

STUDIA GHISLERIANA

PUBBLICAZIONE DEL COLLEGIO GHISLIERI IN PAVIA
E DELL'ASSOCIAZIONE ALUNNI

Serie IV

Vol. II

FRANCO BASSANI - VITTORIO CELLI

LIVELLI ELETTRONICI NEI SOLIDI
E SIMMETRIA DEL RETICOLO

Estratto dagli « *Studi Fisici* »



PAVIA - TIPOGRAFIA DEL LIBRO - 1959

FRANCO BASSANI - VITTORIO CELLI

LIVELLI ELETTRONICI NEI SOLIDI
E SIMMETRIA DEL RETICOLO

SOMMARIO — Viene presentato un metodo per ottenere previsioni qualitative sulla struttura delle bande di energia di un solido. L'energia degli stati interni viene considerata uguale a quella dell'atomo libero. Per gli stati di valenza e di conduzione il metodo delle onde piane ortogonalizzate, interpretato come un procedimento perturbativo del reticolo vuoto, permette di predire la posizione relativa di livelli elettronici dalla classificazione gruppale degli stati del reticolo vuoto e degli stati atomici interni. Questo metodo viene applicato con successo ai metalli alcalini ed agli elementi semiconduttori.

1. - **Introduzione.**

Il calcolo teorico delle proprietà dei solidi cristallini con i metodi della meccanica quantistica può essere svolto con maggior successo del corrispondente calcolo per i liquidi e per i solidi amorfi in virtù della regolarità della struttura di un cristallo. Alcune fondamentali proprietà elettroniche possono essere spiegate trattando un solido come un cristallo ideale, supponendo cioè che i nuclei degli atomi costituenti restino fissi nei punti di un reticolo spaziale invariante sotto le operazioni di uno dei 230 gruppi cristallografici; si trascura così l'effetto delle vibrazioni dei nuclei, delle imperfezioni e delle impurità sempre presenti in un solido reale e l'effetto delle superfici di contorno di un particolare campione. In base a questo modello è possibile prevedere se un dato solido è un

metallo o un isolante, si può interpretare l'assorbimento nel visibile e nell'ultravioletto e l'emissione dei raggi X; su questo modello è pure basata la teoria dei calori specifici elettronici. Molte altre proprietà possono essere spiegate supponendo che vibrazioni, difetti reticolari e superfici di contorno abbiano l'effetto di perturbazioni sulla struttura elettronica del solido ideale.

Negli ultimi anni si è compiuto un notevole sforzo per calcolare i livelli elettronici di molti solidi ideali relativamente semplici, quali i metalli alcalini, il diamante, la grafite, ecc.

Una recente rassegna di Frank Herman ⁽¹⁾ illustra lo stato presente di queste ricerche, che hanno ricevuto considerevole impulso dalle conoscenze sperimentali molto precise ormai acquisite sui materiali semiconduttori. La situazione è molto simile a quella che si aveva tra il 1930 e il 1940 nel campo atomico, con la differenza che, mentre in quel caso la sostanziale approssimazione del calcolo consisteva nel considerare la funzione d'onda dei molti elettroni separabile in prodotti di funzioni d'onda dei singoli elettroni, nel caso attuale l'approssimazione ad elettroni singoli è il punto di partenza per ulteriori approssimazioni, necessarie per ottenere risultati quantitativi. Dalle diverse ipotesi semplificatrici traggono origine i vari metodi per il calcolo dei livelli elettronici nei solidi. Una loro discussione dettagliata con i vantaggi presentati da ciascuno di essi nei vari casi è presentata in un esteso articolo di J. Reitz ⁽²⁾.

Naturalmente l'approssimazione ad elettroni singoli utilizzata non permette di calcolare con sufficiente precisione la energia dello stato elettronico fondamentale del solido, sulla quale è ragionevole attendersi un errore di circa 0.4 eV per elettrone come nel caso atomico. Di qui l'impossibilità di ottenere i valori delle energie coesive in questo schema. Tuttavia, nonostante le drastiche semplificazioni apportate al potenziale cristallino, l'ordine dei livelli di energia dei singoli elettroni e la loro separazione possono essere ritenuti ragionevolmente corretti. Alcuni dei calcoli eseguiti permettono di stabilire il carattere isolante di diamante, silicio, germanio e di interpretare tra l'altro esperimenti piuttosto delicati quali quelli di risonanza ciclotronica ⁽³⁾.

La possibilità di ottenere eccellenti risultati con calcoli per molti aspetti criticabili e la similarità di comportamento presentata da cristalli aventi la stessa simmetria inducono a pensare che molte caratteristiche significative della struttura elettronica siano determinate principalmente dalla simmetria del cristallo.

Nel presente lavoro ci proponiamo di portare argomenti a favore di questa tesi e di applicare estesamente considerazioni di simmetria al calcolo della struttura elettronica degli elementi allo stato solido. E' probabile che i metodi che esporremo possano servire anche per solidi più complessi, per i quali calcoli dettagliati sarebbero estremamente ardui e poco attendibili.

2. - Gruppi spaziali e bande di energia.

Desideriamo richiamare che le sole proprietà di simmetria del reticolo permettono di dedurre l'esistenza di bande di energia degli elettroni nei cristalli e ne rendono possibile una classificazione. Per i fondamenti di teoria dei gruppi rimandiamo al testo di Wigner⁽⁴⁾ e per maggiori dettagli sugli argomenti esposti rimandiamo ai lavori fondamentali di F. Seitz⁽⁵⁾, Wigner e altri⁽⁶⁾ ed Herring⁽⁷⁾.

a) L'equazione di Schrödinger degli elettroni in un cristallo sia :

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

dove H ha la simmetria del reticolo. Rammentiamo che applicare un operatore di simmetria ad una funzione equivale ad applicare l'operatore inverso alle variabili da cui la funzione dipende

$$L f(\mathbf{r}) = f(L^{-1} \mathbf{r}). \quad (2)$$

La connessione fra teoria dei gruppi e meccanica quantistica è dovuta al fatto che, se l'hamiltoniana è invariante per un gruppo di operazioni di simmetria, applicando una di queste operazioni alle funzioni d'onda, si ottiene una autofunzione che appartiene allo stesso autovalore.

Consideriamo allora un autovalore di degenerazione m le cui autofunzioni siano u_i e indichiamo con L un'operazione di simmetria; avremo che:

$$\begin{aligned} L u_1 &= \sum_1^m c_{1i} u_i \\ \dots & \dots \dots \dots \\ L u_m &= \sum_1^m c_{mi} u_i. \end{aligned} \quad (3)$$

I coefficienti c_{ij} così introdotti formano una matrice di dimensione m che è associata all'operazione di simmetria L . Ad ogni operazione di simmetria corrisponde una matrice e l'insieme di queste matrici, se la degenerazione del livello non è accidentale, deve essere una « rappresentazione irriducibile » del gruppo di operazioni di simmetria, la quale ha per base le funzioni u_i . Si dimostra che se scegliamo le u_i ortonormali le matrici ottenute sono unitarie.

Se il gruppo delle operazioni di simmetria considerato O non è il gruppo totale delle operazioni per cui l'hamiltoniana è invariante, le autofunzioni dei vari stati degeneri danno luogo in generale a rappresentazioni riducibili di O ; è possibile cioè trovare autofunzioni di base $\psi_n = \sum_1^m S_{ni} u_i$ che possano essere raggruppate in diversi insiemi, in modo che le m_α funzioni di ogni insieme si trasformino sempre tra di loro sotto ogni operazione L di O secondo matrici $D^\alpha(L)$ di dimensioni m_α con $m_\alpha < m$. Gli insiemi di matrici $D^\alpha(L)$ per $\alpha = 1, 2, \dots$ costituiscono altrettante rappresentazioni irriducibili del sottogruppo O ; la somma dei loro caratteri $\sum_\alpha \chi^\alpha(L)$ è uguale al carattere della matrice corrispondente all'operazione L nella rappresentazione del gruppo totale.

Tra funzioni qualsiasi che godono della proprietà di servire di base a rappresentazioni irriducibili del gruppo di H valgono la relazioni:

$$\begin{aligned} (f_i^\alpha, H g_j^\beta) &= 0 && \text{se } \alpha \neq \beta \text{ oppure } i \neq j \\ (f_i^\alpha, H g_i^\alpha) &= (f_j^\alpha, H g_j^\alpha). \end{aligned} \quad (4)$$

b) Da quanto esposto appare chiaro che per classificare gli autostati di un sistema fisico è necessario ottenere le rappresentazioni irriducibili del gruppo delle operazioni di simmetria per le quali l'hamiltoniana è invariante. Nel caso dei cristalli questo gruppo è il gruppo spaziale. Esso contiene come sottogruppo invariante il gruppo delle traslazioni; le cui operazioni sono definite dalla relazione:

$$T_n f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n),$$

dove \mathbf{t}_n è il vettore di traslazione del reticolo corrispondente all'operatore T_n . Il gruppo delle traslazioni è abeliano e quindi ogni elemento costituisce una classe; poichè ci sono tante rappresentazioni irriducibili quante sono le classi, le rappresentazioni irriducibili devono essere unidimensionali.

Per questa ragione sarà sempre possibile ottenere autofunzioni $\psi(\mathbf{r})$ per le quali vale:

$$T_n \psi(\mathbf{r}) = \sigma_n \psi(\mathbf{r}).$$

Le operazioni di traslazione sono tali che $T_i T_j = T_r$, per cui dovrà essere

$$\begin{aligned} T_i T_j \psi(\mathbf{r}) &= \sigma_i \sigma_j \psi(\mathbf{r}) \\ T_r \psi(\mathbf{r}) &= \sigma_r \psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad \sigma_i \sigma_j = \sigma_r$$

Inoltre, per la condizione che le funzioni $\psi(\mathbf{r})$ e $T_n \psi(\mathbf{r})$ siano normalizzate, deve essere $\sigma_n^* \sigma_n = 1$.

Da queste condizioni si ottiene:

$$T_n \psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \psi(\mathbf{r})$$

cioè:

$$\psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \psi_k(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Perchè la funzione si comporti bene \mathbf{k} deve essere reale.

Questo è il teorema di Bloch. Esso può venire espresso in forma diversa dicendo che la funzione $\psi_k(\mathbf{r})$ è del tipo $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$, con $u_k(\mathbf{r})$ funzione periodica con la periodicità del reticolo.

E' sostanzialmente la condizione di periodicità che ci permette di definire il vettore \mathbf{k} e quindi l'esistenza di bande

di energia $E_i(\mathbf{k})$. Se indichiamo con \mathbf{h} un vettore generico del reticolo reciproco, la relazione

$$e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{h})\cdot\mathbf{r}_n} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \quad (7)$$

mostra che i due vettori \mathbf{k} e $\mathbf{k} + \mathbf{h}$ sono equivalenti, corrispondono cioè allo stesso autovalore dell'energia $E(\mathbf{k})$ e allo stesso autovalore $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}$ dell'operatore di periodicità. Possiamo quindi limitarci a considerare i vettori \mathbf{k} di una regione dello spazio del reticolo reciproco che viene chiamata « zona ridotta » del cristallo o « prima zona di Brillouin ».

Il modo di costruire la zona ridotta è di considerare i vettori del reticolo reciproco dall'origine e tagliarli a metà con piani perpendicolari ai vettori stessi. Lo spazio minimo racchiuso da questi piani è la zona ridotta.

Da quanto abbiamo detto precedentemente si vede che tutti gli stati elettronici possono venire rappresentati nella zona ridotta. Ad ogni valore di \mathbf{k} corrisponde una funzione d'onda e quindi uno stato elettronico.

Se i valori di \mathbf{k} potessero essere presi arbitrariamente in modo continuo avremmo un'infinità di stati elettronici. In realtà i valori di \mathbf{k} permessi sono limitati dalla condizione che il cristallo sia finito e contenga un numero finito di atomi nello spazio reale o un numero finito di celle nello spazio del reticolo reciproco. Questo porta a una limitazione del numero di vettori \mathbf{k} permessi e quindi del numero di stati elettronici.

Questo è contenuto nella dimostrazione del teorema di Bloch quando si utilizzino un numero finito di operazioni di simmetria e si impongano le condizioni cicliche al contorno:

$$T_1^{N_1} = T_2^{N_2} = T_3^{N_3} = E,$$

dove E indica l'identità e N_1, N_2, N_3 sono numeri molto grandi ma finiti.

Allora il numero di operazioni del gruppo di traslazioni $N_1 N_2 N_3 = N$ deve essere uguale al numero dei possibili valori di \mathbf{k} , poichè ognuno di essi definisce una rappresentazione irriducibile del gruppo.

Il vettore \mathbf{k} può essere interpretato come il momento della particella definito a meno di un vettore del reticolo reciproco. La cosa è facilmente visualizzabile se si considerano le funzioni d'onda nella forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Poichè $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è periodica essa può essere sviluppata in serie di Fourier:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i G_i e^{i\mathbf{h}_i\cdot\mathbf{r}},$$

dove \mathbf{h}_i sono i vettori del reticolo reciproco.

In conclusione la (8) si riduce ad una combinazione lineare di onde piane di momenti $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i)$ e quindi il possibile risultato di una misura del momento è dato da uno di questi vettori.

c) Ulteriori informazioni sulle bande di energia si possono ottenere considerando anche le altre operazioni del gruppo spaziale G che lascia invariata H . Applicando queste nuove operazioni di simmetria all'autofunzione si ottiene una nuova funzione d'onda $R\psi_{\mathbf{k}}$ che ha lo stesso autovalore e corrisponde al vettore d'onda $\mathbf{k}' = R\mathbf{k}$; quindi in generale le autofunzioni di un autovalore appartengono alla stella di vettori $E\mathbf{k}, R_1\mathbf{k}, \dots, R_p\mathbf{k}$.

Se \mathbf{k} è un vettore generico della zona ridotta, i vettori $\mathbf{k}, R_2\mathbf{k}, \dots, R_p\mathbf{k}$ sono tutti diversi e le funzioni $\psi_{R\mathbf{k}}$ appartengono tutte a diverse rappresentazioni irriducibili del gruppo di traslazioni e sono quindi già completamente classificate.

Per particolari vettori \mathbf{k} alcune rotazioni S_1, S_2, \dots, S_q (con $q \leq p$) trasformano \mathbf{k} in un vettore equivalente per il quale cioè la relazione:

$$e^{-S\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}. \quad (9)$$

Si può mostrare che le rotazioni S costituiscono un sottogruppo d'ordine q del gruppo puntuale (q è un divisore di p); di conseguenza l'insieme delle operazioni del gruppo spaziale G che contengono le rotazioni S costituisce un sottogruppo G , che si dice gruppo del vettore \mathbf{k} . Esso contiene evidentemente le traslazioni come sottogruppo invariante, ed è quindi un altro gruppo spaziale.

In questo caso si avrà per un particolare valore di \mathbf{k} , una degenerazione il cui ordine, per quanto detto precedentemente,

deve essere uguale all'ordine di una delle rappresentazioni irriducibili del gruppo del vettore \mathbf{k} .

Il problema allora di classificare le bande di energia si può ridurre a quello di scegliere un valore di \mathbf{k} , vedere quali delle operazioni di simmetria del reticolo lasciano il vettore \mathbf{k} invariato, verificare che quelle operazioni formino un gruppo e trovarne le rappresentazioni irriducibili. Le rappresentazioni irriducibili bastano a definire e classificare i livelli di energia e la loro degenerazione per quel valore di \mathbf{k} .

Una dettagliata analisi gruppale dei punti significativi della zona ridotta per la maggior parte delle strutture cristalline è riportata nell'articolo di rassegna di Koster⁽⁸⁾ e ad esso rimandiamo per un particolareggiato esame delle varie strutture.

Oltre alla classificazione dei livelli elettronici in corrispondenza a particolari valori di \mathbf{k} , è possibile ottenere connessioni tra i livelli elettronici corrispondenti a valori diversi del vettore \mathbf{k} , in base al fatto che, quando si considera un asse che congiunge due punti di simmetria, sussistono relazioni di compatibilità che permettono di associare le rappresentazioni irriducibili del gruppo di \mathbf{k} nei due punti attraverso le rappresentazioni irriducibili del gruppo di \mathbf{k} lungo l'asse di simmetria. Tali relazioni di compatibilità possono venir ricavate facilmente osservando che le operazioni del gruppo di \mathbf{k} lungo l'asse costituiscono un sottogruppo del gruppo di \mathbf{k} nei punti a maggior simmetria e che quindi le rappresentazioni irriducibili del gruppo di \mathbf{k} in questi punti possono essere ridotte alle rappresentazioni irriducibili del gruppo di \mathbf{k} lungo l'asse in modo da conservare la somma degli elementi diagonali (caratteri).

Un'altra informazione di utilità generale è fornita dalla regola detta del « non crossing » in base alla quale le energie di due bande appartenenti alla stessa rappresentazione irriducibile non si intersecano lungo una particolare direzione che in punti a simmetria più elevata.

E' possibile ottenere informazioni generali sull'andamento della funzione $E_i(\mathbf{k})$ in base alla proprietà di inversione temporale. Si ottiene :

$$E_i(-\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k})$$

e

$$\text{grad}_k E_i(\mathbf{k}) = - \text{grad}_k E_i(-\mathbf{k}),$$

e perciò nel punto $\mathbf{k} = 0$ ogni banda presenta un estremo relativo, a meno che in tale punto si incrocino due bande diverse. Si può dimostrare che questo vale anche nei punti della superficie di contorno della zona ridotta per una direzione perpendicolare ad essa.

3. - Metodi di approssimazione.

Ci proponiamo ora di descrivere sommariamente due fra i metodi di approssimazione più frequentemente usati per calcolare le bande di energia $E_i(\mathbf{k})$ e le funzioni d'onda degli elettroni che le occupano, limitandoci al caso di cristalli monoatomici. Una trattazione molto più esauriente di tutti i metodi di approssimazione a elettroni singoli può essere trovata nell'articolo di rassegna di John Reitz⁽²⁾. A noi serve soltanto delineare il metodo del « tight binding » (a) e il metodo delle onde piane ortogonalizzate (b) che servono di base per le discussioni successive.

a) L'autofunzione di un singolo elettrone in un cristallo può essere sempre scritta nella forma seguente a meno di un fattore di normalizzazione:

$$\psi_k^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_n^N e^{ik \cdot \mathbf{t}_n} w^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n). \quad (10)$$

In questa formula N indica il numero delle celle del cristallo, \mathbf{t}_n indica i possibili vettori di traslazione e $w^\alpha(\mathbf{r})$ è una funzione opportuna centrata sugli atomi della cella elementare. E' immediato vedere che questa funzione soddisfa alla condizione di Bloch (6).

E' sempre possibile esprimere la $w^\alpha(\mathbf{r})$ come una combinazione lineare di autofunzioni dell'atomo libero Φ_{nlm} poichè esse formano un insieme ortonormale completo. Potremo quindi scrivere:

$$w^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_r \sum_j c_{jr}^\alpha \Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{d}_r), \quad (11)$$

dove con j indichiamo le possibili terne di numeri quantici e \mathbf{d}_r individua gli atomi nella cella elementare. Il problema si

riconduce allora a quello di determinare i coefficienti $c_{j,r}^a$ e le energie minime E^a ad essi corrispondenti. Questo è possibile quando si conoscano le autofunzioni dell'atomo libero Φ_j e si sia costruita un'Hamiltoniana del cristallo. In tal caso il metodo variazionale conduce a risolvere un'equazione secolare del tipo:

$$\| H_{j_r, j'_r} - E S_{j_r, j'_r} \| = 0, \quad (12)$$

dove

$$H_{j_r, j'_r} = \int \sum_{nn'} e^{ik \cdot (t_{n'} - t_n)} \Phi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_r - \mathbf{t}_n) H \Phi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{r'} - \mathbf{t}_n) d^3 r,$$

$$S_{j_r, j'_r} = \int \sum_{nn'} e^{ik \cdot (t_{n'} - t_n)} \Phi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_r - \mathbf{t}_n) \Phi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{r'} - \mathbf{t}_n) d^3 r.$$

In generale il determinante secolare da risolvere sarà di ordine molto elevato e questo metodo non sarà applicabile.

In determinati casi, e cioè quando la distanza d'equilibrio tra gli atomi è abbastanza grande perchè sugli stati elettronici influisca principalmente il potenziale del nucleo più vicino, la trattazione precedente viene grandemente semplificata. Invece di tutte le funzioni ortonormali si utilizzano soltanto le funzioni degli stati che l'elettrone occuperebbe nell'atomo libero, si suppone cioè che solo alcuni dei coefficienti dello sviluppo (11) siano apprezzabilmente diversi da zero. In questo consiste l'approssimazione del « tight binding ». Così nel caso di un cristallo formato di atomi di carbonio si useranno soltanto le funzioni atomiche $1s, 2s, 2p$.

Nei punti della zona ridotta a particolare simmetria si può trarre vantaggio dalla classificazione dei livelli con la teoria dei gruppi descritta nel paragrafo 1. Infatti si scelgono in partenza le funzioni $\psi^a(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ in modo che esse siano funzioni base delle varie rappresentazioni irriducibili nel gruppo di \mathbf{k} e questo ha il risultato di ridurre drasticamente l'ordine del determinante secolare in virtù delle relazioni (4).

b) Si è già detto che la funzione d'onda $\psi_k(\mathbf{r})$ può essere sviluppata in una serie di Fourier di onde piane mediante la (8). Il metodo più semplice di calcolare le bande di energia di un solido sarebbe quello di usare il metodo variazionale per determinare i coefficienti delle onde piane in un tale

sviluppo e le corrispondenti energie. Un tale metodo però è poco pratico perchè il numero d'onde piane che è necessario considerare per ottenere convergenza è molto grande e il determinante secolare che si è condotti a risolvere è di ordine molto elevato. La ragione è dovuta al fatto che la funzione del cristallo ha l'andamento di una funzione atomica in vicinanza dei nuclei e per quei punti lo sviluppo in onde piane è lentamente convergente. Inoltre le funzioni così ottenute darebbero le energie degli stati elettronici più interni che sono praticamente le stesse per l'atomo libero e per l'atomo nel cristallo.

Per evitare questi inconvenienti Herring⁽⁹⁾ ha suggerito di utilizzare l'approssimazione del « tight binding » per gli stati elettronici interni, detti stati di « core », e usare lo sviluppo in onde piane per gli stati di valenza e di conduzione. Le funzioni d'onda di questi ultimi stati devono essere ortogonalizzate agli stati interni, col risultato di evitare le difficoltà riferite per il semplice sviluppo in onde piane.

Una semplificazione di grande importanza anche in questo caso è quella di scegliere combinazioni lineari d'onde piane ortogonalizzate che siano basi di una rappresentazione irriducibile del gruppo del vettore d'onda \mathbf{k} . Questo è particolarmente utile nei punti ad alta simmetria perchè in tal caso si può includere un numero abbastanza grande di onde piane con un piccolo numero di coefficienti da determinare col metodo variazionale. Per questa ragione i calcoli col presente metodo vengono sempre eseguiti in punti speciali della zona ridotta. I valori delle energie in questi punti e le relazioni di compatibilità che li connettono lungo linee di simmetria sono sufficienti a dare la struttura delle bande di energia.

Indichiamo ora brevemente il formalismo matematico del metodo esposto. Le onde piane ortogonalizzate per un certo valore di \mathbf{k} nella zona ridotta possono convenientemente essere scritte nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \Pi_i(\mathbf{r}) &= (N \Omega_0)^{-\frac{1}{2}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i) \cdot \mathbf{r}} \\ &- \sum_{lnr} (N)^{-\frac{1}{2}} A_i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i) \cdot (\mathbf{t}_n + \mathbf{d}_r)} \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n - \mathbf{d}_r), \end{aligned} \quad (13)$$

dove N è il numero di atomi del reticolo e Ω_0 è il volume per atomo. Il « coefficiente di ortogonalità » è:

$$A_i(|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|) = (\Omega_0)^{-\frac{1}{2}} \int e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i) \cdot \mathbf{r}} \Phi_i^*(\mathbf{r}) d^3 r \quad (14)$$

e dipende solo dal modulo di $\mathbf{k} + \mathbf{h}_i$, se si sceglie l'asse di quantizzazione spaziale nella direzione di $\mathbf{k} + \mathbf{h}_i$. L'indice l sta ad indicare i possibili stati atomici di « core » $1s, 2s, 2p$ etc. È possibile vedere con una dimostrazione un po' lunga ma molto semplice che le onde piane ortogonalizzate appartenenti a un insieme definito dal valore assoluto $|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|$ si trasformano l'una nell'altra per operazioni di simmetria del gruppo del vettore \mathbf{k} , esattamente come si trasformano le onde piane semplici. Da questa proprietà consegue che per un dato valore di $|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|$ è possibile ottenere delle combinazioni lineari di onde piane ortogonalizzate $X_j^\alpha(|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|)$ che formino le basi per la rappresentazione irriducibile α del gruppo di \mathbf{k} . In tal modo la funzione prova del metodo variazionale sarà:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{ij} c_{ij} X_j^\alpha(|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|), \quad (15)$$

dove l'indice j tiene conto del fatto che una rappresentazione irriducibile può intervenire più di una volta in un insieme d'onde piane di dato modulo. Da questa funzione prova è possibile ottenere i valori delle energie E_m^α corrispondenti alla rappresentazione irriducibile considerata, risolvendo il determinante secolare:

$$\|[X_j^\alpha(|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|), (H-E) X_j^\alpha(|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|)]\| = 0. \quad (16)$$

Gli elementi di questo determinante si riducono a una somma opportuna di elementi del tipo $(\Pi_m(H-E)\Pi_{m'})$, abbastanza semplici da calcolare. Di conseguenza gli autostati del cristallo sono automaticamente classificati dalle rappresentazioni irriducibili alle quali le combinazioni di onde piane appartengono. Se la rappresentazione irriducibile è a più dimensioni basta prendere una sola delle funzioni di base, purchè essa corrisponda alla stessa colonna delle stesse matrici della rappresentazione per tutti gli insiemi indipendenti di funzioni di base. Tutte queste semplificazioni sono conseguenze delle relazioni (4), come per il metodo del « tight binding ».

c) Il metodo del « tight binding » e il metodo delle onde piane ortogonalizzate sono equivalenti come è stato mostrato da Parmenter⁽¹⁰⁾. Ciascuno dei due metodi è però particolarmente indicativo quando consente di riprodurre correttamente l'autofunzione e gli autostati del cristallo con un piccolo numero di termini dello sviluppo, quando cioè converge rapidamente.

In generale il merito relativo dei due metodi dipenderà dal valore della distanza fra i nuclei e soltanto l'esperienza di calcoli dettagliati può suggerire il metodo da utilizzare. Desideriamo tuttavia chiarire ulteriormente questo punto considerando il caso dello sviluppo dell'autofunzione in semplici onde piane indicato dalla (8'). In tal caso si può scrivere, considerando il reticolo reciproco di vettori \mathbf{h}_j :

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_j G^{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{h}_j) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{r}}, \quad (8')$$

con

$$G^{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{h}_j) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r},$$

dove Ω è il volume della cella elementare.

D'altra parte $\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$ può essere scritta nello spazio del reticolo reale di vettori \mathbf{t}_n nella forma (10).

Wannier⁽¹¹⁾ ha mostrato come ottenere le funzioni w^{α} dall'insieme delle $\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$ di una banda; assumendo il numero di atomi infinito, la sua formula può essere scritta:

$$w^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) = \int_{\Omega} \psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} d^3 \mathbf{k}, \quad (17)$$

dove l'integrale deve essere esteso a una cella del reticolo reciproco.

Utilizzando la funzione $\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ nella forma (8') si ottiene:

$$w^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) = \int G^{\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t}_n)} d^3 \mathbf{k}, \quad (18)$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio del reticolo reciproco.

In questo modo si esprime w^{α} come la trasformata integrale di Fourier della $G^{\alpha}(\mathbf{k})$. Questa dimostrazione è dovuta a Slater⁽¹²⁾, il quale ha pure mostrato che allo stesso modo si può ottenere la trasformazione inversa:

$$G^{\alpha}(\mathbf{k}) = \int w^{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (19)$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio.

In base alle relazioni (18) e (19) le funzioni $G^{\alpha}(\mathbf{k})$ e $w^{\alpha}(\mathbf{r})$ rappresentano la stessa funzione nello spazio dei momenti e nello spazio delle coordinate. Si vede che quando più la $w^{\alpha}(\mathbf{r})$ è localizzata, tanto più la $G^{\alpha}(\mathbf{k})$ è estesa e viceversa, in accordo con il principio di indeterminazione. Se la $G^{\alpha}(\mathbf{k})$ è molto estesa nello spazio \mathbf{k} , lo sviluppo (8') contiene un grande numero di termini mentre per quanto detto la $w^{\alpha}(\mathbf{r})$ è localizzata e può quindi essere espressa come combinazione lineare di poche autofunzioni atomiche; questo vale sempre per gli stati atomici interni (di « core ») per i quali l'approssimazione del « tight binding » è adatta. Nel caso invece in cui $G^{\alpha}(\mathbf{k})$ non si estenda molto oltre una zona di Brillouin, lo sviluppo (8') è più vantaggioso. In realtà per gli stati di valenza la situazione è sempre intermedia, per cui il metodo più conveniente è quello delle onde piane ortogonalizzate in quanto unisce i vantaggi dei due sviluppi discussi.

4. - Previsioni sui livelli elettronici.

Vediamo come sia possibile avere informazioni sull'ordine delle bande di energia, tanto nell'approssimazione del « tight binding » che nella approssimazione delle onde piane ortogonalizzate.

a) Nei casi in cui l'approssimazione del « tight binding » è significativa basterà considerare pochi termini nello sviluppo (11). Ci si aspetta allora che ci sia una corrispondenza tra le energie degli stati nell'atomo libero e le energie dei corrispondenti autostati del cristallo. Se in particolare si suppone che non vi sia sovrapposizione tra funzioni centrate su atomi diversi, la banda di energia ha una larghezza molto piccola che si ritiene in generale trascurabile.

Ci si limita quindi a considerare un solo termine dello sviluppo (11) e si prende l'energia uguale a quella dello stato atomico. Così, se consideriamo cristalli di sodio, ad esempio, ci sarà uno stato interno cristallino formato dalle funzioni di

core (1s). Questo stato corrisponde alla rappresentazione totalmente simmetrica, $(\Gamma_1 \Delta_1 H_1 \Delta_1 L_1 \dots)$ nel sistema c. c. c., secondo le notazioni di Bouckaert, Smoluckowski e Wigner⁽⁶⁾ riportate da Koster⁽⁸⁾, che saranno sempre usate anche in seguito. Lo stato successivo è quello formato dalle autofunzioni (2s) ed ha la stessa simmetria del precedente, il terzo stato interno è formato dalle autofunzioni (2p) ed è a simmetria Γ_{15} al centro della zona (punto Γ).

Per gli stati di valenza si mescolano diverse funzioni atomiche, però anche in questo caso la simmetria degli stati a energia più bassa sarà determinata dalle prime funzioni atomiche di valenza.

b) L'approssimazione delle onde piane ortogonalizzate è significativa evidentemente solo per gli stati di valenza. E' possibile prevedere quali sono gli stati ad energia più bassa nei punti e lungo le linee di simmetria considerando le onde piane come autofunzioni del reticolo vuoto, cioè di un reticolo a potenziale costante a cui si attribuisce la simmetria del cristallo in esame. Ad ogni autovalore $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|^2$ corrisponde un insieme di autofunzioni degeneri $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i) \cdot \mathbf{r}}$ definito dal valore del modulo $|\mathbf{k} + \mathbf{h}_i|$. In questo modo si è tenuto conto della sola simmetria traslazionale. Introducendo anche le altre operazioni del gruppo spaziale è possibile classificare le autofunzioni di ogni autostato in modo che siano basi per rappresentazioni irriducibili del gruppo di \mathbf{k} . E' ragionevole aspettarsi che, quando lo sviluppo (15) converge rapidamente, la simmetria degli autostati ad energia più bassa del cristallo sia determinata dalle rappresentazioni irriducibili che compaiono negli autostati a energia più bassa del reticolo vuoto.

Le autofunzioni di prova devono essere ortogonalizzate solo agli stati di core appartenenti alla stessa rappresentazione irriducibile essendo automaticamente ortogonali agli altri. Il processo di ortogonalizzazione ha l'effetto di alzare l'energia degli stati e corrisponde qualitativamente all'introduzione di un potenziale repulsivo attorno ad ogni nucleo.

Le considerazioni precedenti suggeriscono l'opportunità di riguardare il metodo delle onde piane ortogonalizzate come un procedimento perturbativo sul reticolo vuoto. Un'autofun-

zione del cristallo $\psi_i^c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ appartenente alla rappresentazione irriducibile del gruppo di \mathbf{k} può essere sviluppata come segue:

$$\begin{aligned} \psi_i^c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = & S_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \sum_l (\Phi_l, S_i) \Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \\ & + \sum_j a_j S_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \sum_j a_j \sum_l (\Phi_l, S_j) \Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

Le $S_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sono le combinazioni lineari normalizzate di onde piane appartenenti alla rappresentazione irriducibile α ; la funzione d'onda imperturbata $S_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ appartiene a un autostato del reticolo vuoto, la cui degenerazione è stata completamente rimossa dalla analisi gruppale. La funzione d'onda di Bloch dello stato di core l è stata indicata con $\Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. I coefficienti a_j dello sviluppo e i quadrati dei moduli dei « coefficienti di ortogonalità » (Φ_l, S_i) sono considerati quantità piccole e i termini d'ordine più elevato non vengono considerati nello sviluppo (20).

L'hamiltoniana del cristallo può essere posta nella forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V(0) + V_1 = H_0 + V_1. \quad (21)$$

In questa formula $V(0)$ è il coefficiente di Fourier del potenziale V del cristallo per $\mathbf{h} = 0$, cioè la media spaziale del potenziale V , e $V_1 = V - V(0)$ può essere considerato come un termine perturbativo. Chiamiamo W_j l'autovalore di H_0 corrispondente ad S_j e chiamiamo W'_i e W''_i le correzioni del primo e secondo ordine all'energia imperturbata W_i .

Sostituendo lo sviluppo (20) nell'equazione:

$$H \psi_i^c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (W_i + W'_i + W''_i + \dots) \psi_i^c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (22)$$

e usando le tecniche della teoria delle perturbazioni, si ottiene al primo ordine:

$$\begin{aligned} (S_j, V_1, S_i) - \sum_l (\Phi_l, S_i) (S_j, H \Phi_l) + a_j W_j = \\ = W'_i \delta_{ij} - W_i \sum_l (\Phi_l, S_i) (S_j, \Phi_l) + a_j W_i. \end{aligned} \quad (23)$$

Come abbiamo visto precedentemente, si può assumere per gli stati di « core »:

$$H \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_i \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (24)$$

dove E_i è l'autovalore dell'atomo libero.

Allora dalla (23):

$$W'_i = (S_i, V_1 S_i) + \sum_l (W_i - E_i) |(\Phi_l, S_i)|^2. \quad (25)$$

Il valore dei coefficienti a_j può essere ottenuto dalla formula (23) per $j \neq i$. Per il coefficiente a_i , normalizzando la $\psi_i^a(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ al primo ordine, si ottiene il valore $\frac{1}{2} \sum_l |(\Phi_l, S_i)|^2$.

Procedendo al secondo ordine si ottiene:

$$W''_i = \sum_{j \neq i} (W_i - W_j)^{-1} |(S_j, V_1 S_i) - \sum_l (E_l - W_i) (\Phi_l, S_i) (S_j, \Phi_l)|^2 + \\ + \sum_l |(\Phi_l, S_i)|^2 W'_l. \quad (26)$$

La formula precedente indica che le correzioni al secondo ordine sono tanto maggiori quanto più vicini sono gli autovalori del reticolo vuoto con autofunzioni appartenenti alla rappresentazione irriducibile α .

In definitiva i criteri per prevedere l'ordine dei livelli elettronici in punti di alta simmetria sono: l'ordine in cui essi compaiono nel reticolo vuoto, la presenza di stati di core a cui devono essere ortogonali, la frequenza con la quale compaiono negli autostati più vicini del reticolo vuoto.

5. - Applicazioni ai sistemi cubici.

a) Consideriamo anzitutto il reticolo cubico a corpo centrato, nel quale cristallizzano tutti i metalli alcalini e inoltre bario, ferro, cromo, molibdeno, ecc.

Le simmetrie degli stati di «core» possono essere rapidamente ottenute considerando come si trasformano le funzioni s , p e d per le operazioni del gruppo spaziale e riducendo le rappresentazioni ottenute da queste funzioni base nelle rappresentazioni irriducibili del gruppo di \mathbf{k} . Si ottiene così per i punti $\Gamma(\mathbf{k} = 0)$ e $H(\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0))$ un livello a simmetria Γ_1 da ogni stato

s , un livello o simmetria Γ_{15} (tre volte degenere) da ogni stato p , due livelli, uno a simmetria Γ_{12} (doppiamente degenere) e uno a simmetria Γ_{25} (tre volte degenere) da ogni stato d .

Nel punto $P \left[\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right]$ si ottiene uno stato P_1 con le funzioni s , uno stato P_4 (tre volte degenere) con le funzioni p e gli stati P_3 (due volte degenere) e P_5 (tre volte degenere) con le funzioni d . Trattandosi di stati di « core », la energia di ogni banda è quella degli stati atomici da cui proviene per tutti i punti della zona ridotta.

Per stabilire l'ordine dei livelli elettronici di valenza applicando i criteri esposti al § 4 riportiamo in tabella I i più bassi autovalori del reticolo vuoto e le rappresentazioni irriducibili del gruppo del vettore d'onda appartenenti a ognuno di essi.

Si vede che nel punto Γ i livelli elettronici, se non si considera l'ortogonalizzazione agli stati di « core », compaiono nell'ordine: $\Gamma_1 \ll \Gamma_{15} < \Gamma_{12} < \Gamma_{25}' < \Gamma_{25}$ e Γ_1 (2). La presenza dello stato interno (1s) nel litio alza l'energia degli autovalori a simmetria Γ_1 , non abbastanza però per invertire l'ordine dei primi livelli, mentre il secondo autovalore di Γ_1 risulta più elevato delle energie di Γ_{25} e Γ_{25}' . I calcoli di livelli elettronici nel litio recentemente eseguiti da Glasser e Callaway (13) confermano queste previsioni, tranne che per la posizione relativa degli stati Γ_{25}' e Γ_{12} .

Nel caso del sodio si hanno anche stati di « core » ($2p$) a simmetria Γ_{15} . Il loro effetto è quello di innalzare lo stato Γ_{15} ad un valore superiore all'energia del Γ_{12} e molto vicino alla energia di Γ_{25}' e Γ_{25} .

Questo è in accordo con quanto ottenuto dai calcoli dettagliati di Van der Lage e Bethe (14) eseguiti sul sodio col metodo di Wigner e Seitz.

Nel potassio sono presenti anche gli stati di « core » $3d$ a simmetria Γ_{12} e Γ_{25}' e questo fa sì che tutti gli stati ad energia più bassa vengano innalzati per ortogonalizzazione. Questo effetto è però minore sugli stati d che sugli stati p e sugli stati s , a funzione d'onda più estesa, come è stato trovato da Callaway (15) nel calcolo dei livelli elettronici del potassio, dove al centro della zona gli stati Γ_{25}' e Γ_{12} sono i più bassi dopo il Γ_1 .

TABELLA I

Classificazione degli autostati del reticolo vuoto per la struttura cubica a corpo centrato

	Numero di onde piane	Autovalori del reticolo vuoto in unità $\frac{h^2}{2ma^2}$	Rappresentazioni irriducibili
Punto Γ ($\mathbf{k} = 0$)	1	$(0, 0, 0)^2$	Γ_1
	12	$(1, 1, 0)^2$	$\Gamma_1 \Gamma_{15} \Gamma_{25} \Gamma_{12} \Gamma_{25}$
	6	$(2, 0, 0)^2$	$\Gamma_1 \Gamma_{12} \Gamma_{15}'$
	24	$(2, 1, 1)^2$	$\Gamma_1 \Gamma_2' \Gamma_{12} \Gamma_{12}' 2\Gamma_{25}' 2\Gamma_{15} \Gamma_{25} \Gamma_{15}'$
	12	$(2, 2, 0)^2$	$\Gamma_5 \Gamma_{15} \Gamma_{25}' \Gamma_{12} \Gamma_{25}$
Punto H $\left[\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0) \right]$	6	$(1, 0, 0)^2$	$H_1 H_{15} H_{12}$
	8	$(1, 1, 1)^2$	$H_1 H_2' H_{15} H_{25}'$
	24	$(2, 1, 0)^2$	$H_1 H_2 2H_{12} 2H_{15} H_{15}' 2H_{25} H_{25}'$
	24	$(2, 2, 1)^2$	$H_1 H_2' H_{12} H_{12}' 2H_{25}' 2H_{15} H_{25} H_{15}'$
	6	$(3, 0, 0)^2$	$H_1 H_{15} H_{12}$
Punto P $\left[\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right]$	4	$(1/2, 1/2, 1/2)^2$	$P_1 P_4$
	12	$(3/2, 1/2, 1/2)^2$	$P_1 P_3 2P_4 P_5$
	12	$(3/2, 3/2, 1/2)^2$	$P_1 P_3 2P_4 P_5$
	4	$(3/2, 3/2, 3/2)^2$	$P_1 P_4$
	12	$(5/2, 1/2, 1/2)^2$	$P_1 P_3 2P_4 P_5$

Nel punto H , prescindendo dalla ortogonalizzazione, l'ordine prevedibile dei livelli è il seguente: $H_{15} < H_1 < H_{12} \ll H_{25}' < H_{15} (2), H_2'$ e $H_1 (2)$.

La presenza dello stato di « core » s nel caso del litio ha l'effetto di invertire l'ordine di H_1 e H_{12} e di portare il secondo autovalore di H_1 sensibilmente più in alto di $H_{15} (2)$ e H_2' . Nel caso del sodio l'ortogonalizzazione agli stati p porta

l'energia di H_{15} all'altezza di quella di H_{12} e l'ordine prevedibile è il seguente:

H_{12} e $H_{15} < H_1 \ll H_{25'} < H_{2'} < H_{15}$ (2), H_1 (2). È difficile prevedere differenze di energia fra gli stati H_{12} e H_{15} , perchè i criteri di previsione hanno effetti opposti; anche i calcoli dettagliati riportati da Van der Lage e Bethe⁽¹⁴⁾ e da F. Ham⁽¹⁶⁾ non concordano sulla posizione relativa di questi due livelli. Nel caso del potassio l'ordine non varia sostanzialmente perchè l'ortogonalizzazione agli stati $3s$, $3p$, $3d$ innalza simultaneamente l'energia di tutti i livelli più bassi. A causa dell'effetto minore della ortogonalizzazione agli stati d , il livello H_{12} risulterà più basso di H_{15} . Le previsioni esposte sono in buon accordo con i risultati dei lavori sopra citati.

Nel punto P l'ordine prevedibile dei livelli, senza ortogonalizzazione, è: $P_4 < P_1 \ll P_4(2) < P_3$ e P_5 . La presenza dello stato $1s$ nel litio alza l'energia di P_4 , ma senza alterare l'ordine dei livelli. Nel sodio è possibile che $P_4(2)$ scambi la posizione con P_3 e P_5 per effetto dello stato $2p$. Nel potassio il livello P_5 dovrebbe essere spostato al di sotto di $P_4(2)$ e di P_3 , perchè è l'unico a non subire ortogonalizzazione. Queste previsioni sono sostanzialmente confermate dai calcoli dettagliati finora eseguiti, con l'eccezione del potassio, dove per lo stato P_5 è stata calcolata un'energia superiore a quella dello stato P_3 .

Lo stesso tipo di analisi potrebbe essere eseguito per il reticolo cubico a facce centrate, la cui classificazione grupale degli autostati del reticolo vuoto è riportata da R. C. Casella⁽¹⁷⁾.

b) Particolarmente interessante è lo studio degli elementi che cristallizzano nella struttura del diamante (carbonio, silicio, germanio, stagno grigio), i quali hanno la proprietà di occupare completamente con i loro elettroni gli stati di un certo numero di bande di energia. La possibilità che questo avvenga è determinata dalla simmetria della struttura e può essere messa in evidenza con le considerazioni esposte al paragrafo 4). Per questa struttura si ottengono due stati interni da ogni funzione atomica di « core », perchè si hanno due atomi per cella elementare del reticolo. Nel punto al centro della zona ridotta le funzioni s si trasformano come le rappresentazioni irriducibili Γ_1 e Γ_2' , le funzioni p come le $\Gamma_{25'}$ e Γ_{15} , le funzioni d come le Γ_{12} , Γ_{12}'

Γ_{15} , $\Gamma_{25'}$. Nel punto L $\left[\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right]$ le funzioni s appartengono alle rappresentazioni irriducibili L_1 e L_2' , le funzioni p alle L_1 , L_2' , L_3 , L_3' , le funzioni d appartengono alle L_1 , L_2' , L_3 e L_3' (L_3 e L_3' compaiono 2 volte).

Nel punto X $\left[\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0) \right]$ le funzioni s appartengono alla rappresentazione irriducibile X_1 , le funzioni p appartengono alle X_1 , X_3 e X_4 , le funzioni d alle X_1 (due volte), X_2 , X_3 e X_4 . L'analisi gruppale del reticolo vuoto per i vari punti di simmetria è riportata da F. Herman⁽¹⁸⁾ e da Bassani e Celli⁽¹⁹⁾.

Applicando i criteri sopra esposti al punto Γ si prevedono i livelli nel seguente ordine: $\Gamma_1 \ll \Gamma_{25'} < \Gamma_2' < \Gamma_{15}$. La presenza di stati di « core » s nel diamante ha l'effetto di alzare l'energia di Γ_1 e Γ_2' , per cui Γ_2' diviene più alto di Γ_{15} . Nel silicio le energie di tutti gli stati considerati vengono elevate per ortogonalizzazione alle funzioni $2s$ e $2p$ di « core » e l'ordine resta invariato. Nel germanio gli stati Γ_1 e Γ_2' devono essere ortogonalizzati allo stato $3s$, mentre gli stati $\Gamma_{25'}$ e Γ_{15} vanno ortogonalizzati sia alle funzioni $3p$ che alle $3d$; la presenza degli stati $3d$ fa sì che il livello Γ_{15} abbia energia più alta di Γ_2' .

Nel punto X l'ordine probabile dei livelli è il seguente: $X_1 \ll X_4 < X_1(2) \ll X_3$. I livelli sono abbastanza ben separati nel reticolo vuoto per cui l'effetto di ortogonalizzazione agli stati « di core » modifica solo leggermente le distanze relative. Tale effetto può essere però significativo se si considera la posizione dei livelli nel punto X rispetto ai livelli nel punto Γ . Così è stato mostrato⁽¹⁹⁾ che la presenza di funzioni p di « core » ha come effetto di alzare il livello Γ_{15} rispetto al secondo livello di X_1 , col risultato di spostare il minimo delle bande di conduzione dal centro della zona ad un punto della direzione $[1, 0, 0]$.

Nel punto L l'ordine di aspettazione dei livelli è: L_1 e $L_2' \ll L_3$ e $L_3' < L_1(2)$ e $L_2'(2)$. La presenza di stati di « core » non altera quest'ordine. Sulla posizione relativa degli stati L_1 e L_2' e su quella degli stati L_3 e L_3' , niente si può dire in base ai criteri esposti; tuttavia un esame della forma esplicita

della combinazione di onde piane che è termine principale nello sviluppo (20) consente di vedere che lo stato L_3' tende ed essere più basso dello stato L_3 .

Quanto detto non è certo sufficiente a stabilire l'esistenza di una zona di energia proibita sopra le bande completamente occupate; perchè questo avvenga è necessario che i tre livelli L_3' , Γ_{25}' e X_4 abbiano tutti energie inferiori a quelle dei tre livelli L_3 , Γ_{15} e X_1 (2), circostanza questa che è sempre verificata. I vari calcoli dettagliati eseguiti su diamante (20), silicio (21), germanio (22) danno risultati in ottimo accordo con quanto si è previsto in base a sole considerazioni di simmetria. È stato verificato che questi risultati sono sostanzialmente indipendenti dal numero di elettroni di valenza degli atomi che costituiscono il cristallo, studiando in dettaglio la struttura

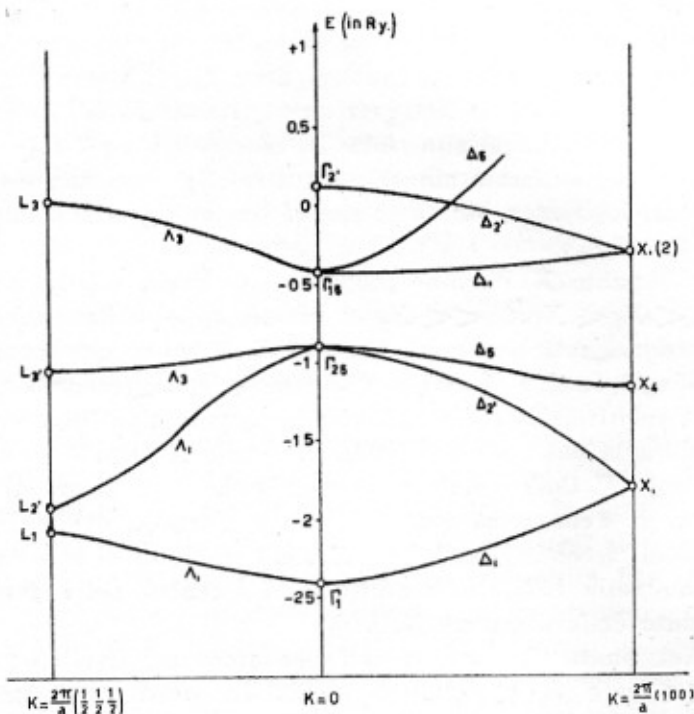


Fig. 1

Profilo delle bande di energia del diamante nelle direzioni $[1, 0, 0]$

e $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ della zona ridotta [da Herman (18)]

elettronica di pseudocristalli a simmetria del diamante costituiti da atomi di sodio⁽²³⁾ e di litio⁽¹⁹⁾. In fig. 1 e fig. 2 riportiamo per un confronto i profili delle bande elettroniche di atomi di carbonio e di litio nella struttura del diamante, ottenuti connettendo con l'uso delle relazioni di compatibilità e della regola del « non crossing » i livelli elettronici calcolati con il metodo delle onde piane ortogonormalizzate nei punti Γ , L ed X della zona ridotta. Poichè sia il carbonio che il litio hanno il solo stato di « core » $1s$, l'analogia delle due figure è completa, nonostante le sensibili differenze nel potenziale a cui sono soggetti gli elettroni di valenza nei due casi,

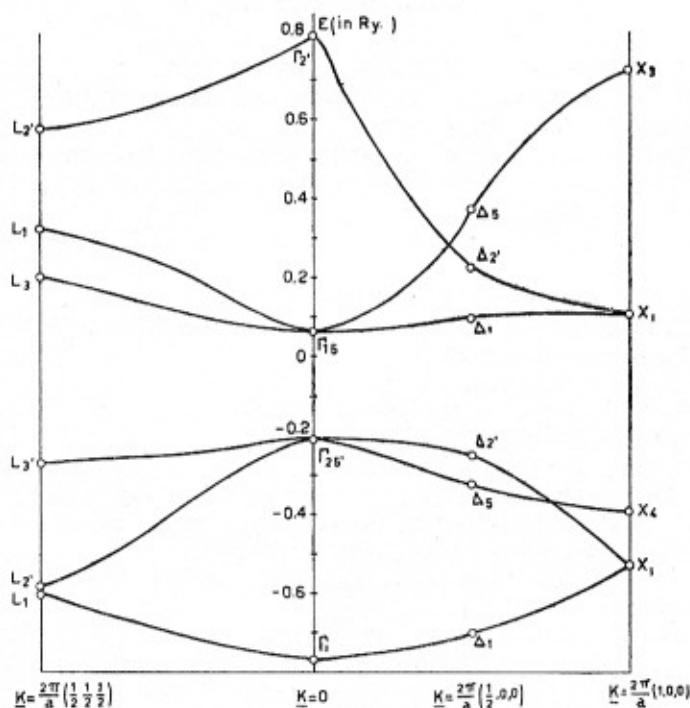


Fig. 2

Profilo delle bande di energia di atomi di litio nella struttura del diamante, nelle direzioni $[1, 0, 0]$ e $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ della zona ridotta [da Bassani e Celli⁽¹⁹⁾]

Un' ultima considerazione possibile nel presente schema è relativa alla larghezza delle bande di energia. Nella approssimazione del reticolo vuoto appare evidente che la separazione tra i vari autovalori $\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{h}_j)^2$ diminuisce all'aumentare della distanza reticolare. Da questo deriva una minore separazione tra i vari livelli elettronici al diminuire della densità degli elettroni di valenza. Anche per questa ragione l'intervallo di energia proibita diminuisce quando si passa dal diamante, al silicio, al germanio, allo stagno grigio.

BIBLIOGRAFIA

- 1) F. HERMAN, "Rev. of Mod. Phys.", **30**, 102, 1958.
- 2) J. R. REITZ, *Methods of the One-Electron Theory of Solids*. "Solid State Physics", vol. 1, 1955.
- 3) G. DRESSSELHAUS, A. F. KIP and C. KITTEL, "Phys. Rev.", **98**, 368, 1954.
- 4) E. WIGNER, *Gruppen-theorie und Quantenmechanik*, 1931.
- 5) F. SEITZ, "Ann. Math.", **37**, 17, 1936.
- 6) L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI and E. WIGNER, "Phys. Rev.", **50**, 58, 1936.
- 7) C. HERRING, "Phys. Rev.", **52**, 361, 365, 1937.
- 8) G. F. KOSTER, *Space Groups and Their Representations*, "Solid State Physics", vol. 5, 1957.
- 9) C. HERRING, "Phys. Rev.", **57**, 1169, 1940.
- 10) R. H. PARMENTER, "Phys. Rev.", **86**, 552, 1952.
- 11) G. WANNIER, "Phys. Rev.", **52**, 191, 1937.
- 12) J. C. SLATER, "Phys. Rev.", **87**, 807, 1952.
- 13) M. L. GLASSER and J. CALLAWAY, "Phys. Rev.", **109**, 1544, 1958.
- 14) F. C. VON DER LAGE and H. BETHE, "Phys. Rev.", **71**, 612, 1947.
- 15) J. CALLAWAY, "Phys. Rev.", **103**, 1219, 1956.
- 16) F. HAM, *The Quantum Defect Method*. "Solid State Physics", vol. 1, 1955.
- 17) R. CASELLA, "Phys. Rev.", **109**, 54, 1958.
- 18) F. HERMAN, "Phys. Rev.", **93**, 1214, 1954.
- 19) F. BASSANI and V. CELLI, *Energy Bands of Lithium Atoms in the Diamond Lattice* (in corso di stampa su "Il Nuovo Cimento").
- 20) F. HERMAN, "Phys. Rev.", **88**, 1210, 1952.
- 21) T. O. WOODRUFF, "Phys. Rev.", **103**, 1159, 1956.
- 22) F. HERMAN, "Physica", **20**, 801, 1954.
- 23) F. BASSANI, "Journ. of Phys. and Chem. of Solids", **8**, 375, 1959.

S U M M A R Y

A method is presented to predict qualitative features of the energy-band structure of solids.

The energy of the core states is considered to be the same as in the free atom. The Orthogonalized Plane Wave method is regarded as a perturbation procedure on the empty lattice and this allows to predict the sequence of valence and conduction states from a group analysis of the empty lattice and of the core states. The method is applied successfully to the alkali metals and to the semiconducting elements.