Solidi – Es. 7

Gli stati elettronici di valenza di una catena lineare monoatomica con $N \approx 10^{23}$ siti e di passo reticolare $a = 0{,}2$ nm con condizioni periodiche al bordo sono ben descritti, in approssimazione a elettroni indipendenti, da una base di due diversi orbitali $|A>$ e $|B>$, entrambi di simmetria s, su ciascun sito. In questa base gli orbitali sono tutti ortonormali e gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana elettronica sono tutti nulli salvo quelli diagonali (stesso orbitale e stesso sito), che valgono rispettivamente $\varepsilon_A = 0$ eV e $\varepsilon_B = 6$ eV, e quelli fra orbitali dello stesso tipo su siti primi vicini, che valgono rispettivamente $t_A = 2$ eV e $t_B = 3$ eV. Gli atomi della catena sono bivalenti ed il sistema si trova allo zero assoluto.

Si determinino:

1a. L'energia di Fermi E_F in eV;

1b. I due valori delle velocita' di Fermi v_{FA} e v_{FB} in m/s (velocita'di gruppo degli elettroni con energia prossima ad E_F);

1c. Il valore dell'energia elettronica totale E_{TOT} in eV.

Solidi – Es. 7

Si confrontino tali valori con i corrispondenti di un gas monodimensionale di $2N$ elettroni liberi racchiusi in un segmento di lunghezza $L = Na$, con condizioni periodiche.

Ossia si determinino:

2a. L'energia di Fermi di un gas monodimensionale di $2N$ elettroni liberi;

2b. La velocita di Fermi di un gas monodimensionale di $2N$ elettroni liberi;

2c. L'energia totale media per particella di un gas monodimensionale di $2N$ elettroni liberi.

Si fa presente che, in generale, la densita' degli stati - per atomo e senza molteplicita' di spin - per una generica banda (non di elettone libero) e' data

$$g_{A,B}(\varepsilon) = \frac{a}{\pi} \frac{1}{\left| \partial \varepsilon_{A,B} / \partial k \right|}$$

e si ricorda che

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \begin{cases} \arcsin \dfrac{x}{|a|} \\ -\arccos \dfrac{x}{|a|}, \qquad a^2 > x^2 \end{cases}$$

Solidi – Es. 7

1a. Il testo del problema definisce due bande elettroniche distinte di equazione

$\varepsilon_{A,B}(k) = \varepsilon_{A,B} - 2t_{A,B} \cos(ka)$

che si sovrappongono in energia in base ai dati del problema.

Inserire figura

Solidi – Es. 7

Si puo’ imporre che l’energia di Fermi sia la stessa nelle due bande, ovvero che

$\varepsilon_{A,B}(k_F) = \varepsilon_A - 2t_A \cos(k_{FA}\, a) = \varepsilon_B - 2t_B \cos(k_{FB}\, a)$

e che, per considerazioni geometriche,

$k_{FA} + k_{FB} = \pi/a$

Questo sistema non ammette soluzioni analitiche, ma puo’ essere risolto numericamente o graficamente.

In alternativa, si puo’ imporre che la somma delle densita’ di elettroni nelle due bande sia uguale a 2. Integrando sugli stati occupati e tenendo conto che la densita’ degli stati da noi conosciuta non include la degenerazione di spin, si ha

$$2 = \int_{\varepsilon_A - 2t_A}^{\varepsilon_F} 2g_A(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\varepsilon_B - 2t_B}^{\varepsilon_F} 2g_B(\varepsilon)d\varepsilon$$ ossia

$$1 = \int_{\varepsilon_A - 2t_A}^{\varepsilon_F} g_A(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\varepsilon_B - 2t_B}^{\varepsilon_F} g_B(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$\int_{\varepsilon_B - 2t_B}^{\varepsilon_F} g_B(\varepsilon)d\varepsilon = 1 - \int_{\varepsilon_A - 2t_A}^{\varepsilon_F} g_A(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_A + 2t_A} g_A(\varepsilon)d\varepsilon$$

Solidi – Es. 7

Alternativamente, si puo' osservare che essendo il sistema bivalente, ed essendo quindi alcuni degli elettroni della banda A migrati nella banda B, l'energia di Fermi e' definita dalla:

$$\int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_A+2t_A} g_A(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{\varepsilon_B-2t_B}^{\varepsilon_F} g_B(\varepsilon)d\varepsilon$$

Il primo membro dell'equazione da' il numero di elettroni che lasciano la banda A, mentre il secondo membro da' il numero di elettroni che vanno a riempire la banda B. La densita' elettronica, *per atomo e senza la molteplicita' di spin*, e' data dall'espressione

$$g_{A,B}(\varepsilon) = \frac{a}{\pi}\frac{1}{\left|\partial\varepsilon_{A,B}/\partial k\right|} = \frac{a}{\pi}\frac{1}{\left|2t_{A,B}a\sin(ka)\right|} = \frac{1}{2\pi t_{A,B}\sqrt{1-\cos^2(ka)}} = \frac{1}{2\pi t_{A,B}\sqrt{1-\left(\dfrac{\varepsilon(k)-\varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}\right)^2}}$$

che sostituita nell'equazione (1), dopo aver semplificato per le costanti da':

$$\int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_A+2t_A} \frac{d\varepsilon}{t_A\sqrt{1-\left(\dfrac{\varepsilon(k)-\varepsilon_A}{2t_A}\right)^2}} = \int_{\varepsilon_B-2t_B}^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{t_B\sqrt{1-\left(\dfrac{\varepsilon(k)-\varepsilon_B}{2t_B}\right)^2}}$$

Solidi – Es. 7

$$\int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_A+2t_A} \frac{d\left(\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_A}{2t_A}\right)}{\sqrt{1-\left(\dfrac{\varepsilon(k)-\varepsilon_A}{2t_A}\right)^2}} = \int_{\varepsilon_B-2t_B}^{\varepsilon_F} \frac{d\left(\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_A}{2t_B}\right)}{\sqrt{1-\left(\dfrac{\varepsilon(k)-\varepsilon_B}{2t_B}\right)^2}}$$

$$\int_{\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_A}{2t_A}}^{1} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \int_{-1}^{\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_B}{2t_B}} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}$$

Ricordando che

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2-x^2}} = \begin{cases} \arcsin \dfrac{x}{|a|} \\ -\arccos \dfrac{x}{|a|}, \qquad a^2 > x^2 \end{cases}$$

si ha

$$-\arccos(1) + \arccos\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_A}{2t_A}\right) = -\arccos\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_B}{2t_B}\right) + \arccos(-1)$$

Solidi – Es. 7

$$0+\arccos\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_A}{2t_A}\right)=-\arccos\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_B}{2t_B}\right)+\pi$$

$$+\arccos\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_A}{2t_A}\right)=+\arccos\left(\frac{\varepsilon_B-\varepsilon_F}{2t_B}\right)$$

$$\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_A}{2t_A}=\frac{\varepsilon_B-\varepsilon_F}{2t_B} \qquad t_B(\varepsilon_F-\varepsilon_A)=t_A(\varepsilon_B-\varepsilon_F)$$

$$\varepsilon_F=\frac{t_B\varepsilon_A+t_A\varepsilon_B}{t_A+t_B}=\frac{3\cdot 0+2\cdot 6}{2+3}=2{,}4\,eV$$

1b. Dalla figura risulta che la retta con $\varepsilon = \varepsilon_F$ interseca le due bande elettroniche in quattro punti all'interno della BZ. Ci saranno quindi quattro classi di elettroni con energia prossima all'energia di Fermi che avranno velocita' diverse. Data la simmetria delle bande rispetto all'asse $k = 0$, gli elettroni in questione appartenenti alla stessa banda avranno velocita' uguali in modulo, ma con verso opposto. La velocita' di gruppo e' definita come

$$v(k)=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\varepsilon(k)}{\partial k}$$

Solidi – Es. 7

Quindi i valori assoluti delle velocita' di Fermi sono dati da

$$\hbar\left|v_{F_{A,B}}\right| = \left|\frac{\partial\varepsilon_{A,B}(k)}{\partial k}\right|_{k=k_F} = 2at_{A,B}\sin(k_F a) = 2at_{A,B}\sqrt{1-\cos^2(k_F a)} = 2at_{A,B}\sqrt{1-\left(\frac{\varepsilon(k_F)-\varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}\right)^2}$$

da cui si ottiene

$$v_{F_A} = \frac{2\cdot 0{,}2\cdot 10^{-9}\cdot 2\cdot 1{,}602\cdot 10^{-19}}{1{,}055\cdot 10^{-34}}\sqrt{1-\left(\frac{2{,}4-0}{2\cdot 2}\right)^2} = 1{,}220\cdot 10^{6}\cdot 0{,}8 = 0{,}976\cdot 10^{6}\ m/s$$

$$v_{F_B} = \frac{2\cdot 0{,}2\cdot 10^{-9}\cdot 3\cdot 1{,}602\cdot 10^{-19}}{1{,}055\cdot 10^{-34}}\sqrt{1-\left(\frac{2{,}4-6}{2\cdot 3}\right)^2} = 1{,}831\cdot 10^{6}\cdot 0{,}8 = 1{,}465\cdot 10^{6}\ m/s$$

1c. L'energia elettronica totale, *per atomo e senza molteplicita' di spin*, e' data dall'integrale

$$E_{TOT} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F}\varepsilon\, g(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{\varepsilon_A-2t_A}^{\varepsilon_F}\varepsilon\, g(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\varepsilon_B-2t_B}^{\varepsilon_F}\varepsilon\, g(\varepsilon)d\varepsilon = E_A + E_B$$

$$E_{A,B} = \int_{\varepsilon_{A,B}-2t_{A,B}}^{\varepsilon_F}\varepsilon\, g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{a}{\pi}\int_{\varepsilon_{A,B}-2t_{A,B}}^{\varepsilon_F}\frac{\varepsilon\, d\varepsilon}{2at_{A,B}\sqrt{1-\cos^2(ka)}} = \frac{1}{2\pi}\int_{\varepsilon_{A,B}-2t_{A,B}}^{\varepsilon_F}\frac{\varepsilon\, d\varepsilon}{t_{A,B}\sqrt{1-\left(\frac{\varepsilon(k)-\varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}\right)^2}} =$$

Solidi – Es. 7

$$= \left(x = \frac{\varepsilon(k) - \varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}} \right) = \frac{4t_{A,B}^2}{2\pi} \int_{-1}^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}} \frac{x\,dx}{t_{A,B}\sqrt{1-x^2}} + \frac{2\varepsilon_{A,B} t_{A,B}}{2\pi} \int_{-1}^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}} \frac{dx}{t_{A,B}\sqrt{1-x^2}} =$$

$$= \frac{2t_{A,B}}{\pi} \int_{-1}^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}} d\left(-\sqrt{1-x^2}\right) + \frac{\varepsilon_{A,B}}{\pi} \int_{-1}^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}}} d\left(-\arccos x\right) =$$

$$= \frac{2t_{A,B}}{\pi} \left[-\sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{A,B}}{2t_{A,B}} \right)^2} + 0 \right] + \frac{\varepsilon_{A,B}}{\pi} \left[\arccos\left(\frac{\varepsilon_{A,B} - \varepsilon_F}{2t_{A,B}} \right) \right] =$$

$$= \frac{2 \cdot 2}{\pi} \left[-0{,}8 + 0 \right] + 0 + \frac{2 \cdot 3}{\pi} \left[-0{,}8 + 0 \right] + \frac{6}{\pi} \arccos(0{,}6) = \frac{-8}{\pi} + \frac{6}{\pi} \arccos(0{,}6) =$$

$$= -2{,}548 + 1{,}772 = -0{,}776\, eV$$

$$E_{TOT} = 2N \cdot \left(-0{,}776\, eV\right) = -1{,}552 \cdot N\, eV$$

Solidi – Es. 7

Il risultato appena trovato di energia negativa non deve preoccupare. L'energia infatti e' definita a meno di una costante. Se per esempio misurassimo le energie a partire dal minimo di energia delle bande (-4 eV), in modo da consentire un confronto diretto col caso dell'elettrone libero, allora avremmo $E_{TOT} = N\,(4{,}000 - 1{,}551) = +\,2{,}449\,N$ eV.

2a. Determiniamo il vettore d'onda di fermi, k_F. Il numero di stati totale compreso nel segmento $-k_F \leq k \leq k_F$ deve uguagliare il numero totale di elettroni. Pertanto:

$$2 \cdot (2k_F) \cdot \frac{L}{2\pi} = 2N \qquad k_F = \frac{\pi N}{L} = \frac{\pi}{a}$$

con $L=Na$. Ne segue $k_F = \pi/a$, come ci si doveva attendere dal momento che 2N elettroni riempono tutta la prima ZB. L'energia di Fermi e' percio' data da

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = \frac{\left[1{,}055 \cdot 10^{-34} \cdot \pi / (0{,}2 \cdot 10^{-9})\right]^2}{2 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}} = 1{,}506 \cdot 10^{-18}\, J = (/\,1{,}602 \cdot 10^{-19}) = 9{,}40\, eV$$

2b. $$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e} = \frac{\hbar \pi}{a m_e} = \frac{1{,}055 \cdot 10^{-34} \cdot \pi}{0{,}2 \cdot 10^{-9} \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}} = 1{,}818 \cdot 10^6\, m/s$$

Solidi – Es. 7

3b. L'energia totale di un gas mono-dimensionale di 2N elettroni liberi e' data dalla somma delle energie cinetiche di tutti gli eletttroni

$$E_{TOT} = 2\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = 2\frac{L}{2\pi}\int_{-k_F}^{k_F}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}dk = 2\frac{L}{2\pi}2\frac{1}{3}\frac{\hbar^2 k_F^3}{2m_e} = \frac{L}{\pi}\frac{2}{3}k_F\varepsilon_F = N\frac{2}{3}\varepsilon_F = 6{,}273\cdot N\,eV$$