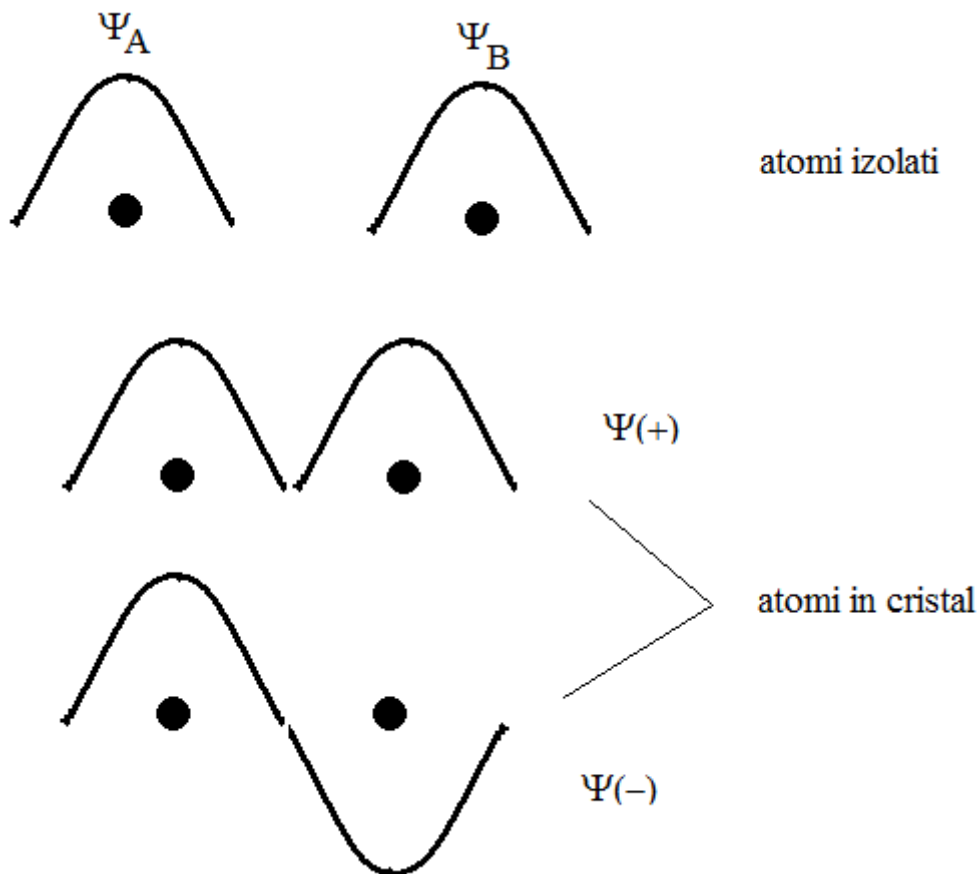


## Curs nr. 11

### ➤ Aproximatia electronilor strans legati (*tight-binding model*)

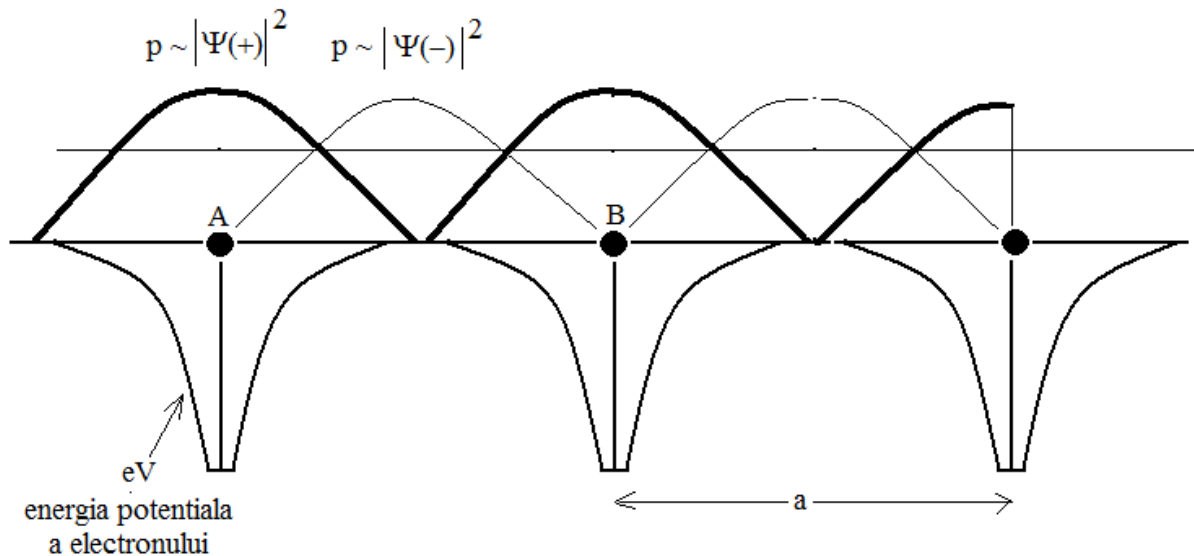
- aproximatia electronilor liberi nu este adecvata pentru materialele care sunt formate din atomi cu paturi exterioare complete sau ioni, si pentru solidele covalente;
- **ipoteza:** in *aproximatia electronilor strans legati*, functiile de unda care descriu electronii in atomi, se suprapun si interactioneaza astfel incat sa se asigure o situatie de echilibru. De exemplu, in cazul a doi atomi de hidrogen adiacenti, A si B, sunt posibile stările sistemului descrise de functii de unda de forma combinatiilor  $\psi_A \pm \psi_B$ ,



- $\psi_A, \psi_B \sim e^{ikx}$ , sunt functii de unda ale electronului in atom; acestea sunt unde plane progresive care au proprietatea de reflexie pentru  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  (marginile primei zone Brillouin); reflexia fiecarei unde atomice se datoreaza interferentei constructive cu unda reflectata de atomul vecin; sunt posibile interferentele undei directe si a celei reflectate ale fiecarui

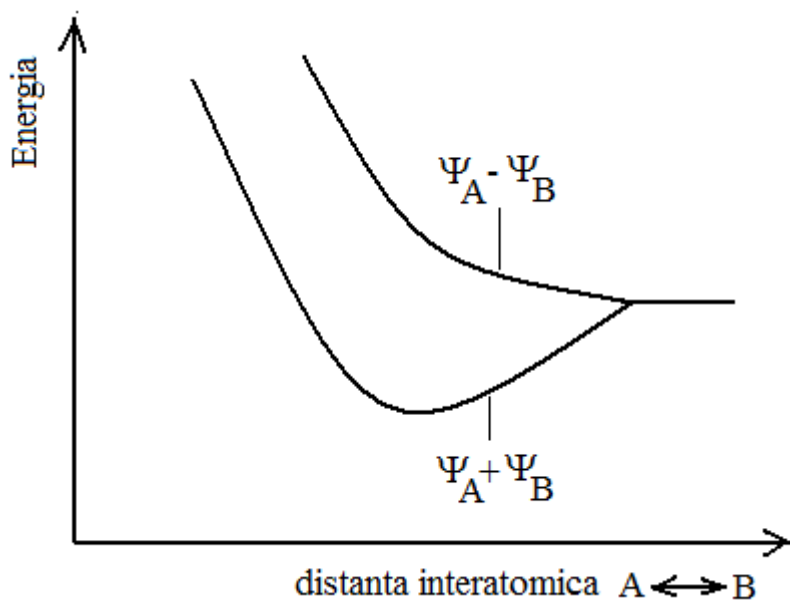
atom, dar si interferentele undei directe a unui atom cu unda reflectata a vecinului sau; combinatiile distincte care se obtin sunt  $\psi(\pm) = \psi_A \pm \psi_B$ ;

- in spatiul dintre cei doi atomi, electronii sunt distribuiti cu densitatile de probabilitate  $p = |\psi(\pm)|^2$ ;  $|\psi(+)|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi}{a} x$ ;  $|\psi(-)|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi}{a} x$ ;



- ✓ *Orbitalul  $\psi_A + \psi_B$  descrie o distributie a electronilor cu probabilitate mare in vecinatatea nucleelor; in aceasta situatie, atractia electron-nucleu este semnificativa, iar ecranarea nucleu-nucleu scade repulsia dintre nuclee;*
  - ✓ *orbitalul  $\psi_A - \psi_B$  descrie o distributie a electronilor cu probabilitate mare departe de nuclee si ecraneaza slab repulsia dintre acestea*
- forma simetrica (+) descrie distributia de electroni in starea de stabilitate mai mare (de energie mai joasa) a ansamblului celor doi atomi, in timp ce forma antisimetrica (-) descrie starea mai putin stabila;
  - In cazul unui cristal format din N atomi, se combina N orbitali atomici in orbitali moleculari (de legatura): jumatate din combinatii sunt **bonding** (de energie joasa), iar jumatate sunt **antibonding** (de energie ridicata). La echilibru, sunt ocupate starile de energie joasa (bonding), in timp ce in prezenta unui camp extern de forte, sistemul poate ocupa starile de energie mai mare; atat orbitalii de legatura cat si cei de nelegatura sunt in numar de N si sunt dispusi cvasicontinuu in **benzi de energie permisa**;

- In functie de natura atomilor si de simetria ansamblului lor, este posibila separarea benzii orbitalilor de legatura de banda celor de nelegatura, printr-o *banda de stari nepermise*, sau suprapunerea celor doua benzi;



Starea descrisa de orbitalul  $\psi_A + \psi_B$  este mai stabila decat cea descrisa de orbitalul  $\psi_A - \psi_B$

➤ **Funcțiile și valorile proprii ale electronului în cristal în modelul electronilor strans legați**

- Hamiltonianul unielectronic pentru electronul în molecula (sau dimerul AB):

$$H\psi = E\psi$$

- hamiltonianul contine termenii energie cinetice a atomilor și energia potentiala de interacție dintre nuclee și dintre electron și potentialul celorlalti atomi;
- funcțiile de unda  $\psi$  descriu electronul legat (în molecula ca unitate chimica și structurala a solidului, sau într-un dimer format printr-o legatura –covalenta- care asigura stabilitatea structurii cristaline); acest

orbital molecular este policentric (descrie miscarea electronului in jurul tuturor nucleelor atomilor din molecula/legatura);

- functiile de unda moleculare se aleg ca fiind combinatii liniare de orbitali atomici, cu coeficienti reali care depind de natura atomilor si de simetria structurii;
- stările proprii  $E$  sunt stări energetice moleculare (stări ale electronului legat).
- consideram cazul unui solid simplu, format din  $N$  atomi, cu 1 atom pe celula unitate; functia de unda a cristalului, solutie a hamiltonianului se poate scrie:

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k$$

$$H \sum_k c_k \varphi_k = E \sum_k c_k \varphi_k$$

- unde functiile  $\varphi_k$  sunt orbitali atomici;
- multiplicam ecuatia cu  $\varphi_i^*$  si integram pe volumul cristalului:

$$\sum_k c_k \int \varphi_i^* H \varphi_k d\tau = E \sum_k c_k \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau$$

- cu notatiile

$$H_{ik} = \int \varphi_i^* H \varphi_k d\tau$$

$$S_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau$$

- se obtin  $N$  ecuatii seculare ( $i = 1 \div N$ ) pentru coeficientii  $c_k$ :

$$\sum_k c_k [H_{ik} - E S_{ik}] = 0$$

***Cazul particular al cristalului cu doi atomi A si B***

- pentru solutia simetrica:

$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$H(c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) = E(c_A \varphi_A + c_B \varphi_B)$$

- multiplicam ecuatia cu  $\varphi_A^*$  si integram pe volumul cristalului:

$$\sum_k c_k \int \varphi_i^* H \varphi_k d\tau = E \sum_k c_k \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau$$

$$c_A \int \varphi_A^* H \varphi_A d\tau + c_B \int \varphi_A^* H \varphi_B d\tau = E c_A + E c_B \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau$$

- cu notatiile:

$$\alpha_A = H_{AA} = \int \varphi_A^* H \varphi_A d\tau; \alpha_B = H_{BB} = \int \varphi_B^* H \varphi_B d\tau$$

$$\beta = H_{AB} = \int \varphi_A^* H \varphi_B d\tau = H_{BA} = \int \varphi_B^* H \varphi_A d\tau$$

$$S_{AA} = \int \varphi_A^* \varphi_A d\tau = 1; S_{BB} = \int \varphi_B^* \varphi_B d\tau = 1$$

$$S = S_{AB} = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau = S_{BA} = \int \varphi_B^* \varphi_A d\tau$$

$$c_A[\alpha_A - E] + c_B[\beta - ES] = 0$$

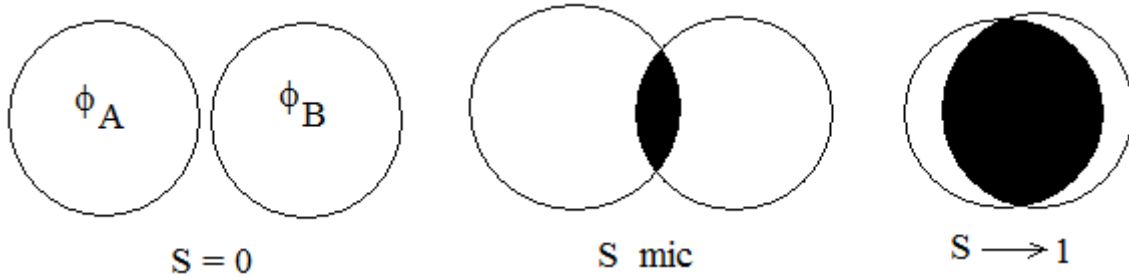
$$c_A[\beta - ES] + c_B[\alpha_B - E] = 0$$

- solutiile ecuatiilor seculare sunt coeficientii  $c_A, c_B \neq 0$ ;

### ***Semnificatiile integralelor***

- $\alpha_A$  ( $\alpha_B$ ), reprezinta energia electronului legat la atomul A, in prezenta atomului B (energia electronului legat la atomul B, in prezenta atomului A); deoarece interactiile dintre nucleele atomilor A si B si cele dintre electronul A si nucleul B (electronul B si nucleul A) sunt de natura coulombiana, acest tip de integrala se numeste ***integrala coulombiana*** si depinde de natura atomilor; valoarea ei creste cu cresterea electronegativitatii atomilor;

- $\beta$  si  $S$  depind de gradul de suprapunere a orbitalilor atomici  $\phi_A$  si  $\phi_B$ ;  $S$  se numeste *integrala de acoperire* (de *suprapunere*), iar  $\beta$  se numeste *integrala de rezonanta*.



Stari caracterizate de valoarea integralei de schimb

### ➤ Structura de benzi energetice

- *utilizand proprietatile de simetrie ale potentialului cristalin si ale functiilor Bloch;*
- ecuatia Schrödinger a electronului in cristal:

$$H(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi(\vec{r})$$

- $V(\vec{r})$  contine interactia electron-electron si interactia electron-potentialul ionilor si este invariant la translatie;
- $H(\vec{r})$  este invariant la translatie;
- simetria hamiltonianului determina simetria solutiilor (functii proprii si valori proprii);
- modelul de banda al starilor proprii este o consecinta a invariantei la operatiile de simetrie ale cristalului;
- solutiile ecuatiei Schrödinger sunt functii Bloch:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r})$$

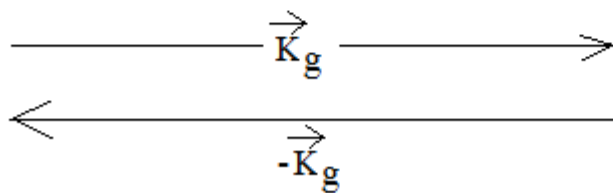
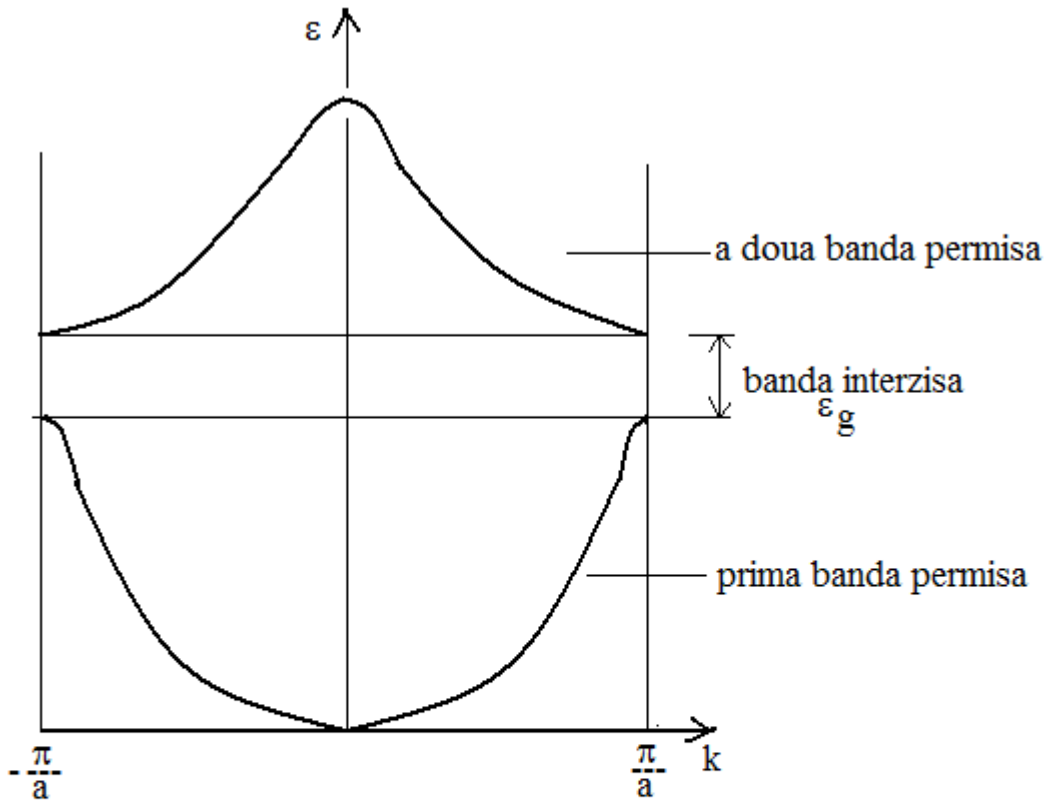
$$u(\vec{k}, \vec{r}) = u(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l)$$

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l)$$

- Valorile proprii ale energiei au proprietatea:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{K}_g)$$

$\vec{K}_g$  este vector al rețelei reciproce; valorile distincte ale vectorului de unda  $\vec{k}$  sunt cele situate în prima zonă Brillouin (IZB); toate valorile funcției  $E(\vec{k})$  pot fi reprezentate în IZB, în cadrul *schemei reduse*:



$$\varepsilon\left(\frac{\pi}{a}\right) = \varepsilon\left(\frac{\pi}{a} - \frac{2\pi}{a}\right) = \varepsilon\left(-\frac{\pi}{a}\right)$$

Reprezentarea energiei în schema redusă

- Considerăm cazul particular al unui solid cu  $N$  atomi, cu un singur orbital de valență  $\varphi(\vec{r})$ ; funcția de undă a electronului în cristal (funcție Bloch) se poate scrie:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\vec{R}_m} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

- Cu proprietatea de invarianta la translatie:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_p) = e^{i\vec{k}\vec{R}_p} \psi(\vec{k}, \vec{r})$$

- Energia electronului este valoarea proprie a hamiltonianului:

$$E(\vec{k}) = \int \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) H \psi(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{N} \sum_m \sum_p e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_p)} \int \varphi_m H \varphi_p d\vec{r}$$

$$\checkmark \text{ Unde } \varphi_m = \varphi(\vec{r} - \vec{R}_m), \varphi_p = \varphi(\vec{r} - \vec{R}_p)$$

- ✓ Integrala  $\int \varphi_m H \varphi_p d\vec{r}$  are valori semnificative daca  $m$  si  $p$  se refera la aceeasi pozitie atomica sau la pozitii de atomi vecini de ordinul intai, si scade rapid cu distanta dintre atomi; se fac notatiile uzuale:

$$\int \varphi_m H \varphi_p d\vec{r} = -\alpha \text{ pentru } m = p$$

$$\int \varphi_m H \varphi_p d\vec{r} = -\gamma \text{ pentru } m, p \text{ vecini de ordinul intai}$$

$$\int \varphi_m H \varphi_p d\vec{r} = 0 \text{ pentru toti ceilalti atomi}$$

$$E(\vec{k}) = -\alpha - \gamma \sum_m e^{i\vec{k}\vec{R}_m}$$

(semnul minus pentru integralele  $\alpha$  si  $\gamma$  este asigura o scalare convenabila a energiei electronului legat)

- ✓ Suma se efectueaza numai pe vecinii de ordinul intai, iar  $\vec{R}_m$  sunt vectorii de pozitie ai atomilor vecini de ordinul intai (din celula elementara).

- ✓ In cazul particular al unei retele patratice 2D,  $\{\vec{R}_m\} = \{(a, 0), (-a, 0), (0, a), (0, -a)\}$ . Pentru  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ ,

$$E(\vec{k}) = -\alpha - 2\gamma(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$$

- ✓ Tinand cont de valorile  $\cos(k_x a), \cos(k_y a) \in [-1, 1]$ , energia ia valori in intervalul  $[-\alpha - 4\gamma, -\alpha + 4\gamma]$ , distribuite intr-o banda cu largimea  $\Delta E(\vec{k}) = 8\gamma$ .

- Pentru valori  $\vec{k} \rightarrow 0$  (centrul zonei Brillouin),



$$\cos(k_x a) \approx 1 - \frac{1}{2} k_x^2 a^2; \cos(k_y a) \approx 1 - \frac{1}{2} k_y^2 a^2$$

$$E(\vec{k}) \approx -\alpha - 2\gamma(1 - \frac{1}{2} k_x^2 a^2 + 1 - \frac{1}{2} k_y^2 a^2)$$

$$E(\vec{k}) \approx -\alpha - 4\gamma + (k_x^2 + k_y^2) a^2$$

- Suprafetele izoenergetice sunt cercuri (sfere in 3D), ca si in cazul electronului liber, cu centrul in centrul zonei Brillouin;
- ✓ Pentru marginea zonei Brillouin,  $k_x, k_y \rightarrow \frac{\pi}{a}$ ; putem scrie:

$$k_x = \frac{\pi}{a} - \delta_x; k_y = \frac{\pi}{a} - \delta_y$$

$$\cos\left(\frac{\pi}{a} - \delta_x\right) a = \cos\left(\frac{\pi}{a} a\right) \cos(\delta_x a) + \sin\left(\frac{\pi}{a} a\right) \sin(\delta_x a)$$

$$\cos\left(\frac{\pi}{a} - \delta_y\right) a = \cos\left(\frac{\pi}{a} a\right) \cos(\delta_y a) + \sin\left(\frac{\pi}{a} a\right) \sin(\delta_y a)$$

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= -\alpha - 2\gamma(\cos(\pi - \delta_x a) - \cos(\pi - \delta_y a)) \\ &= -\alpha - 2\gamma(\cos(\pi) \cos(\delta_x a) - \sin(\pi) \sin(\delta_x a) \\ &\quad + \cos(\pi) \cos(\delta_y a) - \sin(\pi) \sin(\delta_y a)) \\ &= -\alpha + 2\gamma(\cos(\delta_x a) + \cos(\delta_y a)) \\ &= -\alpha + 4\gamma - \gamma(\delta_x^2 + \delta_y^2) a^2 \end{aligned}$$

- Suprafetele izoenergetice sunt cercuri (sfere in 3D), ca si in cazul electronului liber, cu centrul in colturile zonei Brillouin;
- ✓ La mijlocul benzii ( $E(\vec{k}) = -\alpha, \gamma \neq 0$ , in expresia simetrica

$$E(\vec{k}) = -\alpha - 2\gamma(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)),$$

ecuatia

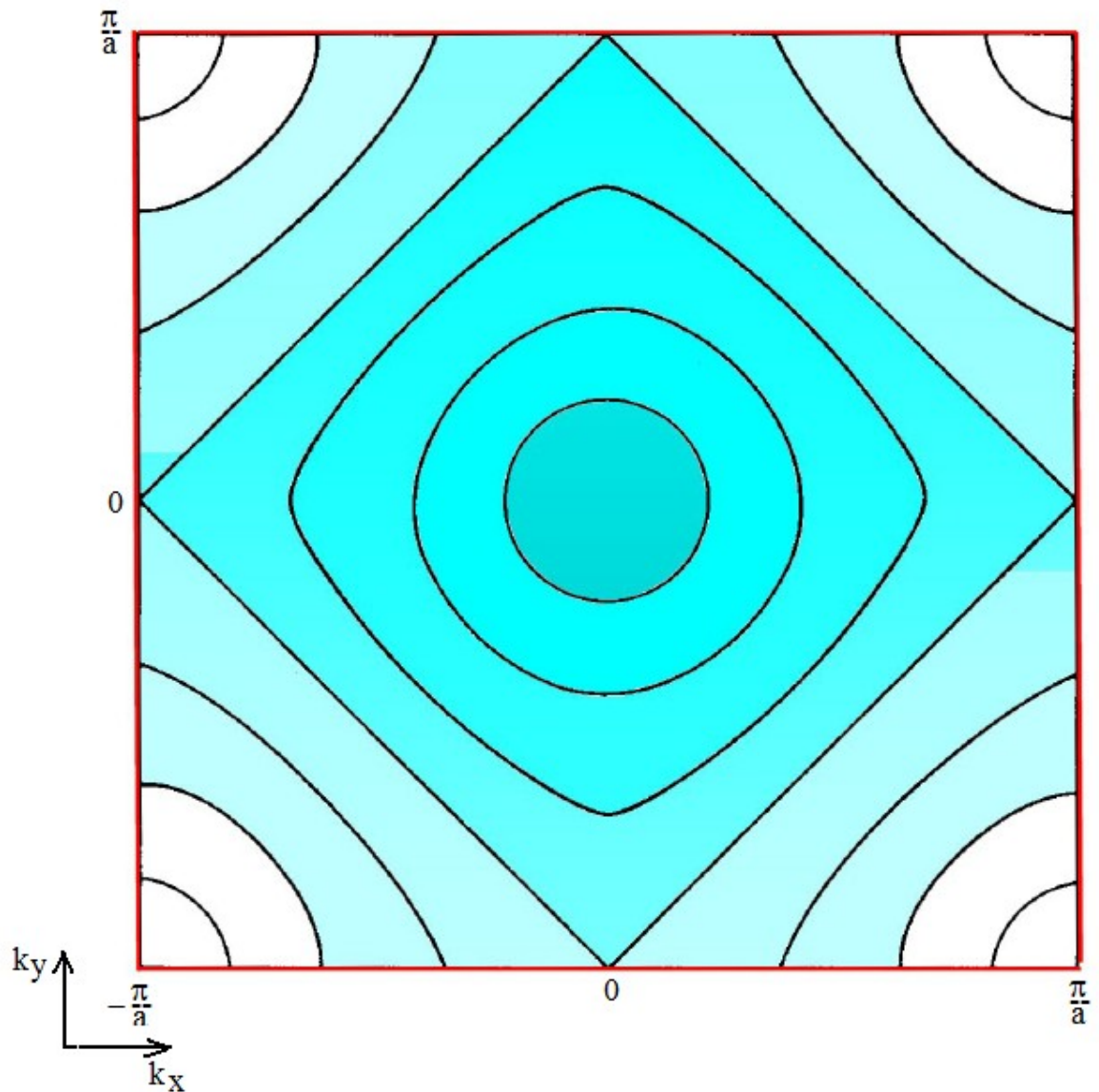
$$\cos(k_x a) + \cos(k_y a) = 0$$

Conduce la solutia:

$$k_x a = \pi - k_y a$$

(ecuatia unei drepte)

- ✓ Pentru întreaga zona Brillouin, se obține reprezentarea suprafețelor izoenergetice în structura patratică 2D:



### **Concluzii:**

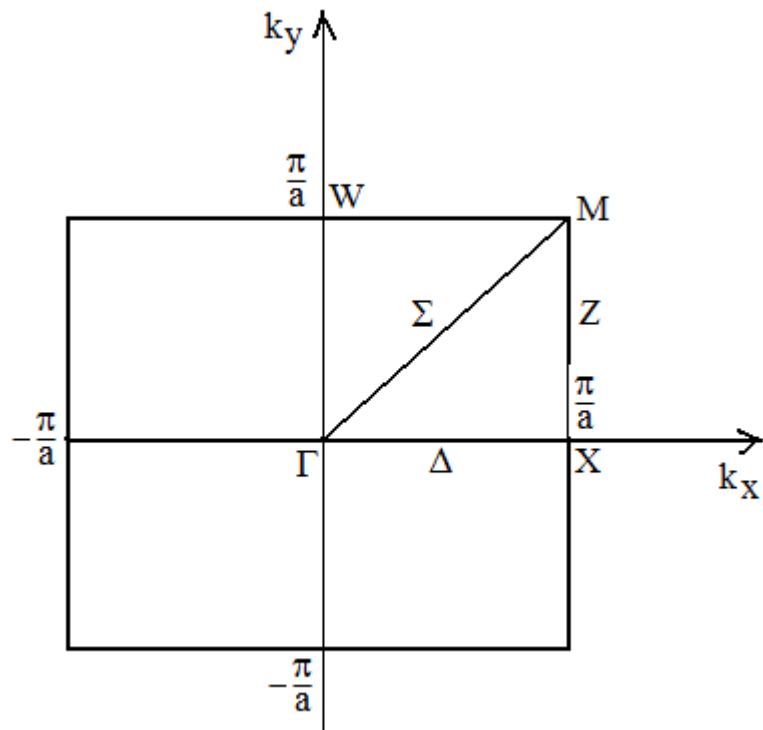
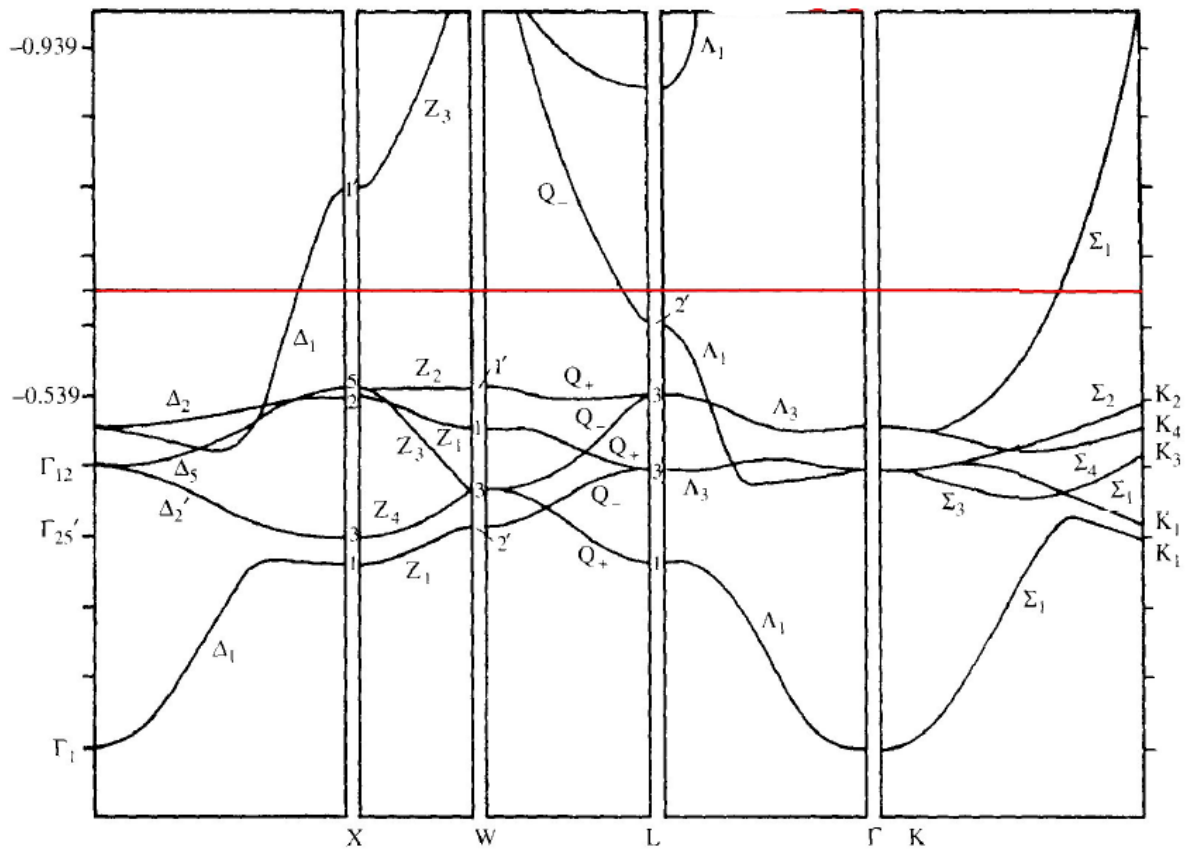
- largimea benzii de energie  $E(\vec{k})$  depinde de integrala de schimb  $\gamma$ ;
- la centrul și la marginea zonei Brillouin, energia are o dependență patratică de  $k$ ;

### **Consecințe-exemple**

- în metalele de tranziție (cu orbitali de valență  $d$  și  $s$ ), benzile  $d$  sunt înguste (deoarece orbitalii  $d$  au extindere spațială

mica), iar benzile s sunt largi (deoarece orbitalii s au extindere spatia la mare);

- structura de benzi a cuprului (structura CFC), in lungul directiilor de simetrie maxima:



$$\Gamma = (0,0) \left( \frac{\pi}{a} \right)$$

$$M = (1,1) \left( \frac{\pi}{a} \right)$$

$$X = (1,0) \left( \frac{\pi}{a} \right)$$

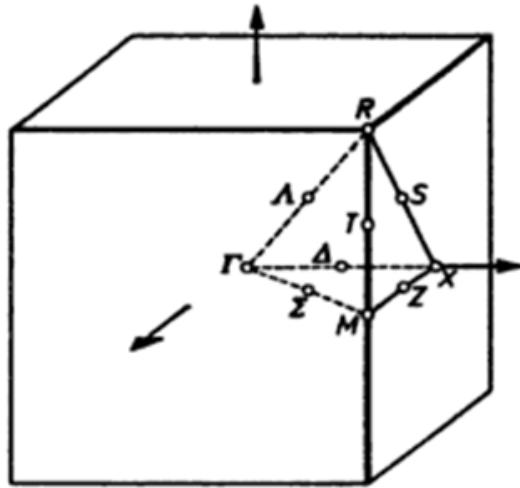
$$W = (0,1) \left( \frac{\pi}{a} \right)$$

$$\Delta = (k, 0) \left( \frac{\pi}{a} \right), 0 < k < 1$$

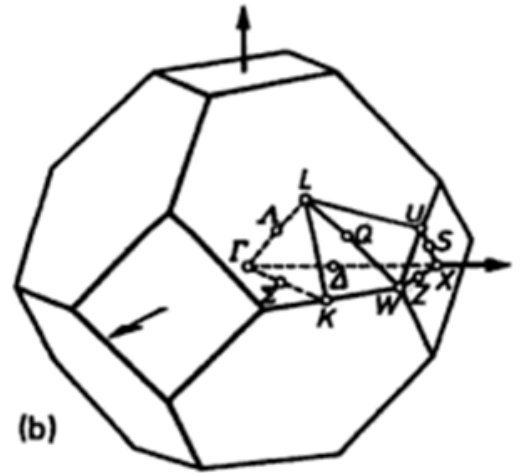
$$\Sigma = (k, k) \left( \frac{\pi}{a} \right), 0 < k < 1$$

$$Z = (1, k) \left( \frac{\pi}{a} \right), 0 < k < 1$$

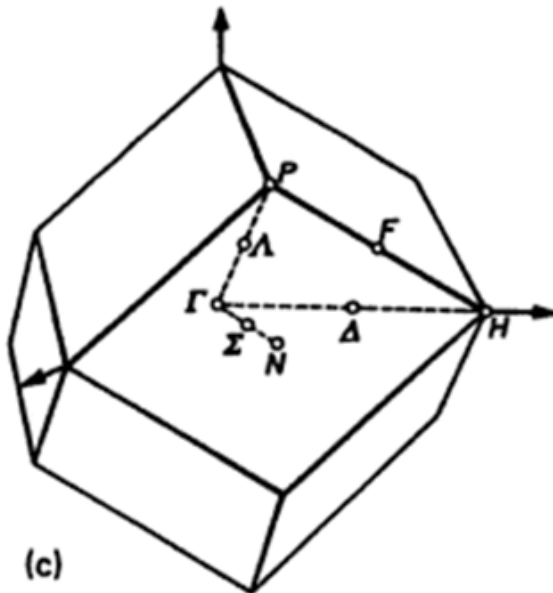
Coordonatele nodurilor si a punctelor caracteristice de pe directii de simetrie inalta din zona Brillouin a retelei 2D CFC



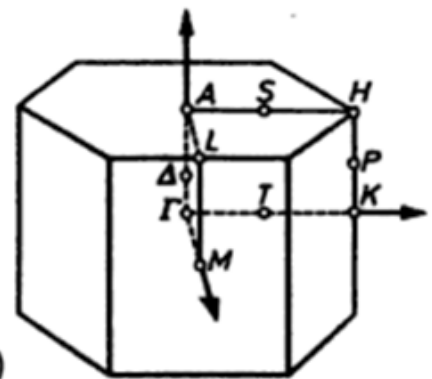
(a)



(b)



(c)



(d)

Puncte si directii de simetrie inalta in zona Brillouin a retelelor 3D, marcate prin notatia conventionala: (a) cubica simpla, (b) cubica cu fete centrate, (c) cubica cu volum centrat, (d) hexagonala

➤ **Structura de benzi utilizand teoria perturbatiilor**

- **utilizand proprietatile de simetrie si teoria perturbatiilor pentru cazul unui potential cristalin slab si corectii mici ale amplitudinii functiilor Bloch;**(ceea ce apropie aproximatia de cea a electronilor slab legati)
- se scriu  $V(\vec{r})$ ,  $u_n(\vec{k}, \vec{r})$  (si deci  $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ ) sub forma unor serii Fourier:

$$V(\vec{r}) = \sum_p V(\vec{K}_p) e^{i\vec{K}_p \vec{r}}$$

(se exclude valoarea  $p = 0$ , pentru care se obtine valoarea medie a potentialului din aproximatia electronilor liberi)

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_{cris}}} e^{i\vec{k} \vec{r}} \sum_m u_n(\vec{K}_m) e^{i\vec{K}_m \vec{r}}$$

- pentru  $m = 0$  se obtine unda Bloch neperturbata;
- $\vec{K}_p$  si  $\vec{K}_m$  vectori ai retelei reciproce;
- inlocuim in ecuatia Schrödinger:

$$\frac{1}{\sqrt{V_{cris}}} \sum_m \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_m)^2 - E_n(\vec{k}) + \sum_p V(\vec{K}_p) e^{i\vec{K}_p \vec{r}} \right] \cdot u_n(\vec{K}_m) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_m) \vec{r}} = 0$$

- inmultim cu  $\frac{1}{\sqrt{V_{cris}}} e^{-i(\vec{k} + \vec{K}_m) \vec{r}}$  si integram pe volumul cristalului;

$$\sum_m \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_m)^2 - E_n(\vec{k}) \right] \cdot u_n(\vec{K}_m) + \sum_m u_n(\vec{K}_m) e^{i\vec{K}_m \vec{r}} \sum_p V(\vec{K}_p) e^{i(\vec{K}_p - \vec{K}_m) \vec{r}} = 0$$

- consideram coeficientii  $u_n(\vec{K}_m)$  foarte mici si  $u_n(\vec{K}_m) \approx u_n(0)$
- pentru  $p = m$ ,  $V(\vec{K}_p) \rightarrow V(\vec{K}_m)$
- $E_n(\vec{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  (starea neperturbata);
- se obtine:

$$u_n(\vec{K}_m) \approx \frac{V(\vec{K}_m)}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{k} + \vec{K}_m)^2 - k^2]}$$

- cand este indeplinita conditia de reflexie Bragg,  $k^2 = (\vec{k} + \vec{K}_m)^2$ , coeficientii  $u_n(\vec{K}_m)$  au valori semnificative; considerand numai coeficientul  $u_n(0)$  si  $\vec{K}_m = \vec{K}_g$ , vector al retelei reciproce, ecuatia devine:

$$\left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] \cdot u_n(0) = -V(\vec{K}_g) \cdot u_n(0)$$

- de unde se obtine energia:

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \mp V(\vec{K}_g)$$

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(\vec{K}_g)|$$

- energia electronului in cristal nu are valori in intervalul  $V(\vec{K}_g)$ , care reprezinta transformata Fourier a potentialului cristalin;
- valorile energiei electronului in cristal sunt situate in benzi de valori permise, separate de benzi de valori interzise; structura de benzi depinde de natura atomilor si de simetria structurii cristalului.