

# Chimie Anorganica Moderna: Cuanto-chimie si cristalografie

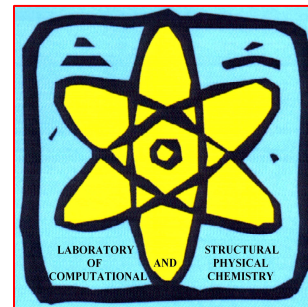
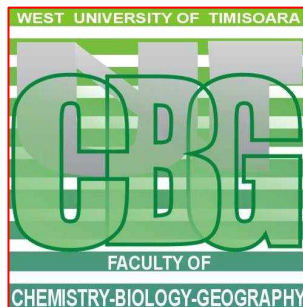
## L6: MODELUL CUANTIC AL ELECTRONILOR LIBERI ÎN CRISTAL

### Conf. Dr. Mihai V. PUTZ

Chemistry Department, West University of Timisoara,  
Pestalozzi Street No.16, Timisoara, RO-300115, Romania;  
E-mails: [mvputz@cbg.uvt.ro](mailto:mvputz@cbg.uvt.ro) or [mv\\_putz@yahoo.com](mailto:mv_putz@yahoo.com) ;  
Web: <http://www.cbg.uvt.ro/mvputz>

Member of American Chemical Society  
Member of European Society of Mathematical Chemistry

Editor in-Chief of *Int. J. Chem. Model.* (at NOVA Publishers)  
Editor in-Chief of *Int. J. Environ. Sci.* (at SERIALS Publishers)  
Guest Editor & Editor of *Int. J. Mol. Sci.* (at MDPI Organization)



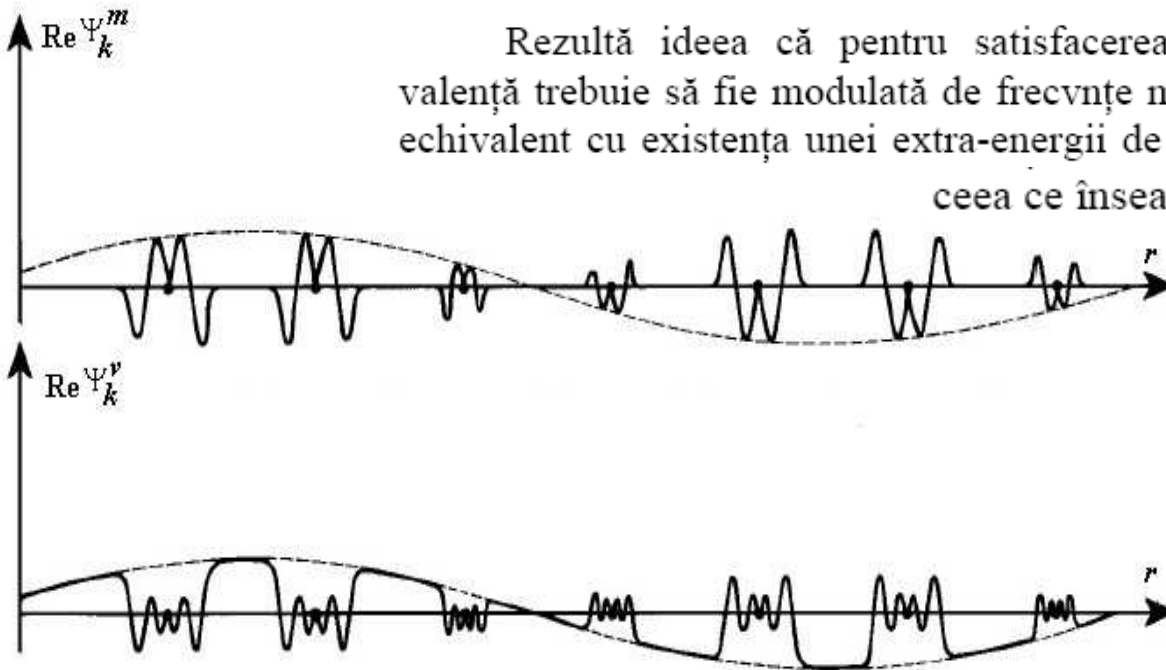
stare de miez  $\Psi^m$

stare de valență  $\Psi^v$

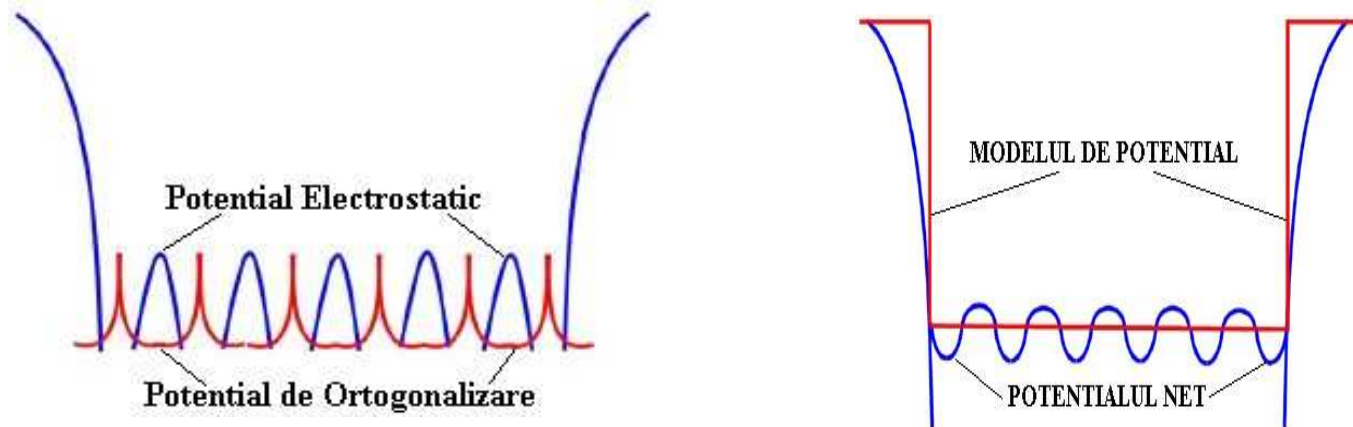
Din punct de vedere cuantic, ca o astfel de separare de stări să fie validă este necesar ca eigen-funcțiile asociate să fie ortogonale,

$$\int \Psi^m(r)\Psi^v(r)dv = 0$$

Rezultă ideea că pentru satisfacerea ortogonalității, eigen-funcția de valență trebuie să fie modulată de frecvențe mari și multe noduri  $k$ , ceea ce este echivalent cu existența unei extra-energie de valență:  $k$  mare înseamnă  $p$  mare, ceea ce înseamnă energie  $E=p^2/2m$  mai mare.



*Construcția potențialului de ortogonalizare pentru cel periodic Coulombian (stânga), cu efectul în apariția potențialului net și a modelului de potențial al electronilor liberi într-un cristal (dreapta).*



Acest tip de tratare este fundamentat prin așa numita *teorie a pseudo-potențialelor*, din care, în cazul de față rezultă *imaginea electronilor liberi* din cristal ce se mișcă într-o groapă de potențial (de lungimea  $L$ , lungimea cristalului).

## Ecuția Schrödinger

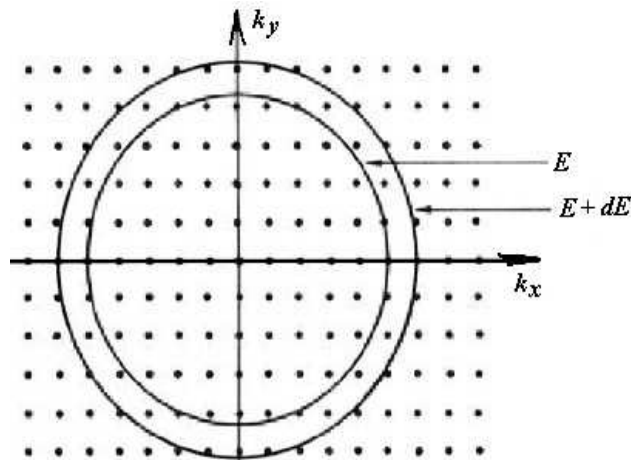
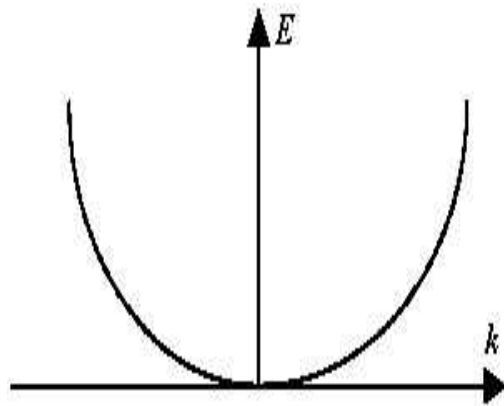
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi = E\Psi$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + k\Psi(x) = 0$$

$$V(r)=0$$

$$E = E_{\text{Coulombic(Miez)} + \text{Ortogonal(Valenta)} - V_{\text{Coulombic}}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$$



*Dependența parabolică E-k (stânga) și proiecția acesteia în spațiul k-reciproc (dreapta).*

## Eigen-soluțiile ecuației

$$\Psi_k^{1,2}(x) = c_{1,2} \exp(\pm ikx)$$

$$\int_0^L [\Psi_k^{1,2}(x)]^* \Psi_k^{1,2}(x) dx = 1 \Rightarrow c_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

$$\Psi_k^{1,2}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(\pm ikx)$$

Dacă se exploatează și condiția de periodicitate a cristalului, atunci și egen-functiile trebuie să fie periodice la capetele cristalului, ceea ce generează cuantificarea lui  $k$  în cristal:

$$\Psi_k^{1,2}(x=0) = \Psi_k^{1,2}(x=L) \Leftrightarrow 1 = \exp(ikL) \Rightarrow k = n \frac{2\pi}{L}$$

ceea ce înseamnă că stările electronice permise în cristal sunt uniform distribuite în spațiul reciproc  $k$  la distanța  $2\pi/L$  unele de altele. Acest rezultat permite introducerea noțiunii de *densitate a stărilor electronice*, ca inversul separării lor:

$$g(k) = \frac{L}{2\pi}$$

astfel încât numărul de stări electronice permise în intervalul  $(k, k+dk)$  va fi dat de  $g(k)dk$ .

Dacă se consideră  $N$  celule unitate cubice (de latura  $a$ ) în cristal, atunci

$$L = Na$$

iar numărul total de stări permise în prima zona Brillouin ( $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ ) va fi:

$$\int_{-\pi/a}^{+\pi/a} g(k) dk = \frac{L}{2\pi} \frac{2\pi}{a} = \frac{L}{a} = N$$

adică egal cu numărul de celule unitate (nu de atomi!) din sistem. Acest important rezultat permite așadar caracterizarea cuantică a întregului cristal prin analiza redusă în spațiul reciproc la nivelul primei zone Brillouin.

Mai mult, în cazul 3D pentru un cristal isotrop se poate scrie succesiv:

$$g(k) dk = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{v}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{v}{2\pi^2} k^2 dk$$

pentru dependența  $E = E(k)$  se ia prima derivată

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m_e} k = \frac{\hbar^2}{m_e} \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} = \hbar \sqrt{\frac{2E}{m_e}}$$

se poate rescrie densitatea de stări permise

$$g(E) = 2g(k) \frac{dk}{dE} = \frac{vm_e}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e E}$$

În plus, densitatea de stări  $g(E)$  permite evaluarea *numărului de electroni liberi* din cristal prin integrarea după întreg spectrul energetic.

Aici se introduce o altă noțiune fundamentală: nivelul energetic maxim ce poate fi populat de electroni este o mărime finită și se denumește (*energie*) *nivel Fermi* și se notează cu  $E_F$ .

Acest nivel nu poate fi infinit, altfel s-ar crea imaginea de electroni auto-ionizați din cristal. Așadar, numărul electronilor liberi dintr-un cristal izotrop va fi:

$$N_e = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{v\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{v\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2\hbar^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

relație ce permite, în primul rând, folosirea ei inversă, exprimând energia Fermi în funcție de numărul de electroni liberi din cristal:

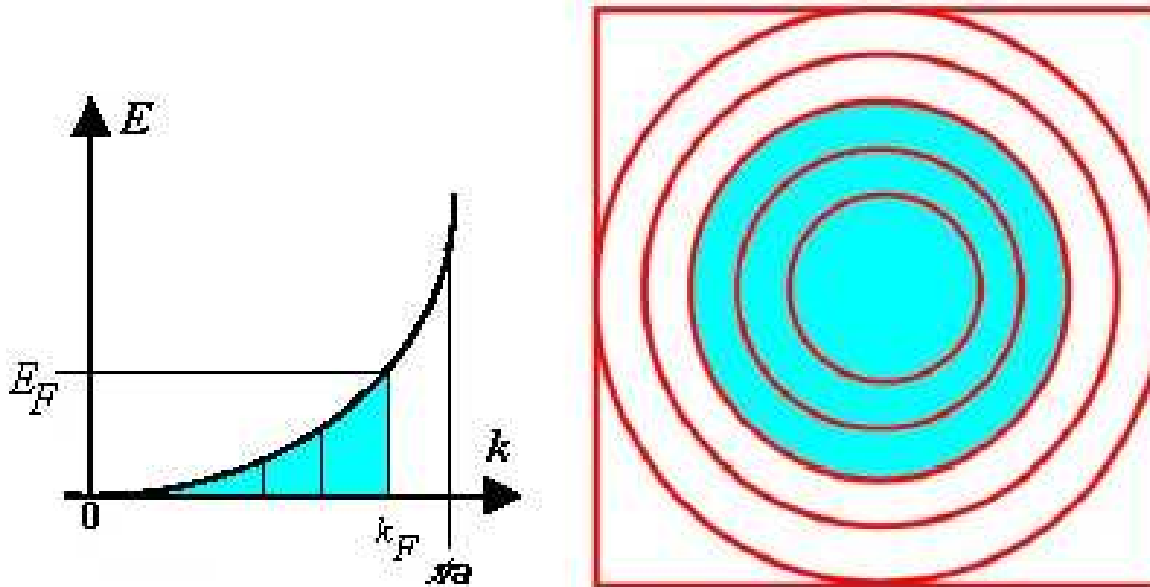
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3\pi^2 N_e}{v} \right)^{2/3}$$

și, apoi, introducerea și a vectorului de undă asociat acestei energii

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \Rightarrow k_F = \left( \frac{3\pi^2 N_e}{v} \right)^{1/3}$$



raportarea energiei Fermi la spațiul reciproc al  $k$ -punctelor



*Ocuparea nivelelor energetice permise până la nivelul Fermi ( $E_F$ ) de electronii liberi ai unui cristal (stânga) și suprafața -sfera cu proiecția cerc- Fermi de rază  $k_F$  în prima zonă Brillouin (dreapta).*



În relație cu energia și vectorul de undă Fermi se pot introduce și alte mărimi de interes, precum *viteza Fermi*  $v_F$ , apelându-se la relația dintre viteza  $v$  și impulsul  $p$  prin intermediul masei  $m$ ,  $v = p/m$ ,

$$v_F = \frac{p_F}{m_e} = \frac{\hbar k_F}{m_e}$$

pentru un solid cubic tipic cu  $a = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$

există un atom cu 1 electron de valență pe celula unitate

$N_e/v$  de cca.  $6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$     $E_F \approx 9 \times 10^{-19} \text{ J} = 6 \text{ eV}$     $k_F \approx 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$     $v_F \approx 1.4 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$

*energia totală a electronilor într-un cristal*

$$\langle E \rangle = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \frac{v \sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{v \sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} E_F^{5/2} = \frac{3}{5} N_e E_F = \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} \right] \frac{3}{5} N_e^{5/3}$$

care, printre altele, indică o energie medie pe electron de mărimea  $(3/5)E_F$