

Capítol 4 – ESTRUCTURA ELECTRÒNICA DELS SÒLIDS

Coneixem 4 tipus de sòlids cristal·lins diferents. Les seves unitats estructurals, àtoms, ions o molècules, no tenen llibertat de moviment, només poden vibrar, i les seves estructures deriven de l'empaquetament de:

- En **sòlids metàl·lics**, els àtoms metàl·lics o metal·loides – amb nombre d'oxidació zero – són els que s'empaqueten.
- A les **xarxes covalents**, els àtoms no metàl·lics units covalentment, en dues o tres direccions, formen xarxes bi o tridimensionals.
- En un **sòlid iònic** s'empaqueta l'ió més gran que acostuma a ser l'anió i l'ió més petit, que sol ser el catíon, va als buits.
- Als **sòlids moleculars** s'empaqueten els àtoms de gasos nobles o les molècules aïllades que el formen.

○ Teoria OM-CLOA:

En la teoria d'OM-CLOA, els orbitals moleculars de molècules poliatòmiques s'expressen com combinacions lineals d'orbitals atòmics de tots els àtoms que formen la molècula.

! Només podem combinar linealment orbitals atòmics de la capa de valència que tinguin la mateixa simetria i energies similars. Amb aquestes combinacions es generaran orbitals moleculars de diferents tipus en funció de:

- la **simetria**: OMs tipus " σ ", " π ", " δ ".

- la **variació de la densitat de càrrega entre els àtoms**: OMs bonding (b), antibonding (*) i nonbonding (nb)

La combinació lineal de N orbitals atòmics ens dona N orbitals moleculars. Per N=3, 1 orbital serà enllaçant^b, provindrà de la interacció constructiva (solapament positiu) entre dos orbitals atòmics i tindrà una menor energia. Un altre orbital serà antienllaçant^{*}, es formarà a partir de la interacció destructiva (solapament negatiu) entre altres dos orbitals atòmics i tindrà una major energia. Per últim, un tercer orbital molecular serà no enllaçant^{nb} i es donarà quan el solapament entre orbitals sigui nul.

Per una combinació de 2N+1 orbitals atòmics, obtindrem N orbitals enllaçants, N antienllaçants i 1 no enllaçant.

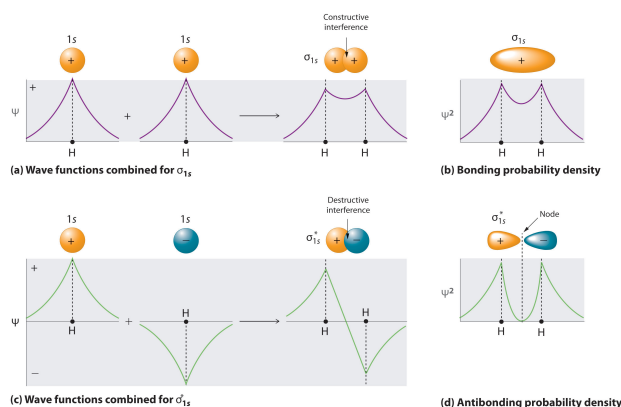
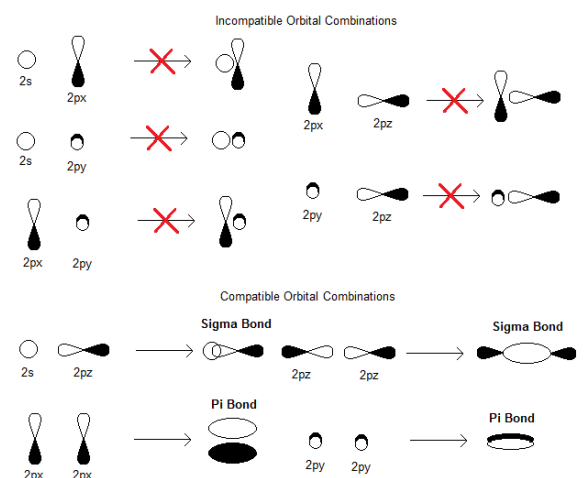
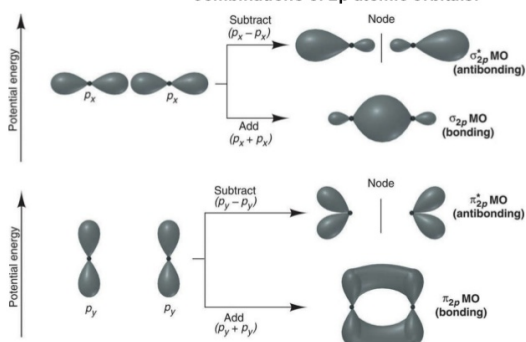


Figure 11.19 Contours and energies of s and p MOs through combinations of 2p atomic orbitals.



○ Teoria de Bandes:

Per arribar a la teoria de bandes primer hem de fer una aproximació a la teoria OM-CLOA que consisteix en fer una simple extensió de la TOM en la qual el sòlid es tracta com una molècula infinitament llarga.

Exemple del liti + A mesura que augmentem el nombre d'àtoms de liti els orbitals moleculars estaran més junts i més diferència hi haurà entre el nivell menys energètic i el més energètic.

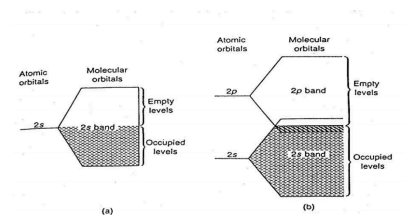
El solapament d'un gran nombre d'orbitals atòmics condueix a un conjunt d'orbitals moleculars amb energies molt pròximes i que formen virtualment el que es coneix com una **banda**. Les bandes estan separades entre si per **band gaps**, espais energètics als que no els correspon cap orbital molecular. En el cas del liti la banda es coneix com a **banda 2s**. Si cada àtom de liti aporta un electró, en el Li_N hi haurà N electrons. Com que una banda 2s pot allotjar-ne $2N$, direm que té una ocupació del 50%. Estaran ocupats els orbitals moleculars enllaçants i buits els antienllaçants. L'orbital molecular ocupat de major energia s'anomena **nivell de Fermi** i és l'últim nivell d'energia ocupat.

Quan una banda 2s està completament plena, aquesta es pot solapar amb la banda 2p buida. Els electrons del nivell de Fermi poden canviar-se de nivell amb facilitat perquè arran del solapament entre bandes, han aparegut nivells buits i això permet el salt electrònic.

La **teoria de bandes** d'un sòlid descriu els rangs d'energia en els que un electró té prohibit o permès estar. Aquesta teoria ens permet explicar i raonar la conductivitat electrònica dels metalls.

Els **sòlids conductors** seran aquells que tinguin:

- a) una **banda parcialment ocupada**
- b) un **solapament** d'una banda plena amb una de buida i pròxima.



Els **sòlids dielèctrics** o aïllants són aquells que tenen una **banda totalment ocupada** i que no es solapa amb cap altre, ja que l'energia que hi ha entre les dues és molt gran (estan molt lluny electrònicament).

Els **sòlids semiconductors** són aquells que tenen una **banda totalment ocupada** i una de **buida** però amb una **gap energy** relativament petita

Als conductors, un augment de la temperatura disminueix la conductivitat a causa de la repulsió entre electrons. Als semiconductors, un augment de la temperatura provoca un augment de la conductivitat perquè permet als electrons tenir energia suficient com per vèncer la **gap energy**.