

Molecole poliatomiche. Orbitali Molecolari

Concetto di bonding ed antibonding : dipende dal numero dei nodi

Quali legami sono possibili ?

Utilizzo della teoria dei gruppi per prevedere le combinazioni ‘permesse’

Le etichette degli OM saranno in generale più complesse (non solo σ , π)

Regole di costruzione degli OM :

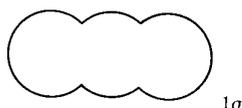
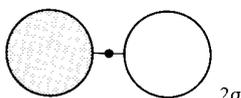
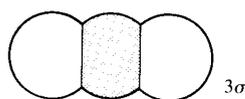
Simmetria, Energia, Relazioni di Fase

Per la molecola H_2 , LCAO ha fornito

$1\sigma = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B)$	bonding	ψ_+
$2\sigma = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B)$	antibonding	ψ_-

La molecola lineare H_3

Orbitali	Carattere	Energia	Nodi
$1\sigma = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$	bonding (A-B ; B-C ; A-C)	bassa	0
$2\sigma = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(C)$	non -bonding	media	1
$3\sigma = \phi_{1s}(A) - 2\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$	antibonding (A-B ; A-C)	alta	2

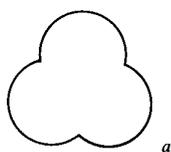
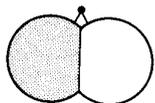
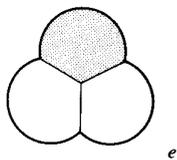


All'aumentare del numero dei nodi, gli elettroni sono rimossi dalle zone internucleari : aumenta il carattere di antilegame.

Fig. 3.1 The three molecular orbitals of the linear H_3 molecule formed from overlap of the $H\ 1s$ orbitals. Throughout this chapter, white and gray or different shades of gray denote opposite signs of the wavefunction.

La molecola triangolare H_3

Ipotesi : triangolo equilatero



Gli orbitali hanno la STESSA forma matematica, ma, data la diversa disposizione geometrica, DIVERSA forma geometrica (nodi ed energie !).

L'orbitale 1σ è completamente legante (bonding A-B ; B-C ; A-C, Energia bassa, 0 nodi)

Gli orbitali 2σ e 3σ sono alla STESSA energia (sono rigorosamente DEGENERI)

Fig. 3.2 The three molecular orbitals of the equilateral triangular H_3 molecule formed from overlap of the H 1s orbitals.

- Come è possibile ? Teoria dei gruppi
- Come è fisicamente *comprensibile* ?
- In 2σ , avvicinare A e C comporta un incremento dell'antibonding A-C
- In 3σ , avvicinare A e C comporta un incremento del bonding A-C
- Quando la distanza H_A-H_C è uguale alle altre, $E(2\sigma) = E(3\sigma)$

In una molecola triangolare (D_{3h})
non si possono in realtà usare le etichette σ e π ($C_{\infty v}$)

Le etichette σ e π possono essere però utilizzate **localmente** riferendosi al carattere di un'interazione tra due atomi

Per la simmetria D_{3h} , si utilizzano le etichette :

- a per un orbitale non degenere
- e per un orbitale doppiamente degenere
- Per simmetrie superiori : t per un orbitale triplicemente degenere
- A pedice vanno spesso indicati i caratteri centrosimmetrici (g) o non (u)
- Altri pedici od apici denotano altre caratteristiche di simmetria : es. a_1'

Quindi, per H_3 triangolare :

$$a_1' = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$$

$$e = \begin{cases} \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(C) \\ \phi_{1s}(A) - 2\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C) \end{cases}$$

Che configurazione elettronica e geometria ha lo *ione* molecolare H_3^+ ?

H_3^+ contiene tre nuclei e due elettroni (in quali orbitali ?)

Utilizziamo un diagramma di correlazione :

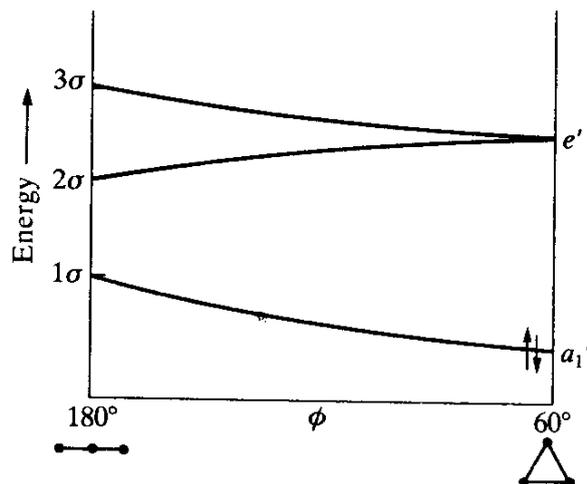


Fig. 3.3 The orbital correlation diagram for the H_3 molecule shows how the energies of the orbitals change as the linear molecule is converted into the equilateral triangular molecule.

Deformazione **continua** da lineare a triangolo equilatero :

- 1σ diventa a_1' ; 2σ e 3σ diventano e
- La configurazione $(a_1')^2$ è più stabile di $(1\sigma)^2$ (e di tutte le altre situazioni intermedie)

Quindi, H_3^+ è triangolare.

Che configurazione elettronica e geometria ha la molecola H_3 ?

H_3 contiene tre nuclei e tre elettroni (in quali orbitali ?)

Ovvero, è più stabile $(a_1')^2(e')$ o $(1\sigma)^2(2\sigma)$?

Dal diagramma quantitativo, si evince che è più stabile la forma **lineare** !

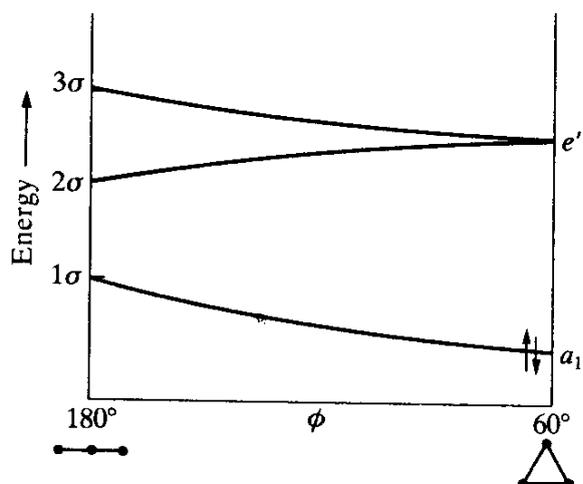


Fig. 3.3 The orbital correlation diagram for the H_3 molecule shows how the energies of the orbitals change as the linear molecule is converted into the equilateral triangular molecule.

Che configurazione elettronica e geometria ha lo ione molecolare H_3^- ?

H_3 contiene tre nuclei e quattro elettroni (in quali orbitali ?)

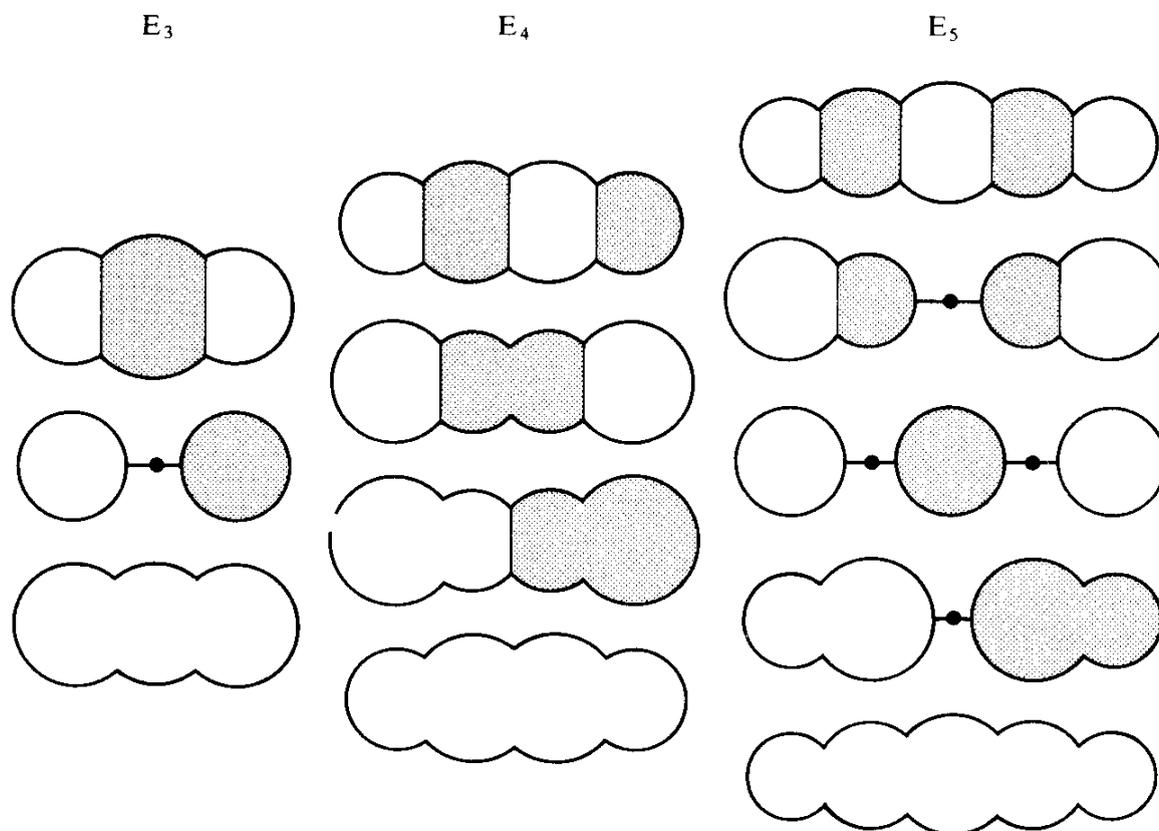
Ovvero, è più stabile $(a_1')^2(e')^2$ o $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$?

Dal diagramma quantitativo, si evince che è più stabile la forma **lineare** !

Orbitali molecolari per catene ed anelli di atomi

Esempio : sequenza di orbitali s in H_n (lineare o ciclico)
 sequenza di orbitali p in E_n (lineare o ciclico)
 ovvero : polieni, benzene ed aromatici, ozono, allile...

Combinazioni E_3 , E_4 ed E_5 lineari



Se ϕ_i è un orbitale atomico, l'orbitale LCAO è $\psi = \sum_i c_i \phi_i$

i segni dei c_i determinano le combinazioni fase/antifase
 (colorazione bianco-nera)

i valori dei c_i determinano il contributo di ϕ_i
 (dimensione dell'orbitale atomico)

I nodi, a partire dal basso, sono $0, 1, 2, \dots, n-1$

Gli orbitali hanno etichette σ

Combinazioni E₃, E₄ ed E₅ cicliche

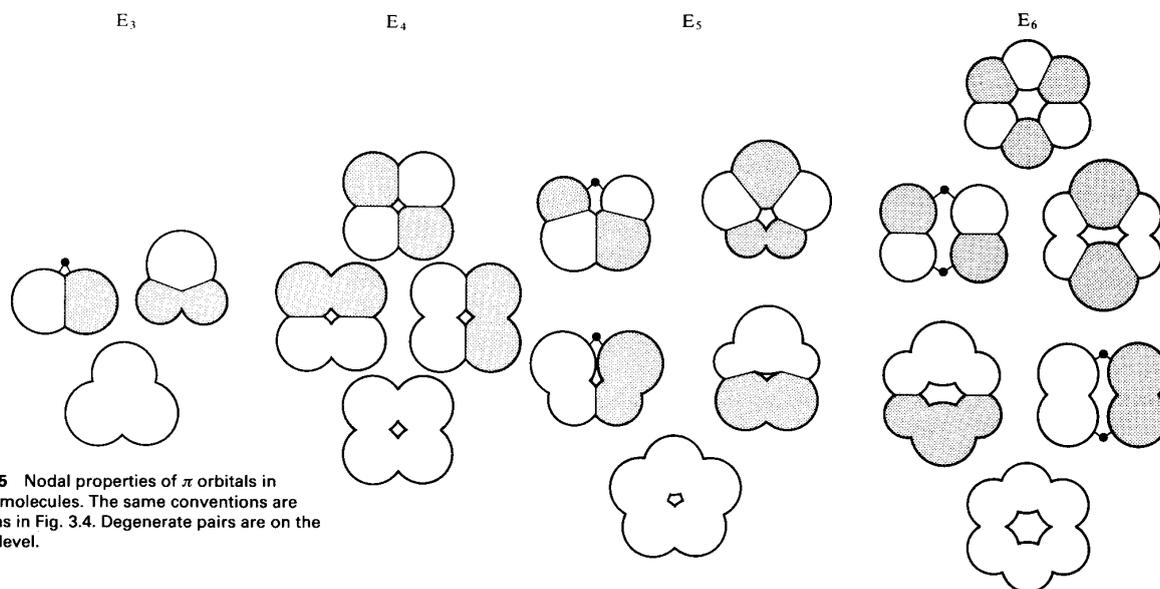


Fig. 3.5 Nodal properties of π orbitals in cyclic molecules. The same conventions are used as in Fig. 3.4. Degenerate pairs are on the same level.

La combinazione +++..+, o totalsimmetrica, è **sempre** la più bassa di energia (legante in ogni punto !)

Al crescere dei nodi, cresce l'energia

Gli orbitali hanno etichette varie (degenerazione) : *a*, *e* (ma non *t* !)

Molecole poliatomiche in generale

Dati N orbitali atomici ϕ_i , qualsiasi orbitale molecolare LCAO è $\psi = \sum_i c_i \phi_i$

Si possono costruire N orbitali LCAO. Qualsiasi altra forma è esprimibile come combinazione di 2 o più LCAO di base.

Quali saranno le regole per prevedere *qualitativamente* la scala delle energie ?

- Più nodi sono presenti, maggiore sarà l'energia di quell'OM.
- Interazioni fra atomi non adiacenti sono *debolmente* leganti per lobi della stesso segno e *debolmente* antileganti per lobi di segno opposto.
- Orbitali molecolari che nascono da orbitali atomici a bassa energia giacciono anch'essi a bassa energia (es. : orbitali *s* producono orbitali molecolari ad energia inferiori rispetto a combinazioni dei *p*).

Esempio di previsione del diagramma MO-LCAO per NH₃ :

Quali sono gli ingredienti ?

3 orbitali 1s (H) ; 1 orbitale 2s e 3 orbitali 2p (N) + **8 elettroni**.

Si possono costruire 7 (e non più di 7 !) OM indipendenti !

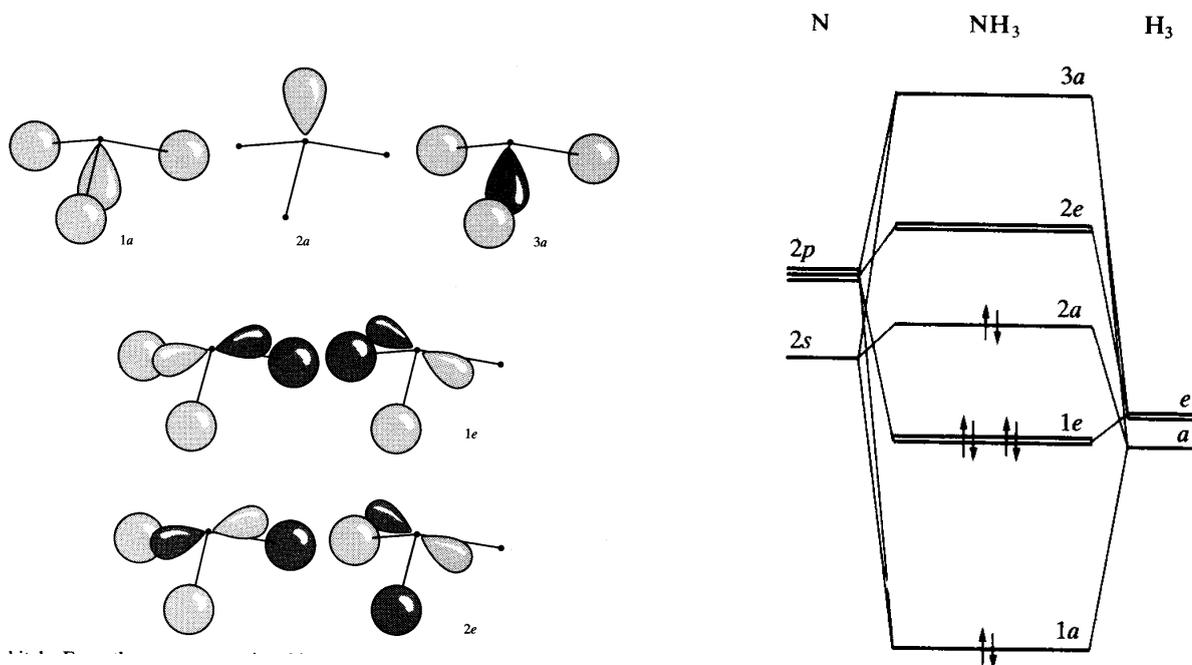


Fig. 3.8 The molecular orbital energy level diagram of NH₃ when it has its observed bond angle (107°) and bond lengths.

Vediamo NH₃ come interazione di H₃ (3 elettroni) ed N (5 elettroni).

Simmetria C_{3v} : $a^2 e$ $2s^2 2p^3$ [$a : s, p_z$; $e : p_x p_y$]

a (totalsimmetrica) si combina in fase con $2s/2p_z$	$1a$	bassa E
a (totalsimmetrica) non si combina con $2s/2p_z$	$2a$	media E
a (totalsimmetrica) si combina in antifase con $2s/2p_z$	$3a$	alta E

e (degenere) si combina in fase con $2p_x/2p_y$ (e !)	$1e$	bassa E
e (degenere) si combina in antifase con $2p_x/2p_y$ (e !)	$1e$	alta E

Configurazione elettronica : $1a^2 1e^4 2a^2$

Ovvero : 6 elettroni leganti (= 3 coppie di legame)

2 elettroni non leganti (= 1 coppia di non legame)

Ipervalenza

Molecole come SF₆, PCl₅, SiF₆²⁻, sono state descritte come stabilizzate dalla presenza di orbitali a bassa energia di tipo d (3d). E' vero ?

Caso di SF₆ : per S, 1 orbitale s e tre orbitali p
 per ogni F, 1 orbitale p (trascuriamo i l.p. su F !)
 Tot : 10 orbitali e **12 elettroni** (6 + 6x1)

Gruppo di simmetria O_h (ottaedrico) S (2s²2p⁴) [a = s ; t = p_x, p_y, p_z]
 6F (a, e, t)

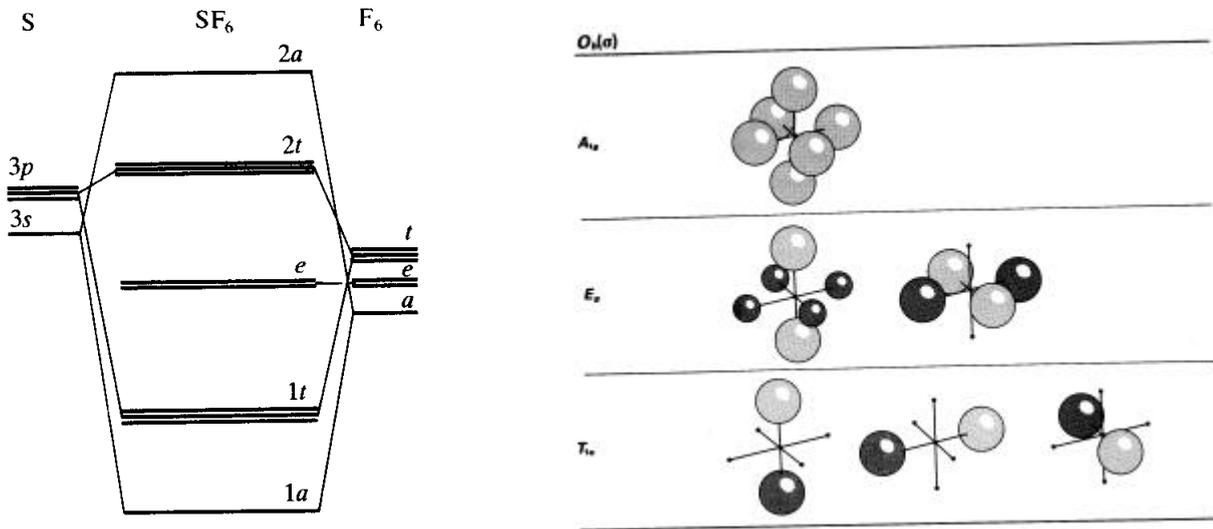


Fig. 3.9 The molecular orbital energy level diagram of SF₆.

- | | |
|---------------------------------|------------------|
| s combina in fase con a | Forte legame |
| s combina in antifase con a | Forte antilegame |
| I p combinano in fase con t | Legame |
| I p combinano in antifase con t | Antilegame |

Non ci sono orbitali su S di tipo e : rimangono invariati !

Ovvero : OM di Antilegame 2a (non degenere)
 2t (triplicemente degenere)
 OM di non legame e (doppiamente degenere)
 OM di Legame 1t (triplicemente degenere)
 1a (non degenere)

Configurazione elettronica finale : 1a²1t⁶e⁴

Numero di elettroni di legame : 4 (per 6 legami S-F !)

Ordine di legame medio : $4/6 = 2/3$

Conclusione :

NON è necessario invocare gli elettroni d per composti ipervalenti !

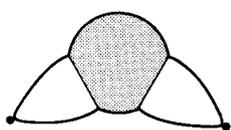
Composti elettrone-deficienti

Non ci sono sufficienti elettroni per completare una formula di Lewis !

Esempio : Diborano B_2H_6

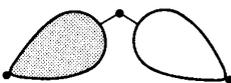
Ingredienti : $2s$ e $2p_{(x,y,z)}$ per ogni atomo di B	8 orbitali
$1s$ per ogni atomo di H	6 orbitali
Totale	14 orbitali + 12 elettroni

- Semplificazione : localizziamo 4 degli idrogeni sui frammenti BH_2
- Combiniamo 2 frammenti BH_2 e i due idrogeni a ponte, uno alla volta.
- Ogni OM sarà LCAO di sp^3 di BH_2 - $1s$ di H - sp^3 di BH_2 , proprio come H_3 lineare (o quasi...)



Combinazioni possibili :

+ - + ad alta energia



+ ... - ad energia intermedia



+ + + a bassa energia

Fig. 3.10 The molecular orbitals formed by two B orbitals and one H orbital on an atom lying between them, as in B_2H_6 . Two electrons occupy the bonding combination and hold all three atoms together.

Configurazione elettronica **per ogni interazione**

B-H-B :

$(+++)^2$, legante B-H e legante H-B **Orbitale a 3 centri - 2 elettroni**

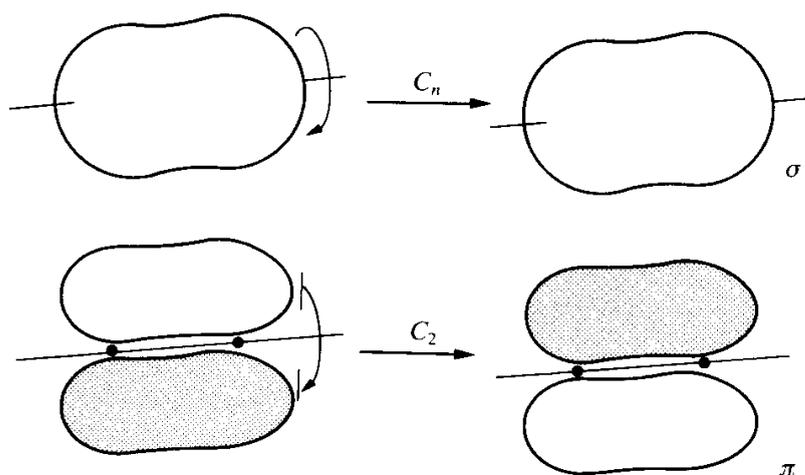
La simmetria degli orbitali

OM di molecole biatomiche e di molecole poliatomiche lineari : σ , π

Si fa riferimento all'asse internucleare :

σ = simmetria cilindrica ; ogni taglio normale all'asse è un cerchio.

π = simmetria cilindrica ; ogni taglio normale all'asse ha simmetria C_2 .



- Carattere di $\sigma = 1$ per operazione C_2 (non cambia di segno)
- Carattere di $\sigma = -1$ per operazione C_2 (cambia di segno)

Si può indicare con σ , π anche il carattere di simmetria di individuali orbitali atomici (es. nel legame di etilene ed acetilene)

E per molecole poliatomiche non lineari ?

Bisogna individuare il gruppo puntuale di simmetria ed analizzare come gli orbitali si trasformano sotto ogni operazione.

Nella molecola piramidale C_{3v} NH_3 come si comportano gli orbitali atomici di N e le varie combinazioni tipo $\phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$?

Table 3.1. The C_{3v} character table

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	s, p_z, d_{z^2}
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz}), (d_{x^2-y^2}, d_{yx})^*$

* (a, b) denotes a degenerate pair of orbitals; the characters in the table refer to the symmetry of the pair jointly.

- Righe : Tipo di simmetria (maiuscolo)
- Colonne : Operazioni di simmetria (compresa E operazione identità)
- Caratteri : Modalità di comportamento di un orbitale (atomico o molecolare) per effetto dell'operazione
- I numeri sotto E(colonna) rappresentano la degenerazione

Ci sono diverse modalità di tipo A : A_1 e A_2
 C'è una modalità degenera, di tipo E.

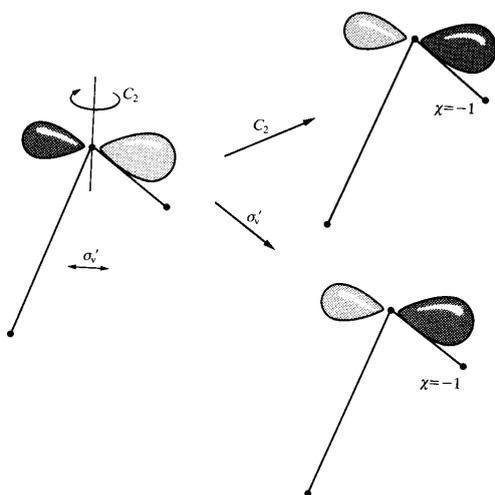


Fig. 3.12 In a C_{2v} molecule such as H_2O , the $2p_x$ orbital on the central atom changes under a C_2 rotation, which signifies that it is a b orbital. That it also changes sign under the reflection σ_v' identifies it as b_1 .

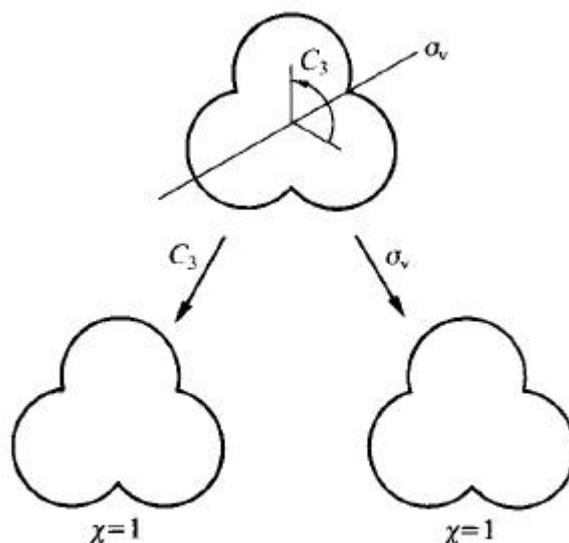


Fig. 3.13 The combination $\phi_1 = \phi(A) + \phi(B) + \phi(C)$ of the three H 1s orbitals in the C_{3v} molecule NH_3 remains unchanged under a C_3 rotation and under any of the vertical reflections.

Significato dei caratteri : 1 l'orbitale non cambia di segno
 -1 l'orbitale cambia di segno
 0 l'orbitale soffre un cambiamento complesso

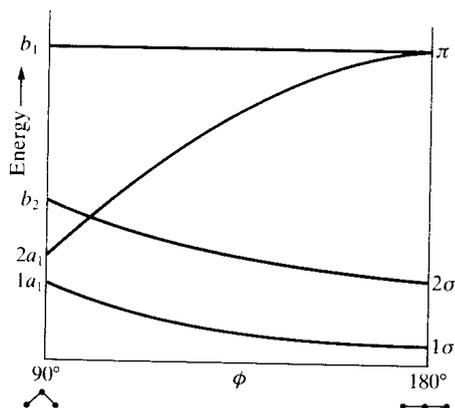


Fig. 3.17 The Walsh diagram for XH_2 molecules.

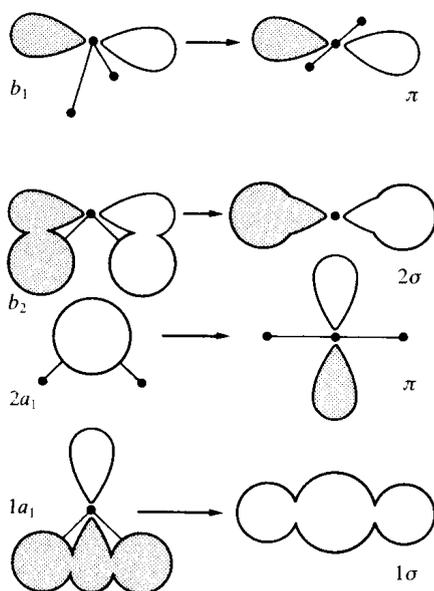


Fig. 3.18 The composition of the molecular orbitals of an XH_2 molecule at the two extremes of the correlation diagram shown in Fig. 3.17.

Orbitale $1a_1$:
passando da 90° a 180° si stabilizza
(maggior contributo ϕ_{2s} che non ϕ_{2pz})

Orbitale b_2 :
passando da 90° a 180° si stabilizza
(maggior sovrapposizione ϕ_{2py} con $\phi(H)$ e
minor repulsione $\phi(H_1) / \phi(H_2)$)

Orbitale $2a_1$:
passando da 90° a 180° si destabilizza
fortemente (minor carattere s e maggior
carattere p)

Orbitale b_1 :
praticamente non cambia energia passando
da 90° a 180° : era di non legame e rimane
di non legame

L'orbitale che cambia percentualmente in
modo più significativo è $2a_1$
La forma di H_2X dipenderà dal fatto che
 $2a_1$ sia popolato o meno

Se devo mettere 4 elettroni (BeH_2)

la

molecola è **lineare** $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$

Se devo mettere 6 elettroni (CH_2) la molecola è **piegata** $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$
Analogamente per NH_2 e H_2O !

Dalla VSEPR : BeH_2 è l'unica lineare ! E le altre, più piegate !

Valori sperimentali (fase gassosa) :

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	H_2O
180	131	136	103	105

Localizzazione

La semplice teoria di Lewis è in accordo con il concetto di legame tra due atomi (A-B).

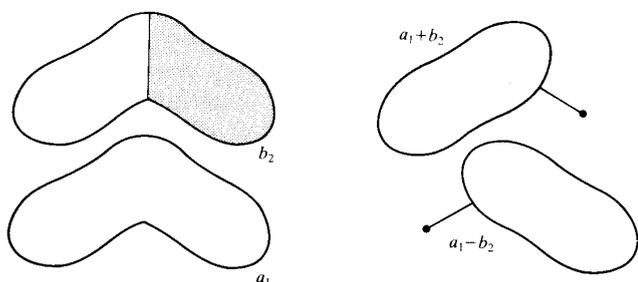
Es. Nella molecola di H₂O si parla di due **distinti** legami H-O.

La teoria LCAO-MO sembra far sparire il concetto di connettività: **tutti** gli elettroni sono influenzati da **tutti** i nuclei, e gli OM si estendono su **tutta** la molecola.

Il concetto di legame A-B, assieme alla sua trasferibilità, la sua tipica energia, distanza, sembra essere influenzato da **tutto** il resto di una molecola.

Si possono riconciliare i due punti di vista ?

Gli OM sono (circa...) matematicamente equivalenti ad una descrizione localizzata (p.es. di orbitali ibridi) se se ne fanno opportune combinazioni.



Localizzato	Delocalizzato
Forze di legame	Spettri elettronici
Costanti di forza	Fotoionizzazione
Lunghezze di legame	Reazioni redox
Acidità di Brønsted	Magnetismo
Geometria: VSEPR	Geometria: Walsh

Combinando linearmente diversi OM (anche a diversa energia !) è possibile costruire descrizioni **localizzate** dei diversi legami.

Quando è pertanto appropriato utilizzare una descrizione o l'altra ?

- Quando si descrivono proprietà **globali** della molecola, meglio usare OM.
- Quando si descrivono proprietà **locali** di un frammento, possiamo usare la descrizione localizzata (alla Lewis).

Analogia isolobale

Frammenti a struttura analoga, con orbitali di frontiera (non di *core*) di simmetria simile e scala di energia comparabile, si dicono ISOLOBALI

$\otimes = \text{isolobale a}$

Frammenti con un orbitale σ singolarmente occupato :

$\text{H} \otimes \text{CH}_3 \otimes \text{Br} \otimes \text{R-S} \otimes \text{Mn}(\text{CO})_5$

dato che esistono H_2 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, Br-Br , possiamo immaginare l'esistenza di:
 $\text{CH}_3\text{-H}$; $\text{CH}_3\text{-Br}$; $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$; $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$; $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$; $\text{HMn}(\text{CO})_5$

Frammenti con un 2 orbitali σ singolarmente occupati :

$\text{CH}_2 \otimes \text{O} \otimes \text{R}_2\text{Si} \otimes \text{Fe}(\text{CO})_4$

dato che esistono $\text{H}(\text{CH}_2)\text{H}$, HOH , possiamo immaginare l'esistenza di:

R_2SiH_2 ; $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$; $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$; cicloesano $(\text{CH}_2)_6$, polietilene $(\text{CH}_2)_n$

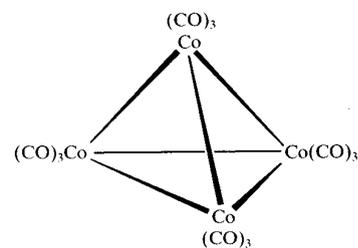
Frammenti con un 3 orbitali σ singolarmente occupati :

$\text{CH} \otimes \text{N} \otimes \text{P} \otimes \text{RSi} \otimes \text{Co}(\text{CO})_3$

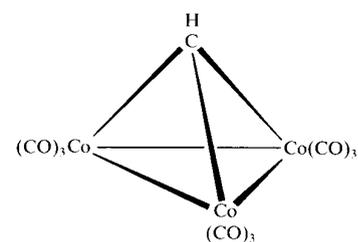
si può pensare che esistano :

NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{O}(\text{CH}_3)_2$

- anche P_4 , $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_3]_3(\text{CH})$



4 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$



5 $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$

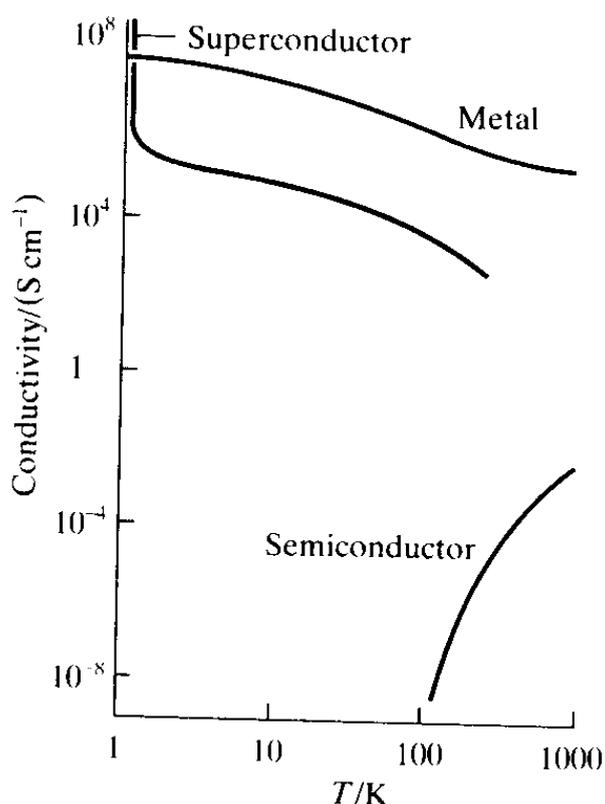
La teoria degli orbitali molecolari applicata ai solidi

Solido : stato di aggregazione della materia, in cui una collezione di oggetti, molecolari o non, danno luogo ad interazioni estese, di vario tipo.

Metallo : *fenomenologicamente*, solido conduttore di elettroni, calore, dall'aspetto lucente, duttile e malleabile.

Tutte queste caratteristiche dipendono dalla estesa libertà di moto degli elettroni nel solido.

- Resistenza elettrica $R = \rho L/A$ $\rho =$ resistività elettrica $[\Omega \text{ m}]$
- Conducibilità elettrica $\sigma = \rho^{-1}$ $[\text{S m}^{-1}]$ 1 Siemens = 1 Ohm^{-1}



Semiconduttore :

materiale capace di condurre corrente (anche se in modo più limitato)

Isolante : materiale dotato di conducibilità elettrica bassa

Superconduttore : materiale a resistenza elettrica **nulla**

In realtà, si preferisce distinguere solo tra metalli e semiconduttori sulla base della dipendenza di $r(T)$

Fig. 3.20 The variation of the electrical conductivity of a substance with temperature enables us to classify it as a metal or a semiconductor.

Teoria delle **Bande di orbitali molecolari**

Dalla teoria LCAO-MO :

Gli elettroni di valenza in una molecola si muovono su tutta la molecola

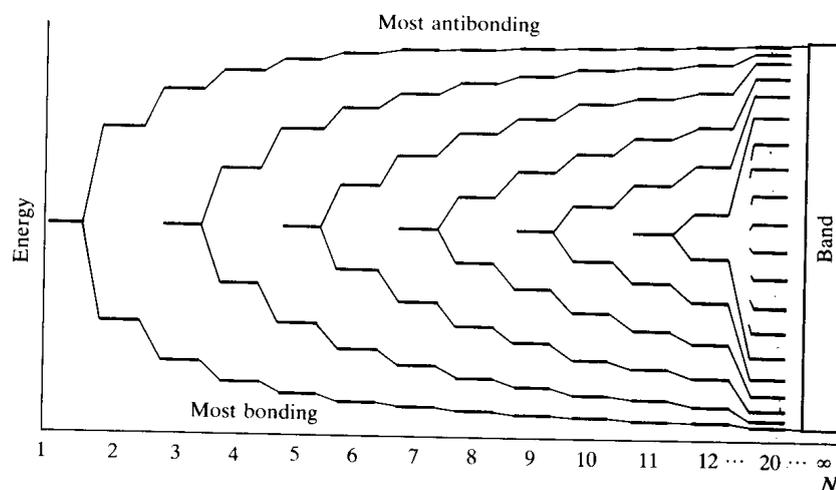
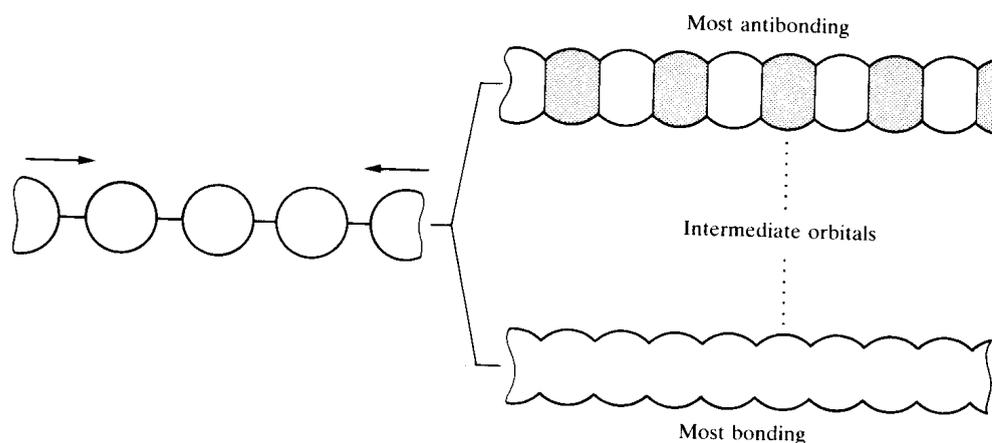
Per estensione :

Il solido intero è trattato, nell'approssimazione 'tight-binding', come una molecola UNICA, da cui :

Gli elettroni di valenza in un solido si muovono in tutto il solido

Questa descrizione è soprattutto valida per i solidi metallici, ma non solo.

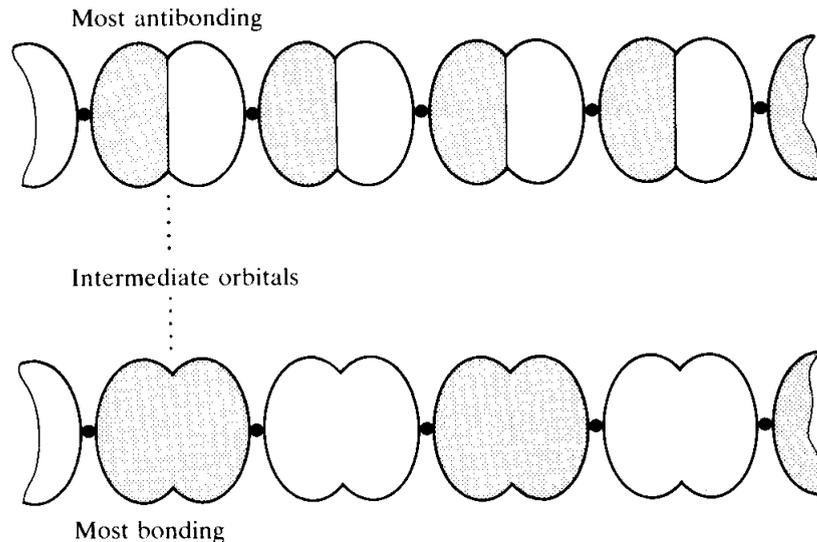
Costruzione di MO per una sequenza monodimensionale di atomi uguali ed equamente spaziatati : E_3, E_4, \dots, E_n



All'aumentare di N (verso N_{AV}) la spaziatura $\Delta E_{(1,N)}$ tra l'OM più stabile ($+++..++$) [0 nodi] e quello meno stabile ($+--+...+-+$) [$N-1$ nodi] converge ad un valore **finito**.

Contiene però un numero altissimo ($N!$) di orbitali distinti separati da un $\Delta E_{(i,i+1)}$ piccolissimo: praticamente ho un continuo di stati. **Banda s**

E' possibile anche creare una **banda p**, tipicamente ad energia maggiore.



Per metalli di transizione, esistono anche **bande d**.

Si chiama **BAND GAP** il valore di separazione tra una banda ed un'altra. Questo **GAP** dipende dal valore energetico degli orbitali atomici s e p di origine e dalla forza di interazione tra i vari orbitali.

Come vengono occupate le bande dagli elettroni di valenza ?

Secondo il principio di Aufbau, (a $T = 0K$)

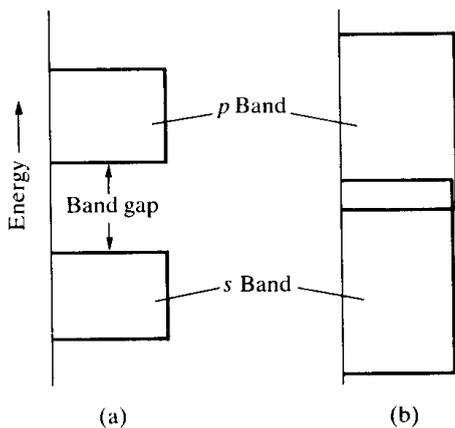


Fig. 3.25 (a) The *s* and *p* bands of a solid and the gap between them. Whether there is in fact a gap depends on the separation of the *s* and *p* orbitals of the atoms and the strength of interaction between the atoms. (b) If the interaction is strong, the bands are wide and may overlap.

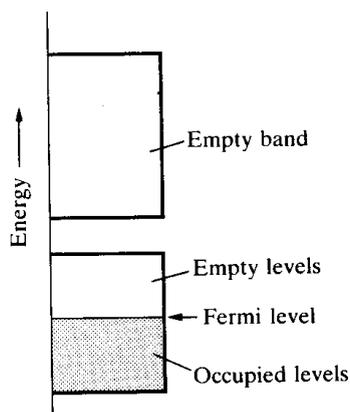


Fig. 3.26 If each of the *N* atoms supplies one *s* electron, then at $T = 0$ the lowest $\frac{1}{2}N$ are occupied, and the Fermi level lies near the center of the band.

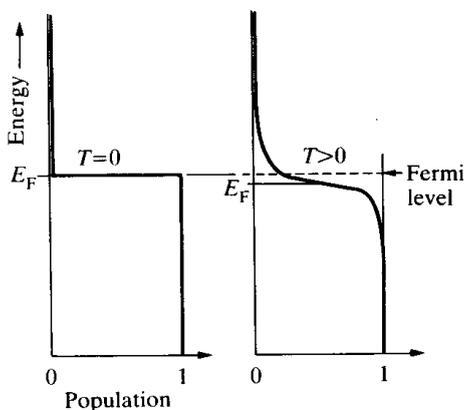


Fig. 3.27 The shape of the Fermi distribution (a) at $T = 0$ and (b) at $T > 0$. The population decays exponentially well above the Fermi level.

Si riempiono gli orbitali a partire dal più basso

- Si alloggiano al massimo 2 elettroni, a spin opposto, per orbitale
- Quindi, per atomi che donano un elettrone *s* ciascuno, sono occupati i primi $\frac{1}{2}N$ orbitali
- A $T = 0K$, il valore energetico dell'HOMO si chiama **livello di Fermi**
- A $T > 0K$, la popolazione *P* degli orbitali dipende dalla distribuzione di Fermi-Dirac
- $P = 1 / [\exp(E-E_F)/kT + 1]$
- $E_F = \mathbf{Energia\ di\ Fermi}$, per cui $P = 1/2$
- A *T* sufficientemente alte,
 $P \approx \exp[-(E-E_F)/kT]$, tipo Boltzmann

Se una banda non è completamente piena, gli elettroni ad energia più alta possono facilmente essere promossi a stati di energia leggermente superiore, e contribuiscono significativamente alla conducibilità.

Tra i criteri di conducibilità metallica, vale la dipendenza di $\sigma(T)$:
 in particolare, *per un metallo*, $d\sigma/dT < 0$
 che è **contrario** ad un modello di distribuzione di *P* di tipo Boltzmann !

In un solido ordinato, soggetto a vibrazioni termiche, la disomogeneità del mezzo (ovvero le oscillazioni dei nuclei) compete pesantemente con l'effetto dipendente da *P* (Boltzmann) [$d\sigma/dT > 0$]
 Si ha diffusione degli elettroni, *carrier-scattering*, che implica [$d\sigma/dT < 0$]

Densità di stati : Numero di livelli energetici per intervallo di energia

DOS = DOS(E) non è uniforme all'interno di una banda, per la presenza di certe zone di energia 'preferenziali'.

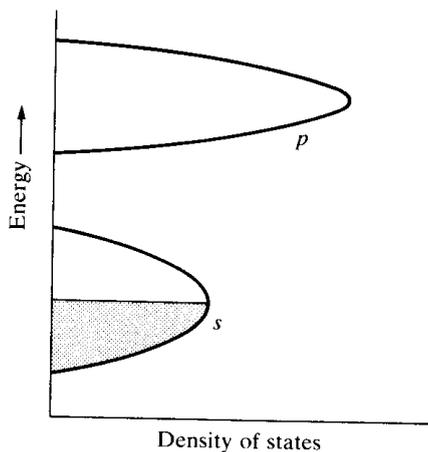


Fig. 3.29 A typical density of states in a metal.

Tipicamente, per sistemi 3D, l'aspetto è :

Come mai ? E' più facile ottenere orbitali con un numero intermedio di nodi che non uno senza nodi o con esattamente N-1 nodi (distribuzione binomiale, triangolo di Tartaglia)

La zona con DOS = 0 tra le due bande corrisponde al BAND GAP

Come si misura sperimentalmente la DOS ?

Tramite la spettroscopia di fotoelettroni ed a raggi X, che danno bande larghe, FWHM ≈ 5 eV diverse da quelle molecolari (FWHM ≈ 0.05 eV)

Esistono solidi conduttori bidimensionali ? Sì, tipo grafite.

Esistono solidi conduttori monodimensionali ? KCP

Teorema di Peierls

a $T = 0$, non possono esistere sistemi 1D a conducibilità metallica.

Ovvero, a $T=0$ si ha *distorsione di Peierls*, che porta un sistema equispaziato 1D a sequenza di distanze E-E corta-lunga-corta-...

Questo accade perché il guadagno energetico nel formare un legame un po' più corto (rispetto alla media) è maggiore della perdita nel formarne uno un po' più lungo.

La distorsione di Peierls comporta un GAP nel centro dell'originale banda di conduzione, ovvero la formazione di un semiconduttore.

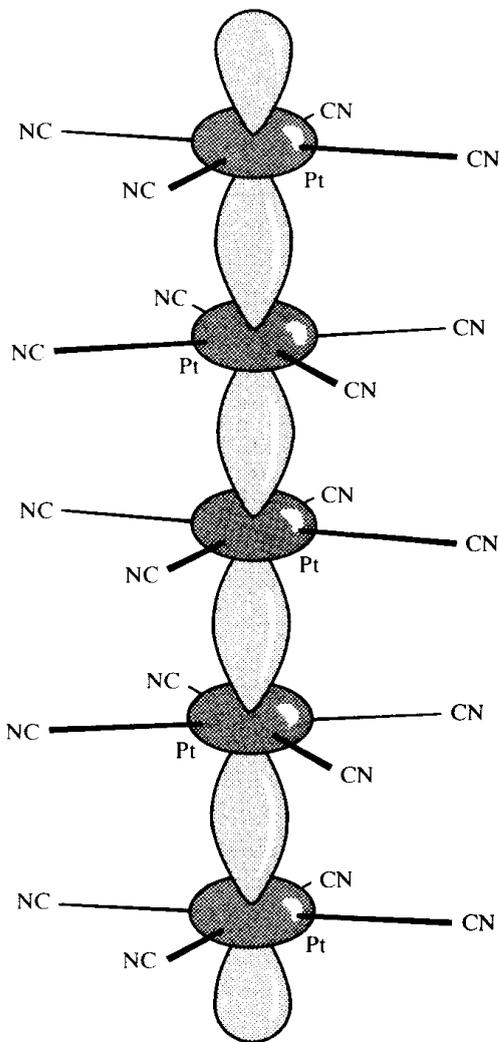


Fig. 3.32 The structure of KCP, $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$.



Sovrapposizione di orbitali $5d_{z^2}$ (Pt).

- In assenza di ioni Br^- , la banda d è piena [2 elettroni in ogni $5d_{z^2}$ (Pt)].
- In presenza di ioni Br^- , si creano alcune vacanze, e quindi si ha conduzione,
- La conduzione si ha solo per a $T > 150K$, **grazie** al movimento dei nuclei
- A $T < 150K$, subentra la distorsione di Peierls e il sistema è semiconduttore

Isolanti: specie solide il cui gap è troppo alto perché ci sia, a ragionevole T, una promozione da una banda completamente piena ad orbitali vuoti.
Es: NaCl

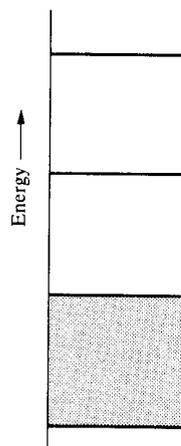


Fig. 3.34 The structure of a typical insulator: there is a significant gap between the filled and empty bands.

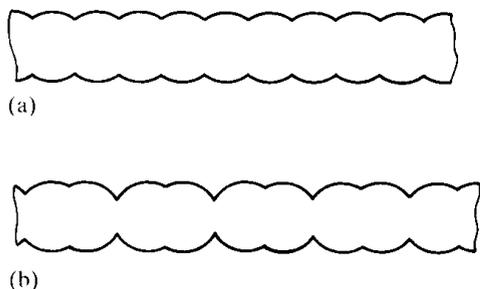


Fig. 3.33 The formation of a Peierls distortion: the energy of the line of atoms with alternating bond lengths is lower than that of the uniformly spaced atoms.

NaCl non conduce.

Gli atomi di Cl, quasi a contatto, hanno una banda ($4N$ livelli) di elettroni originalmente s e p.

- Lo stesso accade per tutti gli atomi di Na, ma la banda giace molto più in alto (meno elettronegativo...)
- $8N$ elettroni riempiono quindi la banda di Cl (banda Cl^-), lasciando vuota quella di Na (banda Na^+)
- Il gap è di ca. 7 eV (kT 0.03 eV a T ambiente)

Semiconduttori intrinseci :

hanno E_{gap} basso e parziale popolazione nella banda superiore

A T ambiente, hanno conducibilità intermedie [$\approx 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$] tra metalli (10^8 S cm^{-1}) ed isolanti (zero?). Esistono tuttavia semiconduttori con valori di gap molto diversi (conducibilità elettriche molto diverse).

In un semiconduttore, $\sigma = A \exp[-E_a/kT]$, tipo eq. di Arrhenius

Tipicamente, $E_c - E_F \approx \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$, dove E_c è l'energia del livello più basso della banda superiore.

Il numero di elettroni in tale banda è dato pertanto da

$$n \propto \exp[-E_g/2kT]$$

che indica

$$E_a \approx \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$$

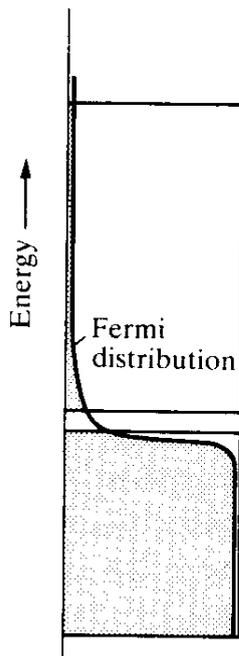


Fig. 3.35 In an intrinsic semiconductor, the band gap is so small that the Fermi distribution results in some electrons populating the empty upper band.

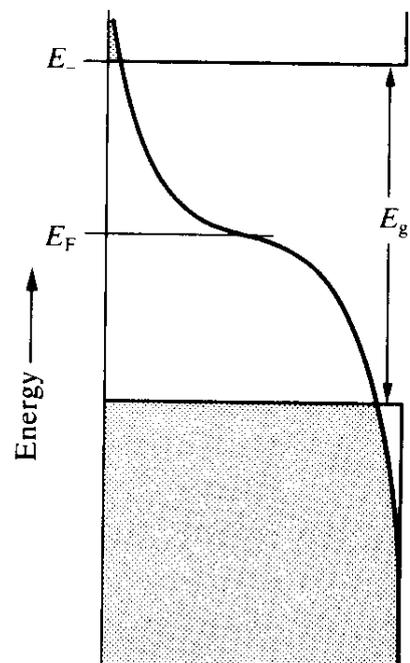


Fig. 3.36 The relation between the Fermi distribution and the band gap.

Semiconduttori estrinseci :

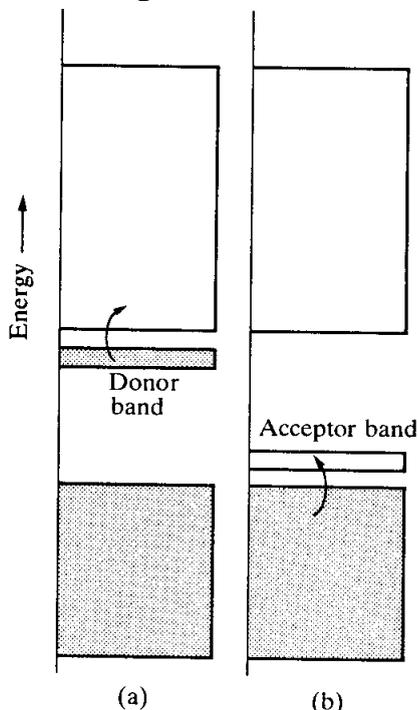
si ottengono da isolanti (semiconduttori ad E_{gap} alto) per **doping** (semiconduttori drogati)

Se metto in un cristallo di silicio una piccola quantità di atomi di As (in sostituzione di alcuni atomi di Si), creo un eccesso di elettroni in una banda donatrice.

In questo modo diminuisco il gap, aumento il numero di elettroni di conduzione (a $T > 0$!) e genero semiconduttori drogati **n** (particelle di conduzione negative)

Se metto in un cristallo di silicio una piccola quantità di atomi di Ga (in sostituzione di alcuni atomi di Si), creo un difetto di elettroni in una banda accettrice.

In questo modo diminuisco il gap, aumento il numero di elettroni di conduzione (a $T > 0$!) e genero semiconduttori drogati **p** (particelle di conduzione positive - vacanze - holes)



Esistono composti di metalli di transizione dalle proprietà (semi)conduttrici :

tipo **n** : ZnO , Fe_2O_3 , dovuta a non-stechiometria e difetto di ossigeno. Scaldati in ossigeno, diminuiscono la loro conducibilità perché viene ripristinata la stechiometria corretta.

tipo **p** : Cu_2O , FeO , FeS , CuI , dovuta a stati di ossidazione superiori dei metalli. Scaldati in ossigeno, aumentano la loro conducibilità per ulteriore ossidazione.

Fig. 3.37 The band structure in (a) an n-type semiconductor and (b) a p-type semiconductor.

Superconduttori.

Fino al 1987 erano noti solamente alcuni metalli, ossidi od alogenuri capaci di condurre elettricità senza resistenza, ma solo a $T < 20\text{K}$

Negli ultimi anni sono stati scoperti HTc (high critical temperature) superconductors fino a $T \approx 150\text{K}$ (Nobel a Bednorz-Muller - IBM), basati su ossidi misti di rame, alcalini terrosi e terre rare ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$)

Il meccanismo di conduzione cooperativo è determinato dai moti correlati delle coppie di Cooper, che risentono molto meno delle cariche singole (elettroni o vacanze) della diffusione dettata dal movimento reticolare

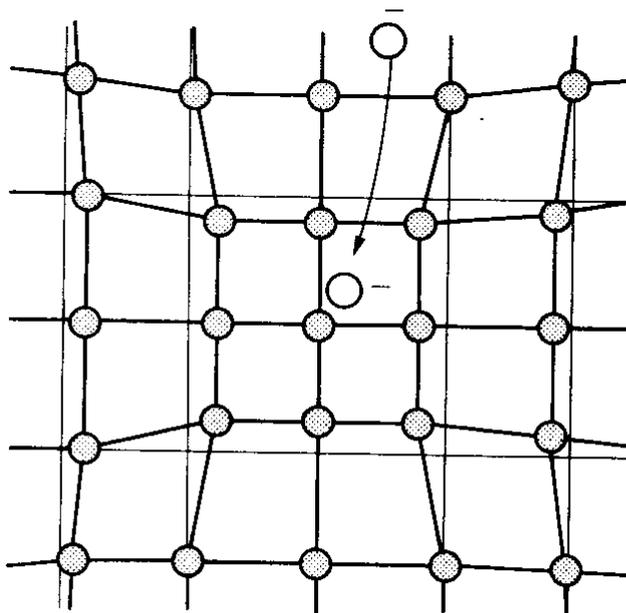


Fig. 3.38 The formation of a Cooper pair. One electron distorts the crystal lattice, and the second electron has a lower energy if it goes to that region. This effectively binds the two electrons into a pair.