

$$E_p(\vec{k}) = E_p - \beta_p - \gamma_p (e^{ika} + e^{-ika}) = E_p - \beta_p - 2\gamma_p \cos ka$$

Si ottiene dunque un diagramma a bande di questo tipo:

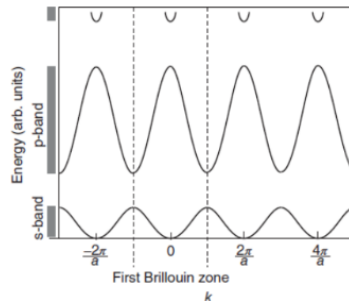


Figura 6.14

Un esercizio utile ai fini della comprensione del problema consiste nel cercare di capire cosa accade alla funzione d'onda totale nei punti di massimo e minimo del diagramma a bande, sia per la banda energetica s , sia per la banda energetica p , ricordiamo che abbiamo ricavato l'espressione della funzione d'onda dalla teoria LCAO come:

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} \phi_n(r - R)$$

- Gli orbitali s sono caratterizzati da una funzione d'onda simmetrica nello spazio ($\phi_s(x) = \phi_s(-x)$) per cui: