

# Structure of Matter

25 maggio 2023

## Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>I</b>	<b>Meccanica statistica</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Formalismo gran canonico</b>	<b>15</b>
2.1	Sistemi non interagenti . . . . .	17
2.2	Distribuzioni Bose-Einstein e Fermi-Dirac . . . . .	19
2.3	Gas di elettroni non interagenti . . . . .	21
2.4	Condensazione di Bose-Einstein . . . . .	24
2.5	Formulazione puramente classica . . . . .	26
<b>II</b>	<b>Atomi</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>Atomi a due elettroni – elio</b>	<b>31</b>
3.1	Stato fondamentale . . . . .	32
3.2	Stati eccitati . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Introduzione agli atomi a più elettroni</b>	<b>37</b>
4.1	Potenziale centrale . . . . .	39
4.2	Riempimento degli orbitali . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Effetto Zeeman</b>	<b>51</b>
<b>III</b>	<b>Molecole</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>Approssimazione adiabatica</b>	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>Catione idrogeno molecolare</b>	<b>56</b>
<b>8</b>	<b>Idrogeno molecolare</b>	<b>61</b>
<b>9</b>	<b>Riempimento dei livelli molecolari</b>	<b>66</b>
9.1	Molecole biatomiche omonucleari a più elettroni . . . . .	67
9.2	Simmetrie degli orbitali molecolari . . . . .	69
9.2.1	Orbitali $s$ . . . . .	69
9.2.2	Orbitali $p$ . . . . .	70
9.3	Molecole biatomiche eteronucleari . . . . .	74
9.3.1	Esempi . . . . .	76
<b>10</b>	<b>Ibridizzazione e modello di Hückel</b>	<b>79</b>
10.1	Approssimazione di Hückel . . . . .	84

<b>11 Vibrazioni e rotazioni molecolari</b>	<b>87</b>
11.1 Rotore rigido ed approssimazione armonica . . . . .	89
11.2 Correzioni ai livelli vibrazionali e rotazionali . . . . .	90
<b>12 Calore specifico di un gas biatomico</b>	<b>92</b>
<b>13 Spettroscopia infrarossa</b>	<b>96</b>
13.1 Spettro di assorbimento . . . . .	99
13.2 Spettroscopia Raman . . . . .	102
<b>IV Stato solido</b>	<b>104</b>
<b>14 Reticolo di Bravais</b>	<b>104</b>
14.1 Packing fraction . . . . .	105
14.2 Cella unitaria e cella primitiva . . . . .	106
14.3 Reticoli in tre dimensioni – reticolo cubico semplice . . . . .	106
14.4 Reticoli con base . . . . .	107
<b>15 Reticolo reciproco</b>	<b>108</b>
15.1 Costruzione . . . . .	109
<b>16 Piani reticolari, diffrazione e piani di Bragg</b>	<b>110</b>
16.1 Piani reticolari . . . . .	110
16.2 Diffrazione da cristalli . . . . .	112
<b>17 Teorema di Bloch e cristalli finiti</b>	<b>113</b>
17.1 Teorema di Bloch . . . . .	114
17.2 Modello cristallo quasi-vuoto – quasi-empty lattice . . . . .	117
17.3 Cristalli finiti . . . . .	118
<b>18 Tight binding e bande reali</b>	<b>120</b>
18.1 Bande reali . . . . .	123
<b>19 Modello semi-classico del trasporto</b>	<b>125</b>
<b>20 Semiconduttori</b>	<b>129</b>
20.1 Semiconduttori estrinseci, drogati . . . . .	133
20.2 Giunzione p-n . . . . .	134
<b>21 Vibrazioni reticolari</b>	<b>136</b>
21.1 Modi normali di un reticolo monodimensionale con base . . . . .	138

## Lezione 1

### 1 Introduzione

Il corso è diviso in quattro parti:

- meccanica statistica, si vede una trattazione organica arrivando a statistiche quantistiche;
- atomi a molti elettroni, si studiano gli atomi espandendo il formalismo di meccanica quantistica con forti approssimazioni;
- molecole, utilizzando conoscenze di chimica;
- solidi cristallini, si introducono i concetti che portano alla progettazione dei dispositivi elettronici e semiconduttori.

lun 28 nov  
2022 15:30

Tali parti sono legate dallo studio di sistemi a molte particelle. Finora si sono studiati sistemi costituiti da una particella, ma la maggior parte dei sistemi di interesse sono formati da più particelle. Lo studio di tali sistemi diventa interessante quando si considerano i sistemi interagenti complicando il problema. Si può avere un approccio computazionale, ma in questo caso si utilizza un approccio analitico, sebbene tramite l'utilizzo di approssimazioni.

Da un punto di vista logico-consequenziale, quanto fatto sugli atomi è utile per sviluppare un modello per le molecole.

**Meccanica classica.** L'approccio classico e quantistico non fanno molta differenza. In meccanica classica, l'hamiltoniana di un sistema conservativo di  $N$  particelle interagenti è del tipo

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

Se l'energia potenziale descrive l'interazione elettrica si ha

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

Se le particelle hanno momento magnetico e sono immerse in un campo magnetico, l'energia potenziale è

$$U = \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \sum_i U_i$$

L'energia potenziale può essere una somma di più energie potenziali di singola particella, ad esempio quando è presente un campo esterno. Per studiare come si comporta una particella si ricavano le leggi del moto

$$m_i \ddot{x}_i = -\partial_{x_i} U, \quad m_i \ddot{y}_i = -\partial_{y_i} U, \quad m_i \ddot{z}_i = -\partial_{z_i} U, \quad \forall i$$

Se  $U = 0$ , allora le particelle sono libere. Il problema è banale: le particelle non si influenzano. Se il potenziale è somma di energie potenziali di singola particella

$$U = \sum_j U_j, \quad U_j = U_j(x_j, y_j, z_j)$$

allora l'equazione del moto è

$$m_i \ddot{x}_i = -\partial_{x_i} \sum_j U_j = -\sum_j \partial_{x_i} U_j \delta_{ij} = -\partial_{x_i} U_i, \quad \forall i$$

cioè la particella dipende solamente dal proprio potenziale. Lo studio di un sistema di  $N$  particelle equivale allo studio di una singola particella qualora l'energia potenziale è somma di energie potenziali di singola particella.

**Meccanica quantistica.** Si studia quanto sia più difficile lo studio di più particelle rispetto la singola particella in meccanica quantistica. L'hamiltoniana è

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \hat{U}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

Il termine di energia cinetica è sempre somma di energie cinetiche di singola particella: dell'energia, la parte che si complica di più è la parte potenziale. In generale, l'hamiltoniana  $\hat{H}$  non è somma di hamiltoniane di singola particella  $\hat{h}$ . Questo è il caso solamente quando  $\hat{U} = \sum_i \hat{u}_i$  e ancora una volta, conoscendo la soluzione per una singola particella, si può ottenere la soluzione per tutto il sistema.

**Particella in una buca di potenziale monodimensionale.** Si studia la particella in una buca di potenziale (particle in a box) infinita di lunghezza  $L$ . Nelle regioni esterne, l'hamiltoniana è

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + U(x), \quad \hat{h}\varphi = E\varphi \implies \varphi \equiv 0$$

La soluzione nella regione interna è

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x), \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}$$

**Particella in una buca di potenziale tridimensionale.** L'hamiltoniana si può scrivere come

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{x}), \quad U(\vec{x}) = U(x) + U(y) + U(z), \quad U(\vec{x}) = \begin{cases} 0, & \vec{x} \in [0, L]^3 \\ +\infty, & \text{altrove} \end{cases}$$

cioè il potenziale è separabile. [r] hamiltoniana. La soluzione è

$$\Phi = \left[ \frac{2}{L} \right]^{\frac{3}{2}} \sin(k_{nx}x) \sin(k_{ny}y) \sin(k_{nz}z)$$

mentre gli autovalori sono

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{nx}^2 + k_{ny}^2 + k_{nz}^2)$$

Sapendo risolvere il problema per una particella, si risolve il problema anche per più particelle. Si considerino  $N$  particelle non identiche, ma con stessa massa, e non interagenti. L'hamiltoniana è

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(i), \quad U(i) = \begin{cases} 0, & \vec{x} \in [0, L]^3 \\ +\infty, & \text{altrove} \end{cases}$$

Pertanto, considerano l'equazione agli autovalori

$$\hat{H}\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = E\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

si ha la soluzione

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi_i(i), \quad \varphi_i(i) = \left[ \frac{2}{L} \right]^{\frac{3}{2}} \sin(k_{nxi}x_i) \sin(k_{nyi}y_i) \sin(k_{nzi}z_i), \quad k_{nxi} = \frac{n_{xi}\pi}{L}$$

L'energia corrispondente è

$$E = \sum_i \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{nxi}^2 + k_{nyi}^2 + k_{nzi}^2)$$

**Atomo di idrogeno.** Il sistema più complicato visto è l'atomo di idrogeno che ha hamiltoniana

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \hat{h}\varphi = \varepsilon\varphi$$

Gli autovalori sono

$$\varepsilon_n = -\frac{Rhc}{n^2} = -\frac{1}{n^2} 13.6 \text{ eV} = \frac{1}{n^2} E_g^H$$

La funzione d'onda è

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

dove  $l$  ed  $m$  sono indici di degenerazione dell'energia. La degenerazione  $g_n$  per l'atomo di idrogeno è  $n^2$ . Quando si studiano sistemi di tante particelle in tante dimensioni, la degenerazione diventa

difficile da stimare e può assumere numeri grandi.

Si vede un esempio. Si consideri ancora la buca di potenziale tridimensionale. L'energia è

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = C(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Si consideri un energia  $\varepsilon = 86C$ , si possono avere i livelli energetici singoli

$$n_x = 9, \quad n_y = 2, \quad n_z = 1$$

Essi si possono permutare, ma esistono anche altri numeri

$$n_x = 5, \quad n_y = 5, \quad n_z = 6$$

L'andamento di  $g_{n^2}$  rispetto  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  è irregolare, ma cresce in media. Fissato il valore dell'energia, si è ancora ben lontani da sapere in quale stato si trova il sistema. [r]

## Parte I

# Meccanica statistica

In meccanica classica, se l'hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tempo

$$d_t H = \partial_t H = 0$$

allora si conserva l'energia. Similmente, in meccanica quantistica, per Ehrenfest, si conserva il valore medio dell'energia

$$\langle \partial_t \hat{H} \rangle = 0 \implies d_t \langle \hat{H} \rangle = 0$$

In un sistema isolato si conserva l'energia. La meccanica statistica si introduce partendo dallo studio di sistemi isolati. Il formalismo che si sviluppa prescinde da una trattazione classica o quantistica (l'unica differenza è nei livelli energetici continui o discreti). In un sistema isolato, si conserva l'energia  $E$ , il numero  $N$  di particelle ed il volume  $V$ . Sia  $g(E)$  la degenerazione, cioè l'insieme di micro-stati corrispondenti all'energia  $E$ . Si utilizza il principio di equiprobabilità: un sistema si può trovare in modo equiprobabile in qualsiasi stato accessibile. Se  $g(E)$  è il numero totale di micro-stati, allora la probabilità di ogni micro-stato è

$$P(1n) = \frac{1}{g(E)} \implies \sum_n P = 1$$

Si supponga di dividere il sistema in due sottosistemi  $S_1$  ed  $S_2$ . La divisione può avvenire tramite diversi metodi: una parete divisoria la cui posizione dipende dalla pressione dei sistemi, oppure si sceglie una condizione particolare per cui  $S_i$  ha sempre volume  $V_i$  e numero di particelle  $N_i$ . Vale

$$N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2$$

L'energia totale  $E$  è conservata

$$E = E_1 + E_2$$

Se  $E_1$  ed  $E_2$  fossero conservati, allora  $S_1$  ed  $S_2$  sono sistemi isolati. Dunque, solamente la somma è conservata. Tuttavia, non è ovvio che l'energia totale sia la somma delle energie dei sistemi. Bisogna porre alcune ipotesi: non si considerano interazioni a lungo raggio. Le interazioni tra le molecole devono avvenire a corto raggio. L'energia comune  $E_{12}$  avviene alla parete e, nel limite di sistemi grandi rispetto la superficie di interazione, l'interazione stessa si può trascurare. I due sistemi interagiscono termicamente.

**Osservazione.** Qualunque sistema isolato lasciato evolvere abbastanza a lungo raggiunge una condizione di equilibrio. Qualunque grandezza macroscopica non cambia più nel tempo. L'energia del sottosistema  $S_1$  è una grandezza macroscopica associata comunque al sistema totale. Se il sistema  $S$  è fuori equilibrio, si evolve ad una condizione di equilibrio conservando l'energia  $E$ , ma non conservando  $E_i$  però arrivando ad una energia dei singoli sistemi costante all'equilibrio.

Sia  $P(E_1, E)$  la probabilità che l'energia del sottosistema  $S_1$  parte del sistema ad energia  $E$  abbia energia  $E_1$ . Si ha

$$P(E_1, E) = \frac{\# \text{ stati in cui il sottosistema } S_1 \text{ ha energia } E_1}{g(E)} = \frac{n(E_1, E)}{g(E)}$$

In quanto probabilità, deve valere

$$1 = \sum_{E_1 \leq E} P(E_1, E) = \frac{\sum \#}{g(E)}$$

dove si ipotizza che  $E_i$  siano positivi. Si cerca la condizione su  $E_1$  ed  $E_2$  per cui si massimizza la probabilità. Questo porta a dire che i due sistemi hanno una quantità  $[r]$  uguale.

## Lezione 2

$[r]$   $u$  sarebbe  $\mu$

Si interpreta la distribuzione di equilibrio come massimo della probabilità  $P(E_1, E)$ . Si cerca la condizione di massimizzazione. La probabilità

$$P(E_1, E) = \frac{n(E_1, E)}{g(E)} = \frac{g_1(E_1)g_2(E - E_1)}{g(E)}$$

**Esempio.** Si consideri  $S_1$  come un atomo di idrogeno e pure  $S_2$ . L'energia del sistema totale è  $E = \frac{5}{4}E_g^H$ . L'energia è data da

$$E = E_1 + E_2 = E_g^H \left[ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right]$$

per cui una possibile configurazione è  $n_1 = 1$  e  $n_2 = 2$  (o viceversa). I numeri di microstati corrispondenti (considerando lo spin) sono  $g_1(E_1) = 2$  e  $g_2(E - E_1) = 8$ . Dunque la probabilità è

$$P(E_1 = E_g^H) = \frac{1}{32} g_1(E_1) g_2 \left( \frac{5}{4} E_1 - E_1 \right) = \frac{1}{2}$$

Si cerca la condizione che massimizza la probabilità

$$\partial_{E_1} P(E_1, E) = 0 \implies [\partial_{E_1} g_1(E_1)] g_2(E - E_1) + g_1(E_1) \partial_{E_1} g_2(E - E_1) = 0$$

In generale si ha

$$g_2 = g_2(E_2) = g_2(E - E_1) \implies \partial_{E_1} g_2 = (\partial_{E_1} E_2) \partial_{E_2} = -\partial_{E_2}$$

Pertanto, la condizione di equilibrio, che corrisponde alla probabilità massima, risulta essere

$$[\partial_{E_1} g_1(E_1)] g_2(E_2) = g_1(E_1) \partial_{E_2} g_2(E_2)$$

equivalentemente

$$\frac{1}{g_1(E_1)} \partial_{E_1} g_1(E_1) = \frac{1}{g_2(E_2)} \partial_{E_2} g_2(E_2)$$

Si introduce l'entropia come

$$S \equiv k_B \log [g(E)]$$

Pertanto, l'equazione precedente diventa

$$\partial_{E_1} S_1(E_1) = \partial_{E_2} S_2(E_2) \implies \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad \frac{1}{T_i} = \partial_{E_i} S_i(E_i)$$

Questa è la condizione di equilibrio termico tra i due sottosistemi: non cambia il volume (equilibrio meccanico) e non cambia il numero di molecole (equilibrio chimico).

Dalla chimica fisica si ha

$$T^{-1} = (\partial_E S)_{N,V} \implies T = (\partial_S E)_{N,V}$$

dove  $N$  e  $V$  sono fisse. Infatti, sapendo

$$S = k_B \log[g(E)]$$

Nel caso generale, l'entropia è funzione di  $N$ ,  $V$  ed  $E$ . Nel caso studiato, essa dipende solamente dall'energia perché si sono mantenuti costante  $N$  e  $V$ . Si vede il motivo per cui si scambia numeratore e denominatore della derivata. Il differenziale di una funzione  $h(x, y, z)$  è [r]

$$dh = (\partial_x h)_{yz} dx + (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_z h)_{xy} dz$$

Se si riesce invertire anche implicitamente  $h$  in  $x(h, y, z)$  allora si ha

$$dx = (\partial_h x)_{yz} dh + (\partial_y x)_{hz} dy + (\partial_z x)_{hy} dz$$

Se  $dy = dz = 0$  allora

$$dh = \frac{dx}{(\partial_h x)_{yz}} = (\partial_x h)_{yz} dx \implies (\partial_x h)_{yz} (\partial_h x)_{yz} = 1$$

[r] A questo punto

$$(\partial_E S)_{NV} (\partial_V E)_{NS} (\partial_S V)_{NE} = -1$$

grazie alle regole della catena delle derivate. Infatti, considerato  $h(x, y, z)$  si ha

$$\begin{aligned} dh &= (\partial_x h)_{yz} dx + (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_z h)_{xy} dz \\ dx &= (\partial_h x)_{yz} dh + (\partial_y x)_{hz} dy + (\partial_z x)_{hy} dz \end{aligned}$$

Si pone  $dz = 0$ . Dunque

$$\begin{aligned} dx &= (\partial_h x)_{yz} (\partial_x h)_{yz} dx + (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_y x)_{hz} dy \\ &= dx + (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} dy + (\partial_y x)_{hz} dy \end{aligned}$$

Pertanto

$$0 = dy [(\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} + (\partial_y x)_{hz}] \implies (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} = -(\partial_y x)_{hz}$$

Moltiplicando per  $(\partial_x y)_{hz}$  si ha

$$(\partial_x y)_{hz} (\partial_h x)_{yz} (\partial_y h)_{xz} = -1$$

Per la prima legge della termodinamica

$$dE = \delta Q + \delta W$$

e sapendo che per l'entropia vale

$$S = S(N, V, E), \quad E = E(N, V, S)$$

si ha

$$dE = (\partial_N E)_{V,S} dN + (\partial_V E)_{N,S} dV + (\partial_S E)_{N,V} dS$$

L'ultimo addendo è il lavoro

$$\delta W, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (\partial_S E)_{N,V} = T$$

La derivata parziale del primo addendo è il potenziale chimico  $u$ . [r] qualcosa qualcosa [r]

$$\frac{p}{T}(\partial_S V)_{NE} = 1 \implies \frac{p}{T} = (\partial_V S)_{NE}$$

[r] Nel sistema totale, siano fissati solamente  $N_i$ : possono cambiare  $V_i$  e  $E_i$  con vincoli fissati  $V = V_1 + V_2$  e  $E = E_1 + E_2$ . Per trovare la condizione di equilibrio, si massimizza la probabilità

$$P(E_1, V_1; E, V) = \frac{g_1(E_1, V_1)g_2(E - E_1, V - V_1)}{g(E, V)}$$

imponendo

$$\partial_{E_1} p = \partial_{V_1} p = 0$$

Dalla prima si ha  $T_1 = T_2$  che deriva da  $\partial_{E_1} S_1 = \partial_{E_2} S_2$ . Dalla seconda si ha

$$\partial_{V_1} S_1 = \partial_{V_2} S_2 \implies \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \implies p_1 = p_2$$

Questo è l'equilibrio termico e meccanico. Se anche le particelle possono cambiare [r] si ha una condizione in più

$$\partial_{N_1} S_1 = \partial_{N_2} S_2 \implies u_1 = u_2$$

[r] L'energia è

$$dE = u dN - p dV + T dS$$

da cui

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{u}{T} dN = \partial_N S dN + \partial_V S dV + \partial_E S dE$$

Fissato il volume,  $dV = 0$ , si ha

$$\partial_N S = -\frac{u}{T}$$

[r] qualcosa L'entropia è funzione  $S = S(N, V, E)$  dove tra parentesi ci sono le variabili naturali. Lo stesso per l'energia  $E = E(N, V, S)$ . [r] potenziali termodinamici

$$dE = (\partial_N E)_{V,S} dN + (\partial_V E)_{N,S} dV + (\partial_S E)_{N,V} dS$$

[r]

$$dE = u dN - p dV + T dS$$

Quando si ha un potenziale termodinamico funzione di tre variabili, tale potenziale è adatto a descrivere sistemi con le tre variabili costanti. L'energia dipende dall'entropia, ma sistemi ad entropia costante sono strani. [r] Si vuole costruire un sistema in cui sono conservate  $N$ ,  $V$  e  $T$ . Si consideri l'energia  $F = E - TS$  libera di Helmholtz. Il differenziale è

$$dF = dE - S dT - T dS = u dN - p dV - S dT \implies F = F(N, V, T)$$

Questo potenziale termodinamico ha come variabili  $N$ ,  $V$  e  $T$ . Si è partiti dalla funzione  $E(N, V, S)$  e si è sottratto

$$TS = (\partial_S E) S$$

Questo modo di passare a funzioni di grandezze diverse è la trasformata di Legendre. Per esempio, si consideri  $F(N, V, T)$ . [r] Per temperature basse, si minimizza  $F$  [r]. Si vuole rimuovere il volume. Bisogna considerare il potenziale termodinamico

$$G = F - (\partial_V F)V = F + pV = E - TS + pV \implies G(N, \partial_V F, T)$$



cioè l'energia libera di Gibbs. Così si possono costruire potenziali termodinamici arbitrari. Per esempio

$$B(\partial_N E, V, S) = B(u, V, S) = E - (\partial_N E)N = E - uN$$

Si consideri un sistema definito dalle grandezze  $E$ ,  $N$  e  $V$ . Lo si raddoppia: il sistema complessivo presenta i valori doppi delle grandezze. Tuttavia, la temperatura non raddoppia, ma rimane identica: la temperatura è una grandezza intensiva, le altre tre sono estensive. Per una scrittura del tipo

$$dE = u dN - p dV + T dS$$

Si ha una somma di prodotti di quantità intensive ed estensive: l'entropia è una quantità estensiva, così come il potenziale chimico. [r] Per un oggetto estensivo, vale

$$f(\lambda x) = \lambda f(x)$$

cioè è una funzione omogenea di grado uno. L'energia  $E$  è una funzione omogenea

$$E(\lambda N, \lambda V, \lambda S) = \lambda E(N, V, S)$$

**Teorema.** Si consideri

$$df = (\partial_{x_j} f) dx_j$$

Se una funzione è omogenea allora

$$df \implies f = (\partial_{x_j} f) x_j$$

**Dimostrazione.** dim facoltativa. Si fissi  $(x, y, z)$ . Siano

$$\alpha(\lambda) = \lambda x, \quad \beta(\lambda) = \lambda y, \quad \gamma(\lambda) = \lambda z$$

[r]

Pertanto, da

$$dE = \mu dN - p dV + T dS$$

in forma finita si ha

$$E = \mu N - pV + TS$$

Il cui differenziale presenta sei termini. Confrontandolo con l'espressione sopra si ha

$$N d\mu - V dp - S dT = 0$$

cioè la relazione di Gibbs-Duhem. Questa relazione implica che le grandezze intensive non sono indipendenti, sebbene la relazione non ha utilità.

Si consideri nuovamente un sistema isolato diviso in due sottosistemi. Sia  $S$  grande rispetto a  $S_1$ . Il resto è la reservoir  $R$ . La probabilità è

$$P(E_1, E) = \frac{g_1(E_1)g_R(E - E_1)}{g(E)}$$

Data una energia arbitraria (parte di uno spettro discreto), si considera il rapporto

$$\frac{P(E_r, E)}{P(E_s, E)} = \frac{g_1(E_r)g_R(E - E_r)}{g_1(E_s)g_R(E - E_s)} = \frac{g_R(E - E_r)}{g_R(E - E_s)}$$

La seconda uguaglianza deriva dal fatto che se  $r$  ed  $s$  sono dei set completi di numeri quantici, allora la degenerazione è pari ad uno. Si possono sviluppare numeratore e denominatore in conseguenza della dimensione di  $S$  rispetto  $S_1$ . Per il numeratore si ha

$$\begin{aligned} g_R(E - E_r) &= \exp[\log(g_R(E - E - r))] = \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(E - E_r)\right] \\ &\approx \exp\left[\frac{1}{k_B} (S_R(E) - E_r \partial_E S_R(0))\right] \end{aligned}$$

Pertanto

$$\frac{P(E_r)}{P(E_s)} \approx \exp \left[ -\frac{E_r - E_s}{k_B} \partial_E S_R \right] = \exp \left[ -\frac{E_r - E_s}{k_B T} \right]$$

Il sistema  $S_1$  è caratterizzato da una temperatura  $T$ . Si passa da un formalismo  $n(E)$  ad un formalismo  $n(T)$ . Il formalismo è detto canonico. La temperatura di  $S_1$  è fissata.

### Lezione 3

mer 30 nov  
2022 15:30

**Osservazione.** In quanto l'energia è una funzione omogenea, vale

$$G = E - TS + pV = -pV + \mu N + TS - TS + pV \implies \mu = \frac{G}{N}$$

L'entalpia risulta essere

$$H = E + pV$$

Il cui differenziale è

$$dH = dE + p dV + V dp = \mu dN + T dS + V dp$$

per cui le variabili naturali sono  $N$ ,  $S$  e  $p$ . I potenziali termodinamici sono minimizzati all'equilibrio.

Fine parte aggiuntiva prima del reservoir [r]

Dalla relazione sulla probabilità si inferisce

$$P_r = c e^{-\beta E_r}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Dalla normalizzazione si ottiene

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Questa è la probabilità di trovare il sistema alla energia  $E_r$  quando non si ha degenerazione. Per la degenerazione si ha

$$P_r = \frac{g_r e^{-\beta E_r}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

Il denominatore è detto funzione di partizione canonica  $Z_{\text{can}}$ , mentre la distribuzione canonica è  $P_r$ . Essa descrive la probabilità di trovare un sistema termostato ad energia  $E_r$ . La funzione di partizione è il punto di partenza di teorie statistiche. [r] Conoscendo la funzione di partizione canonica, si possono calcolare quantità importanti.

**Esempio.** Si consideri l'espressione

$$-\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = -\frac{1}{Z_{\text{can}}} \partial_\beta Z_{\text{can}} = -\frac{1}{Z_{\text{can}}} \partial_\beta \sum_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Z_{\text{can}}} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \sum_l E_l P_l = \langle E \rangle$$

Un altro esempio è

$$\partial_V \log Z_{\text{can}} = -\frac{1}{Z_{\text{can}}} \sum_l \partial_V e^{-\beta E_l} = \frac{\beta}{Z_{\text{can}}} \sum_l (\partial_V E_p) e^{-\beta E_l}$$

Il volume compare all'interno dell'energia. Si ottiene

$$-\frac{1}{\beta} \partial_V \log Z_{\text{can}} = \sum_l (-\partial_V E_l) P_l = -\langle \partial_V E \rangle = \langle p \rangle$$

Conoscendo la funzione di partizione canonica si può calcolare l'entropia e anche l'energia libera di Helmholtz.

Noto

$$E = F + TS, \quad dF = \mu dN - p dV - S dT, \quad S = -(\partial_T F)_{NV}$$

[r]

Pertanto

$$E = F + TS = F - T \partial_T F = -T^2 \left( \partial_T \frac{F}{T} \right)$$

[r] calcoli calcoli

$$F = -k_B T \log Z_{\text{can}}$$

[r]

**Gas ideale.** Si calcola la funzione di partizione per un gas perfetto. Esso è un gas non interagente. I veri gas sono abbastanza rarefatti. La distanza media tra due molecole è grande e l'interazione si può trascurare. Studiando un gas confinato non interagente, si possono ricavare dei risultati in accordo con la teoria macroscopica. Si calcola la funzione di partizione per un sistema di  $N$  particelle libere confinate in un volume  $L^3$ . Dalla definizione

$$Z_{\text{can}} = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

dove  $E_l$  sono i livelli energetici di tutto il sistema [r]. L'energia del sistema complessivo si può scrivere come energia di singola particella.

Si considerino tre particelle non interagenti e uguali tra loro. L'hamiltoniana è

$$\hat{H}_3 = \sum_j \hat{h}(j)$$

Si supponga che ogni particella abbia solamente due livelli:  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_1$ . Se il sistema consiste di particelle non [r]. Lo stato fondamentale vede tutte le particelle nello stato  $\varepsilon_0$ . L'energia è  $E = 3\varepsilon_0$ . Il primo livello eccitato ha energia  $E = 2\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ . Il secondo livello è  $E = \varepsilon_0 + 2\varepsilon_1$ . Il terzo livello è  $E = 3\varepsilon_1$ . La funzione di partizione è

$$Z_{\text{can}} = \sum_l e^{-\beta E_l} = e^{-3\beta\varepsilon_0} + 3e^{-\beta(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)} + 3e^{-\beta(\varepsilon_0+2\varepsilon_1)} + e^{-3\beta\varepsilon_1}$$

L'energia media del sistema è

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = \frac{3\varepsilon_0 e^{-3\beta\varepsilon_0} + 3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1) e^{-\beta(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)} + 3(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1) e^{-\beta(\varepsilon_0+2\varepsilon_1)} + 3\varepsilon_1 e^{-3\beta\varepsilon_1}}{e^{-3\beta\varepsilon_0} + 3e^{-\beta(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)} + 3e^{-\beta(\varepsilon_0+2\varepsilon_1)} + e^{-3\beta\varepsilon_1}}$$

Se  $\beta \rightarrow 0$  cioè  $T \rightarrow \infty$ , allora

$$\langle E \rangle \rightarrow \frac{3\varepsilon_0 + 3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1) + 3(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1) + 3\varepsilon_1}{8}$$

Si ha la stessa probabilità di occupare ogni livello [r]. La degenerazione fa comparire delle preferenze

$$P(3\varepsilon_0) = \frac{e^{-3\beta\varepsilon_0}}{Z_{\text{can}}} \rightarrow \frac{1}{8}, \quad P(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1) \rightarrow \frac{3}{8}$$

Nel limite  $\beta \rightarrow \infty$  cioè  $T \rightarrow 0$ , si ha

$$P(3\varepsilon_0) = \frac{e^{-3\beta\varepsilon_0}}{Z_{\text{can}}} \rightarrow 1$$

[r]

Per una sola particella, la funzione di partizione di singola particella è

$$Z_I = e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1} \implies Z_I^3 = Z_{\text{can}}$$

Elevando la funzione di partizione al numero di particelle si ottiene la funzione canonica

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N$$

L'energia media è

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = N(-\partial_\beta \log Z_I)$$

[r] Si ha

$$-\partial_\beta \log \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_n \varepsilon_n \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{Z_I} = \langle \varepsilon \rangle$$

Si ottiene la distribuzione di probabilità di Boltzmann

$$P_n = \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}}$$

Per i sistemi non interagenti, risulta comodo studiare il problema della singola particella.

Ritornando al gas di  $N$  particelle non interagenti confinate nel volume  $L^3$ . La funzione di partizione è

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N, \quad Z_I = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

L'energia di una particella in una scatola è

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = C(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_j \in \mathbb{N}$$

Pertanto

$$Z_I = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta C(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left( \sum_{n_x} e^{-\beta C n_x^2} \right) \left( \sum_{n_y} e^{-\beta C n_y^2} \right) \left( \sum_{n_z} e^{-\beta C n_z^2} \right) = (Z_I^{1D})^3$$

In una dimensione, la funzione di partizione di una particella si può approssimare

$$Z_I^{1D} = \sum_n e^{-\beta C n^2}, \quad \beta C = \frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2}$$

Si consideri un sistema macroscopico con grandezze

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{1}{11603} \text{ eV K}^{-1}, \quad \hbar = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}, \quad m_e = 511 \text{ keV}/c^2$$

la costante  $C$  è piccola rispetto l'energia termica  $k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$  (per  $T = 300 \text{ K}$ ). A tutti gli effetti, i livelli sono continui perché vicinissimi. Pertanto si può usare l'approssimazione

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta C n^2} \approx \int_1^{\infty} e^{-\beta C n^2} dn \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta C n^2} dn$$

La seconda approssimazione è giustificata dal fatto che l'integrando è quasi l'unità fino a quando  $n$  non diventa grande. Pertanto

$$Z_I^{1D} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta C}} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{\frac{k_B T m}{2\pi}}$$

In tre dimensioni si ha

$$Z_I = (Z_I^{1D})^3 \propto L^3 = V \implies Z_I = \frac{V}{V_Q}$$

dove si ha il volume quantistico

$$V_Q = \lambda_T^3, \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

La funzione di partizione canonica del gas completo è

$$Z_{\text{can}} = \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N$$

La pressione media è

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_V \log Z_{\text{can}} = \frac{1}{\beta} \partial_V \log V^N = \frac{N}{\beta} \partial_V \log V = \frac{N}{\beta V} \implies \langle p \rangle V = \frac{N}{\beta} = N k_B T$$

L'energia media è

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = N(-\partial_\beta \log Z_I) = N(-\partial_\beta \log \beta^{-\frac{3}{2}}) = \frac{3}{2} N k_B T$$

Si ha un problema nella teoria sviluppata quando si cerca una espressione per l'entropia. Vale

$$F = -k_B T \log Z_{\text{can}} = E_T S \implies S = \frac{E}{T} - \frac{F}{T} = \frac{3}{2} N k_B + k_B \log Z_{\text{can}}$$

Se  $N$  raddoppia allora pure  $S$  perché è una quantità estensiva. Tuttavia il secondo addendo non va bene: il problema si cela in  $Z_{\text{can}} = Z_I^N$  [r]. Si è compiuto l'errore di distinguere le particelle. [r]

## Lezione 4

Si sviluppa un formalismo per la meccanica statistica quantistica. Si calcola l'entropia. Come precedentemente

lun 05 dic  
2022 15:30

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} = \frac{3}{2} k_B T - k_B \log Z_I^N = \frac{3}{2} k_B T - k_B N \log \frac{V}{V_Q} \\ &= \frac{3}{2} k_B T - k_B N (\log V - \log V_Q) = N k_B \left[ \frac{3}{2} - \log V + \log \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3 \right] \end{aligned}$$

[r] L'entropia scritta così ha variabili naturali  $N$ ,  $V$  e  $T$ . Ma la si vuole scrivere in termini di  $N$ ,  $V$  e  $E$  per osservare il fatto che sia estensiva. [r] Si utilizza il valor medio dell'energia

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \implies k_B T = \frac{2E}{3N}$$

Da cui

$$\begin{aligned} S(N, V, E) &= N k_B \left[ \frac{3}{2} - \log V + \log \left( \frac{h}{\sqrt{\frac{4}{3}\pi m E}} \right)^3 \right] \\ &= N k_B \left[ \frac{3}{2} - \log V + 3 \log h - \frac{3}{2} \log \left( \frac{4}{3}\pi m \frac{E}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

[r] Il termine  $\log V$  implica

$$S(\lambda N, \lambda V, \lambda E) \neq \lambda S(N, V, E)$$

Si hanno dei problemi con l'entropia perché si constano gli stati diversi accessibili. Il problema risiede nell'utilizzo della formula

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N$$

Quando si sono elencate e sommate i micro stati, si sono rese le particelle distinguibili. L'equazione sopra è valida per particelle distinguibili. I casi in cui questo succede sono pochi. Il metodo per correggere la distinguibilità utilizza le statistiche quantistiche. Tuttavia, esiste un limite nel quale si può trovare una correzione alla formula precedente.

**Definizione.** Dicasi stati termicamente accessibili tutti gli stati per cui vale  $e^{-\beta\varepsilon} \gg 0$ . Per alte temperature, gli stati accessibili sono tanti [r].

Se il numero di livelli  $m$  termicamente accessibili sono molto maggiori del numero di particelle  $N$  indistinguibili, allora la funzione di partizione canonica è data dall'espressione

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Quando non si tiene conto di distribuzioni statistiche, allora per particelle distinguibili vale  $Z_{\text{can}} = Z_I^N$ . Mentre per  $m \gg N$  si ottiene nuovamente una trattazione classica perché è poco probabile che due particelle si trovino nella stessa energia  $\varepsilon_n$  [r]. Per particelle distinguibili vale  $Z_{\text{can}} = Z_I^N$ . Per particelle indistinguibili, se  $m \gg N$  (cioè  $T \rightarrow \infty$ ) allora

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Altrimenti servono le statistiche quantistiche (Fermi-Dirac o Bose-Einstein). Si vede un risultato ottenuto dalla derivazione delle due statistiche quantistiche:

$$V_Q = \lambda_T^3, \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

La radice ha le dimensioni di un momento: essa è una stima del momento lineare. Dunque,  $\lambda_T$  ricorda una lunghezza d'onda di de Broglie ( $\lambda_p \sim \hbar$ ) che si associa ad una particella. La lunghezza d'onda termica  $\lambda_T$  ha il significato di estensione spaziale della particella. Ad ogni grandezza nello spazio si può associare una sfera che rappresenta il volume quantistico. Due particelle (descritte come onde) che si sovrappongono, poi non possono essere più riassociate alle particelle iniziali: esse sono indistinguibili. I sistemi per cui ci si aspetta indistinguibilità sono quelli con massa piccola, temperature basse. Gli elettroni hanno comportamento quantistico a grandi temperature: in un metallo di conduzione, gli elettroni si trovano sempre in condizioni di elevata degenerazione quantistica. Si fissi la temperatura e la massa. Avvicinando due particelle, cioè aumentando la densità, la situazione di particelle distinguibili diventa una situazione di particelle indistinguibili. Dunque, alle condizioni sopra bisogna aggiungere anche l'elevata densità. Il gas di elettroni di conduzione di un metallo ha tutte e tre le caratteristiche. In particolare, hanno una densità pari a

$$\frac{N}{V} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

Se il volume per particella  $\frac{V}{N}$  è molto minore del volume quantistico  $V_Q$  allora si ha una elevata degenerazione quantistica.

Se c'è bassa degenerazione quantistica, questo non implica che si possono trattare in modo distinguibili perché le particelle si muovono. Prima o poi due particelle si sovrappongono e cade la distinguibilità. Si ha bassa degenerazione quantistica, ma le particelle sono indistinguibili. Il formalismo da utilizzare è ancora

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Esiste anche un caso in cui si hanno sempre particelle distinguibili: questo succede nei cristalli perché i nuclei non si possono muovere (però la temperatura non deve essere bassa). I nuclei

oscillano attorno una posizione di equilibrio e, se il volume quantistico è più grande, allora non si ha sovrapposizione:

$$Z_{\text{can}} = Z_I^N$$

Per tutti gli altri casi bisogna usare statistiche quantistiche.

**Stima della lunghezza d'onda termica.** Si stima la lunghezza d'onda termica per un gas di elettroni?  $RT$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \approx 10^{-8} \text{ m}, \quad \lambda_T^3 = V_Q \approx 10^{-25} \text{ m}^3, \quad \frac{V}{N} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3} \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

Si ha una grande degenerazione quantistica  $V_Q \gg \frac{V}{N}$ .

I calcoli per la distinzione tra particelle distinguibili o meno non cambiano tanto. Ad esempio, per l'energia media si ha

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z_{\text{can}} = -N \partial_\beta \log Z_I, \quad \langle E \rangle = -\partial_\beta (\log Z_I^N - \log N!) = -N \partial_\beta \log Z_I$$

Lo stesso per la pressione. Tuttavia, si è trovata una quantità che dipende dalla distinguibilità: l'entropia perché conta gli stati.

Dal punto di vista della meccanica classica, non è facile definire due particelle distinguibili [r].

## 2 Formalismo gran canonico

Il modo naturale di derivare le statistiche quantistiche fa uso del formalismo (ensemble) gran canonico  $(\mu, V, T)$ . Non si conserva più il numero di molecole.

[r] canonico qualcosa. La probabilità [r]

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_{\text{can}}}$$

Il sistema si può trovare a stati ad energia diversa. La probabilità si può calcolare come casi favorevoli su casi totali. Si può considerare il sistema e replicarlo più volte. Tale insieme di più sistemi identici produce misure di energia diverse. [r]

Si può pensare un gas di particelle non interagenti come repliche di un sistema costituito da una singola particella. La probabilità [r] data dalla distribuzione di Boltzmann è

$$P_r = e^{-\beta \epsilon_r}$$

Il gas è l'ensemble micro canonico statistico per particelle non interagenti. Esso è l'ensemble micro canonico statistico riferito al sistema costituito da una singola particella.

**Ensemble gran canonico.** Si parte dal sistema del reservoir costituito da  $S_1$  e  $R$ . [r]

$$\frac{P(E_r)}{P(E_s)} = \frac{g_R(E - E_r)}{g_R(E - E_s)} = \frac{\exp[\log g_R(E - E_r)]}{\exp[\log g_R(E - E_s)]} = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_r)\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_s)\right]} \approx \dots$$

[r] Nel formalismo gran canonico si rilassa l'ipotesi di conservazione delle particelle. Il numero di particelle del reservoir è talmente grande che scambiandone qualcuna, il numero non cambia. [r]  
Come prima [r]

$$\frac{P(E_r, N_1)}{P(E_s, N_2)} = \frac{g_R(E - E_r, N - N_1)}{g_R(E - E_s, N - N_2)} = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_r, N - N_1)\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(E - E_s, N - N_2)\right]}$$

Si applica

$$N_1 \ll N, \quad N_2 \ll N, \quad E_r \ll E, \quad E_s \ll E$$

da cui si ottiene

$$S(E - E_r, N - N_1) \approx S(E, N) - (\partial_E S) E_r - (\partial_N S) N_1 = S(E, N) - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu}{T} N_1$$

e lo stesso per  $E_s$  ed  $N_2$ . Pertanto

$$\frac{P(E_r, N_1)}{P(E_s, N_2)} = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(N, E) - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu}{T} N_1\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(N, E) - \frac{E_s}{T} + \frac{\mu}{T} N_2\right]} = \exp[-\beta(E_r - E_s - \mu(N_1 - N_2))]$$

Dunque

$$P(E_r, N_1) = c \exp[-\beta(E_r - \mu N)]$$

La costante si ricava dalla normalizzazione ed è la funzione di partizione gran canonica

$$c^{-1} = \sum_N \sum_{r(N)} \exp[-\beta(E_r - \mu N)] = Z_{\text{gr}}$$

Essa dipende da  $\mu$ ,  $T$  e  $V$ . Quindi

$$P(E_r, N_1) = \frac{\exp[-\beta(E_r - \mu N)]}{Z_{\text{gr}}}$$

La funzione di partizione si può scrivere come

$$Z_{\text{gr}} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{r(N)} e^{-\beta E_r}$$

Dove la seconda sommatoria è la  $Z_{\text{can}}(N)$ .

## Lezione 5

**Osservazione.** Gli insiemi di numeri quantici  $\{r\}$  ed  $\{N\}$  sono legati tra loro: un set completo di numeri quantici dipende dal numero di particelle.

mar 06 dic  
2022 15:30

**Osservazione.** Il numero medio di particelle è

$$\frac{1}{\beta} \partial_\mu \log Z_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}} \beta} \sum_{N,r} \partial_\mu e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N,r} N e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \langle N \rangle$$

**Osservazione.** Nell'ensemble canonico l'energia libera di Helmholtz

$$F = F(N, V, T) = E - TS, \quad dF = \mu dN - p dV - S dT, \quad -S = (\partial_T F)_{N,V}$$

è legata alla funzione di partizione canonica dalla relazione

$$F = -k_B T \log Z_{\text{can}}$$

Ora si consideri un potenziale termodinamico  $\Omega(\mu, T, V)$  ricavato dalla trasformata di Legendre di  $F$ :

$$\Omega = F - \mu N \implies d\Omega = \mu dN - p dV - S dT - \mu dN - N d\mu$$

Tuttavia

$$\Omega = E - TS - \mu N = -\partial_\beta \log Z_{\text{gr}} + T \partial_T \Omega, \quad -S = (\partial_T \Omega)_{\mu,V}$$

Infatti si nota

$$-\partial_\beta \log Z_{\text{gr}} = -\frac{1}{Z_{\text{gr}}} \partial_\beta \sum_{N,r} e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N,r} (E_r - \mu N) e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle$$

Si è trovata una relazione analoga a quella che lega  $F$  e  $Z_{\text{can}}$ . Ripetendo conti simili si ottiene

$$\Omega = -k_B T \log Z_{\text{gr}}$$



**Osservazione.** Vale

$$Z_{\text{gr}} = \sum_N \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_r e^{-\beta E_r}$$

dove la seconda sommatoria è pari a  $Z_{\text{can}}(N, V, T)$ . Per un gas ideale di particelle non interagenti a bassa degenerazione quantistica si ha

$$Z = \frac{Z_I^N}{N!} = \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N \frac{1}{N!}$$

da cui si ottiene

$$Z_{\text{gr}} = \sum_N e^{\beta\mu N} \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N \frac{1}{N!} = \sum_N \frac{y^N}{N!}, \quad y \equiv e^{\beta\mu} \frac{V}{V_Q} \implies Z_{\text{gr}} = e^y, \quad \log Z_{\text{gr}} = y$$

Pertanto

$$\Omega = -k_B T \log Z_{\text{gr}} = -k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{V_Q}$$

Notando

$$\langle N \rangle = -\partial_\mu \Omega = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{V_Q}$$

si ottiene

$$\Omega = -k_B T \langle N \rangle$$

In un gas ideale, il potenziale gran canonico è una misura diretta dell'energia termica.

**Osservazione.** Noto

$$p = -(\partial_V \Omega)_{T, \mu}, \quad \Omega = -k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} Z_I = -k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{V_Q}$$

si ottiene

$$p = k_B T \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{V_Q} = k_B T \frac{\langle N \rangle}{V} \implies pV = \langle N \rangle k_B T$$

Vale ancora la relazione dei gas perfetti trovata nell'ensemble canonico, ma con  $\langle N \rangle$  al posto di  $N$  (conservato).

## 2.1 Sistemi non interagenti

Per sistemi non interagenti, l'energia totale è la somma delle energie di singola particella

$$E = \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha$$

Il coefficiente  $n_\alpha$  è detto numero di occupazione e descrive quante particelle si trovano nello stato caratterizzato dal set completo di numeri quantici  $\alpha$ . Tenere conto dell'indistinguibilità delle particelle significa, per un sistema non interagente, passare da contare gli scambi tra gli atomi

$$Z_{\text{can}} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

alla funzione di partizione

$$Z_{\text{can}} = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha} = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\alpha (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha}, \quad \sum_\alpha n_\alpha = N$$

si somma su tutte le successioni  $\{n_\alpha\}$  di numeri di occupazione tali per cui  $\sum_\alpha n_\alpha = N$ . Si consideri

$$\sum_N Z_{\text{can}} = \sum_N \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\alpha (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha}, \quad \sum_\alpha n_\alpha = N$$

Data la somma su  $N$ , allora non si ha più alcuna limitazione sulla somma di  $n_\alpha$ . La sommatoria

$$\sum_N \sum_{\{n_\alpha\}}, \quad \sum_\alpha n_\alpha = N$$

diventa una sommatoria su tutte le famiglie  $\{n_\alpha\}$  di numeri di occupazione, non solo quelli la cui somma è  $N$ :

$$\sum_\alpha n_\alpha$$

Pertanto

$$\sum_N Z_{\text{can}} = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\alpha (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha} = \prod_\alpha \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^n$$

**Esempio.** Ci si convince della validità della relazione precedente tramite un esempio. Si consideri l'ultima uguaglianza. Si prendono alcune famiglie  $\{n_\alpha\}_i$ , si calcola il valore corrispondente alla sommatoria di sinistra e si mostra che tali termini compaiono anche nella produttoria di destra. Si considerino le famiglie

$$\begin{aligned} \{n_\alpha\}_1 &= (0, 0, 0, 0, \dots), & \{n_\alpha\}_2 &= (1, 0, 0, 0, \dots) \\ \{n_\alpha\}_3 &= (1, 1, 0, 0, \dots), & \{n_\alpha\}_4 &= (1, 1, 6, 0, \dots) \end{aligned}$$

Il membro di sinistra è

$$\sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\alpha (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha} = 1 + e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_0} e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_0} e^{-\beta \varepsilon_1} e^{-6\beta \varepsilon_2}$$

Il membro di destra è

$$\prod_\alpha \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \varepsilon_\alpha})^n = (1 + e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-2\beta \varepsilon_0} + \dots)(1 + e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-2\beta \varepsilon_1} + \dots)(1 + e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-2\beta \varepsilon_2} + \dots) \dots$$

Moltiplicando tutti gli 1 si ha il primo addendo della sommatoria del membro di sinistra. Moltiplicando  $e^{-\beta \varepsilon_0}$  per tutti gli 1 a destra si ottiene il secondo addendo. Moltiplicando  $e^{-\beta \varepsilon_0}$  per  $e^{-\beta \varepsilon_1}$  e tutti gli 1 successivi si ottiene il terzo addendo. Moltiplicando  $e^{-\beta \varepsilon_0}$  per  $e^{-\beta \varepsilon_1}$ ,  $e^{-6\beta \varepsilon_2}$  e per tutti gli 1 seguenti ( $\alpha \geq 3$ ) si ottiene il quarto addendo. Così via per sistemi più complicati.

Si consideri la funzione di partizione gran canonica  $Z_{\text{gr}}$ . Se il sistema è non interagente allora

$$E = \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha, \quad N = \sum_\alpha n_\alpha$$

Dunque la funzione di partizione diventa

$$\begin{aligned} Z_{\text{gr}} &= \sum_{N,r} e^{-\beta(E_r - \mu N)} = \sum_{N\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha n_\alpha - \mu n_\alpha)} \\ &= \sum_{N\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu)} = \prod_\alpha \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n \end{aligned}$$

La stessa argomentazione fatta per  $\sum_N Z_{\text{can}}$  vale anche in questo caso, accorgendosi che i livelli sono spostati di  $\mu$ .

## 2.2 Distribuzioni Bose-Einstein e Fermi-Dirac

Dall'espressione della funzione di partizione

$$Z_{\text{gr}} = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)})^n$$

si ricavano le distribuzioni di Bose-Einstein e Fermi-Dirac. Il pedice  $\alpha$  indica un insieme completo di numeri quantici di singola particella, mentre la sommatoria è effettuata su tutti i possibili numeri  $n$  di occupazione. Si nota che la relazione

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log Z_{\text{gr}}$$

vale anche per i sistemi interagenti. Utilizzando l'espressione per  $Z_{\text{gr}}$  si può trovare, per i sistemi non interagenti,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log \left[ \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)})^n \right] = \sum_{\alpha} \left[ \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)})^n \right]$$

Sia  $n_{\alpha}$  il numero di occupazione del livello  $\alpha$ . Devono valere le relazioni

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}, \quad \langle N \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle$$

Confrontandole con l'espressione precedente si ottiene

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)})^n$$

Esso è il numero medio di occupazione dello stato specificato dall'insieme completo di numeri quantici.

**Fermioni.** In un sistema di fermioni, una sola particella può avere un dato insieme completo di numeri quantici  $\alpha$  (notare che la proiezione del momento magnetico di spin,  $m_s$ , è incluso in  $\alpha$ ). L'indice  $n$  può solo assumere due valori:  $n = 0, 1$  (nessuna o una particella). L'espressione precedente diventa

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \log [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}] = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} + 1}$$

Si definisce la distribuzione di Fermi-Dirac

$$f^{\text{FD}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

Essa rappresenta l'occupazione media del livello  $\varepsilon$  in assenza di degenerazione. La presenza dell'addendo uno al denominatore rende tale distribuzione diversa da quella di Boltzmann. Esiste un metodo più elegante e naturale di derivazione di tale distribuzione in maniera quantistica. Si noti che il potenziale chimico  $\mu$  è legato al numero di particelle dalla relazione

$$\langle N \rangle = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} + 1}$$

Se non fosse presente  $+1$  allora il potenziale chimico fa da costante di normalizzazione alla distribuzione di Boltzmann. Si deve calcolare il potenziale chimico in modo implicito. Spesso si scrive  $N$  al posto di  $\langle N \rangle$ : si sottintende che si stiano considerando sistemi grandi in cui le fluttuazioni relative sono trascurabili

$$\frac{\delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Si studiano alcuni limite interessanti

- per  $\varepsilon = \mu$  si ha  $f^{\text{FD}} = \frac{1}{2}$ ;
- per  $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow -\infty$  si ha  $f \rightarrow 1$ ; se  $\varepsilon - \mu < 0$ , allora per  $T \rightarrow 0$  si ha  $f \rightarrow 1$ ;
- per  $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow \infty$  si ha  $f \rightarrow 0$ ; se  $\varepsilon - \mu > 0$ , allora per  $T \rightarrow 0$  si ha  $f \rightarrow 0$ ;

La distribuzione ha codominio tra 0 ed 1, pertanto risulta utile interpretarla come probabilità. Il potenziale chimico a  $T = 0$  è detto energia di Fermi

$$\mu(N, V, T = 0) \equiv \varepsilon_F$$

A temperatura nulla, i livelli energetici al di sotto dell'energia di Fermi sono tutti occupati, mentre i livelli al di sopra sono vuoti. L'energia di Fermi corrisponde al livello energetico massimo a temperatura nulla.

**Bosoni.** Nell'espressione del numero medio di occupazione

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \log \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n$$

sono presenti tutti i valori di  $n \in \mathbb{N}_0$ . Si noti che se  $\varepsilon_\alpha - \mu < 0$  allora

$$\sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n \rightarrow \infty$$

Affinché la formula abbia senso, si pone  $\varepsilon_\alpha > \mu$ : in un sistema bosonico, il potenziale chimico è sempre minore dello stato fondamentale di singola particella. Se  $\varepsilon_\alpha > \mu$ , allora si pone  $x \equiv e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$  per ottenere

$$\sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n = \sum_n x^n = \frac{1}{1 - x} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}}$$

da cui si ricava

$$\langle n_\alpha \rangle = -\frac{1}{\beta} \partial_\beta \log(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}$$

Si definisce la distribuzione di Bose-Einstein

$$f^{\text{BE}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}, \quad \varepsilon > \mu$$

## Lezione 6

**Osservazione.** Le due distribuzioni ricavate differiscono per il segno dell'uno a denominatore. Se  $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$  per ogni  $\alpha$ , allora

$$\langle n_\alpha \rangle_{\text{FD}} = \langle n_\alpha \rangle_{\text{BE}} = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$$

Si impone che il numero medio totale di particelle sia  $N$ :

$$\sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle = \langle N \rangle = N = \sum_\alpha e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \implies e^{\beta\mu} = \frac{N}{\sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha}}$$

da ciò segue

$$\langle n_\alpha \rangle_{\text{FD}} = \langle n_\alpha \rangle_{\text{BE}} = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha}} = N P_\alpha$$

cioè il numero medio di occupazione  $N P_\alpha$  che si otterrebbe con Boltzmann, ovvero utilizzando una statistica classica. Per questo si dice che  $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$  per ogni  $\alpha$  è il limite classico (principio

lun 12 dic  
2022 15:30

di corrispondenza). Si noti che in tale limite, i numeri di occupazione sono molto minori dell'unità: si è nelle condizioni in cui

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

cioè particelle indistinguibili.

Esiste un punto in termini di  $\varepsilon - \mu$  in cui le due distribuzioni coincidono. Quando questo avviene, si può usare la statistica classica con  $Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$  altrimenti bisogna usare FD o BE.

**Osservazione.** Se  $N$  è piccolo, allora si è in regime classico (fissato  $V$  si hanno gas diluiti  $\frac{N}{V} \rightarrow 0$ ). Dato che

$$N = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \pm 1}$$

il denominatore dev'essere grande  $e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \gg 1$  per ogni  $\alpha$ . Si dimostra di seguito che si ottiene il limite classico per

$$\frac{V}{N} \gg V_Q = \lambda_T^3 = \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}$$

cioè se  $T \rightarrow \infty$  e/o  $\frac{N}{V} \rightarrow 0$  e/o la massa delle particelle è grande.

### 2.3 Gas di elettroni non interagenti

Gli elettroni della banda di conduzione dei metalli sono poco legati agli atomi. Alcune loro proprietà possono essere ben comprese trattandoli come un gas di particelle libere non interagenti. Un'approssimazione accettabile consiste nel trascurare la repulsione tra gli elettroni: nel sistema reale esiste uno sfondo (background) di carica positiva data dai nuclei. Si può pensare che, in media, l'interazione attrattiva con lo sfondo positivo cancelli la repulsione tra gli elettroni.

Gli elettroni non si trovano mai nel limite classico a causa della loro massa  $m_e \approx 9 \times 10^{-31}$  kg e della loro densità  $\rho_{\text{el}} \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Si studia in dettaglio un gas di elettroni non interagenti come un insieme di  $N$  fermioni con spin  $s = \frac{1}{2}$  in una scatola, trascurando completamente ogni interazione. Gli autovalori dell'hamiltoniana del sistema, cioè l'energia, sono dati da

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = c(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad c = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2}, \quad n_i \in \mathbb{N}_0, \quad \sum_i n_i > 0$$

Lo stato di particella singola è totalmente specificato dall'insieme completo di numeri quantici  $\alpha = (n_x, n_y, n_z, m_s)$  dove  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . La statistica che descrive i fermioni è

$$f_{n_x n_y n_z m_s} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}$$

Si ha degenerazione. Dal conteggio dei singoli stati si passa all'energia passando per la degenerazione. Per passare dalla statistica sopra ad una funzione della sola energia si deve calcolare la degenerazione. Quella riguardo lo spin è banale

$$f_{n_x n_y n_z} = \sum_{m_s} f_{n_x n_y n_z m_s} = \frac{2}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}$$

Quella riguardo gli altri tre numeri quantici è più complicata. Non si può calcolare analiticamente la degenerazione, ma si può dare una stima accurata dell'andamento medio. Nello spazio  $(n_x, n_y, n_z)$ , gli stati formano un reticolo cubico semplice nell'ottante positivo. Le celle elementari del reticolo hanno volume unitario. Ogni punto del reticolo appartiene ad otto cubi elementari diversi. Ogni cubo tocca otto punti (cioè i propri vertici): si ha una corrispondenza biunivoca tra i cubi ed i punti. Si vuole stimare il numero di punti in un volume  $V$  come  $\frac{V}{V_{\text{cubo}}}$  cioè il numero di stati con  $n^2 < n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ . Nello spazio  $(n_x, n_y, n_z)$  un

possibile valore di energia equivale ad un possibile valore di  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ . Si passa al continuo. Il volume dell'ottavo di sfera nell'ottante positivo contiene un numero di punti

$$N(n) = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{3} n^3$$

dove il fattore 2 tiene conto della degenerazione dovuta allo spin. Allo stesso modo

$$N(n + dn) = \frac{2}{8} \frac{4}{3} \pi (n + dn)^3 = \frac{\pi}{3} [n^3 + 3n^2 dn + o(dn)], \quad dn \ll N(n)$$

Pertanto, il numero di stati con  $n$  compreso tra  $n$  ed  $n + dn$  è

$$dN = N(n + dn) - N(n) \approx \pi n^2 dn$$

Questo equivale a dire che la degenerazione è

$$g(n^2) dn = \pi n^2 dn$$

Considerato

$$\varepsilon = cn^2 \implies n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{c}}, \quad dn = \frac{d\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon c}}$$

La degenerazione in termini dell'energia diventa

$$dN = g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\pi}{2} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{c^{\frac{3}{2}}} d\varepsilon = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{2\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = A \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad c^{\frac{3}{2}} = \frac{\hbar^3 \pi^3}{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}$$

In generale, la densità degli stati per un gas di particelle libere di massa  $M$  e spin  $s$  contenute in una scatola di volume  $V = L^3$  risulta essere

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\pi}{4} (2s + 1) c^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad c = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2}$$

In una dimensione la degenerazione è  $\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$  in quanto  $g \propto dn$ , mentre in due dimensione è costante,  $g \propto n dn$ . L'occupazione media del livello energetico  $\varepsilon$  risulta essere

$$g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{A \sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon, \quad A \equiv \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi^2 \hbar^3}$$

Integrando tra 0 e  $\infty$ , si ottiene il numero di particelle: esso è identico ad ogni temperatura. Affinché ciò avvenga,  $\mu$  deve dipendere dalla temperatura (per ottenere una espressione esplicita bisogna usare lo sviluppo di Sommerfeld). Nel limite  $T \rightarrow 0$  si sa

$$f(\varepsilon) \rightarrow \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

Pertanto, il numero medio totale di particelle deve essere

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} A \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} A \implies A = \frac{3}{2} N \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}}$$

da cui l'energia di Fermi risulta essere

$$\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{3N}{2A} = \frac{3\rho \pi^2 \hbar^3}{(2m_e)^{\frac{3}{2}}} \implies \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \rho)^{\frac{2}{3}} \approx 10^{-18} \text{ J} \approx 5 \text{ eV}, \quad \rho = \frac{N}{V}$$

L'energia di Fermi è qualche elettronvolt. Questo è importante perché la deviazione della statistica di Fermi-Dirac dalla funzione gradino è significativa solo per

$$T \approx T_F \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \approx 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

A temperatura intense (300 – 1500 K) la statistica è quasi un gradino con l'eccezione di una regione dell'ordine di  $k_B T$  tipicamente molto minore dell'energia di Fermi. L'energia media totale a  $T = 0$  è

$$U(0) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = A \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{3}{2} N \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

**Esempio.** Se  $\frac{V}{N} \gg V_Q$ , allora un gas di elettroni si trova al limite classico. Esso corrisponde a

$$e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1, \quad \forall \alpha$$

Se  $\varepsilon_\alpha - \mu < 0$  allora non si può mai arrivare al limite classico. Sia  $\varepsilon_\alpha > \mu$ . Nello stato fondamentale si ha  $\mu < 0$  e  $e^{\beta\varepsilon_\alpha} = 1$ . Affinché si approcci il limite classico bisogna richiedere  $e^{-\beta\mu} \gg 1$ . Il numero di stati nel limite classico è

$$N = A \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon \approx A e^{\beta\mu} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{A\sqrt{\pi}}{2\beta^{\frac{3}{2}}} e^{\beta\mu}$$

dove si utilizza

$$I_0(a) = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \implies -d_a I_0(a) = \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx$$

Da cui si ha

$$e^{-\beta\mu} = \frac{A\sqrt{\pi}}{2N\beta^{\frac{3}{2}}} = \frac{V}{N} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}}{4\pi^2 \hbar^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \gg 1 \implies \frac{V}{N} \gg \frac{1}{2} \left[ \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right]^3 = \frac{1}{2} V_Q$$

Pertanto

$$\frac{V}{N} \gg V_Q \implies Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}$$

**Calore specifico a volume costante.** Dal corso di Fisica III, il calore specifico di un materiale isolante a basse temperature va come  $T^3$ . In un metallo si ha un andamento lineare: bisogna considerare il gas di conduzione degli elettroni. Il calore specifico a volume costante è

$$c_V = \partial_T U = \partial_T [U(T) - U(0)]$$

L'energia ad una temperatura arbitraria per un gas di elettroni non interagenti è

$$U(T) = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Si noti valere

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

da cui segue

$$\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\infty \varepsilon_F g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon = 0$$

## Lezione 7

Pertanto

mar 13 dic  
2022 15:30

$$\begin{aligned} \Delta U(T) &= U(T) - U(0) = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + 0 \\ &= \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \\ &= \int_{\varepsilon_F}^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) [f(\varepsilon, T) - 1] d\varepsilon \end{aligned}$$

Il calore specifico a volume costante risulta essere

$$c_V = \partial_T \Delta U = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) g(\varepsilon) \partial_T f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Si studia il limite  $T \ll T_F$ , cioè  $T \rightarrow 0$ . La derivata è (apprezzabilmente) diversa da zero attorno a  $\varepsilon \approx \varepsilon_F$ . Calcolare una funzione liscia come  $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$  solo in  $\varepsilon_F$  è una buona approssimazione (perché la statistica  $f$  è molto simile ad un gradino)

$$c_V \approx g(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \partial_T f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

Si utilizza un'altra approssimazione. La statistica di Fermi-Dirac presenta una dipendenza dalla temperatura sia nel termine  $\beta$  che nel potenziale chimico  $\mu$ . Nel limite di basse temperature (si ricordi che  $T_F \approx 10^4$  K) il potenziale chimico varia lentamente con la temperatura e si può ipotizzare  $\mu(T) \approx \varepsilon_F$  quando si fa la derivata della statistica FD. Quindi, nel limite  $T \rightarrow 0$  si ha

$$\begin{aligned} c_V &\approx g(\varepsilon_F) \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_F) \partial_T \left[ e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} d\varepsilon = g(\varepsilon_F) \int_0^\infty \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}}}{(e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1)^2} d\varepsilon \\ &= g(\varepsilon_F) k_B^2 T \int_{-\beta \varepsilon_F}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \approx g(\varepsilon_F) k_B^2 T \int_{\mathbb{R}} \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} dx, \quad x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \\ &= \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) k_B^2 T \end{aligned}$$

Alla seconda riga, si approssima l'estremo inferiore d'integrazione:

$$\varepsilon_F \gg k_B T \iff -\beta \varepsilon_F = -\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \rightarrow -\infty$$

Si è trovata un'espressione del calore specifico di un gas di elettroni liberi nel limite di basse temperature (che è ampiamente applicabile). Inoltre, la linearità in  $T$  non è classicamente prevista. Infatti, per il gas ideale si ha

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \implies c_V = \partial_T U$$

cioè indipendente dalla temperatura.

## 2.4 Condensazione di Bose-Einstein

I bosoni hanno un comportamento diverso dal gas classico. La condensazione di Bose-Einstein è un fenomeno prettamente quantistico. Anche la distribuzione classica di Boltzmann

$$P_m = \frac{e^{-\beta \varepsilon_m}}{Z_I}, \quad Z_I = \sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}$$

prevede che tutte le particelle collassino sullo stato fondamentale, ma solo per temperature  $k_B T \ll \Delta \varepsilon$  dove  $\Delta \varepsilon$  è la tipica separazione tra i livelli energetici. Per sistemi macroscopici (ad esempio una scatola cubica di lato  $L = 1$  cm con livelli energetici  $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$ ) vale  $\Delta \varepsilon \sim 10^{-14}$  eV e si avrebbe condensazione per temperature non fisiche

$$T \approx 10^{-16} \text{ K}$$

invece di qualche kelvin che permette di osservare il fenomeno.

Si consideri un gas di  $N$  bosoni non interagenti con spin  $s = 0$ . Quando si è studiato il gas di elettroni non interagenti si è utilizzata la seguente soluzione valida ad ogni temperatura:

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon, T) d\varepsilon, \quad f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta[\varepsilon - \mu(T)]} + 1}, \quad g(\varepsilon) = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}$$

Per bosoni a spin nullo vale

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon, T) d\varepsilon, \quad f_{\text{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta[\varepsilon - \mu(T)]} - 1}, \quad g(\varepsilon) = \frac{(2m_e)^{\frac{3}{2}} V}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}$$



La relazione per  $N$  vale solo per temperature sufficientemente alte,  $T > T_c$ . Si vede perché essa non vale per  $T \approx 0$  K e poi si spiega cos'è la temperatura critica  $T_c$ . Per i bosoni non vale il principio di esclusione di Pauli: nulla impedisce ad un sistema di minimizzare la propria energia collocando tutte le particelle nello stato fondamentale  $\varepsilon_0 = 0$ . Il valore zero è dato dal fatto che lo stato fondamentale della particella libera con condizioni periodiche al contorno ha energia zero. Se si usano condizioni di annullamento allora

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \approx 0, \quad L \rightarrow \infty$$

Altrimenti si possono traslare i livelli e porre  $\varepsilon_0 = 0$ . Considerando i livelli discreti, vale

$$N = g_0 N(0) + g_1 N(1) + \dots$$

dove  $N(i)$  è il numero medio di particelle nello stato  $\varepsilon_i$  e  $g_i$  è la degenerazione di tale stato. Quando si passa al continuo si introduce  $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$  che non pesa lo stato fondamentale in quanto  $g(0) = 0$ : non è possibile che la soluzione

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

tenga conto correttamente del peso macroscopico dello stato fondamentale. Non appena la temperatura diventa abbastanza grande, invece, le particelle si distribuiscono in tanti stati, l'occupazione dello stato fondamentale non è macroscopica e l'espressione di  $N$  diventa corretta dato che trascurare l'occupazione dello stato fondamentale diventa una buona approssimazione. In generale, ci si aspetta la seguente situazione. In primo luogo, a basse temperature vale

$$N = N_0 + \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

dove  $N_0$  è il numero di particelle sullo stato fondamentale, possibilmente non tutte, ma in numero confrontabile con  $N$ . Il parametro  $N_0$  le conteggia tutte qualora  $T \rightarrow 0$ . In secondo luogo, per alte temperature le particelle sono quasi tutte in stati eccitati

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{\text{BE}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Si cerca la temperatura a cui si hanno particelle nello stato fondamentale.

**Osservazione.** Per  $T \approx 0$  K si ha

$$N \approx N_0 = f(0) = \frac{1}{e^{\beta(0-\mu)} - 1} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

Per i bosoni deve valere

$$\varepsilon - \mu > 0, \quad \forall \varepsilon \iff \mu < 0$$

Se  $N$  dev'essere un numero macroscopico per  $T \approx 0$  K ( $\beta \rightarrow \infty$ ) allora  $e^{-\beta\mu} \approx 1$  cioè  $\mu \approx 0$ . Questo fornisce un suggerimento su come calcolare la temperatura critica  $T_c$  (e quindi  $\beta_c$ ) che separa i due casi sopra riportati: si impone  $\mu = 0$  e si ha

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Per  $T < T_c$  non si riesce a modificare il potenziale chimico  $\mu$  affinché l'espressione

$$\int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

fornisca un risultato macroscopico. La condizione limite è ottenuta per  $\mu = 0^-$  e  $\beta = \beta_c$ . Equivalentemente si può definire  $T_c$  come la temperatura al di sopra della quale l'occupazione

dello stato fondamentale cessa di essere macroscopica. Si calcola la temperatura critica. Dall'espressione trovata per  $N$  sopra si ha

$$\frac{N}{V} = n = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \implies k_B T_c \approx 6.6 \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}}$$

L'integrale si può calcolare analiticamente tramite la funzione zeta di Riemann

$$\Gamma(s)\zeta(s) = \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx, \quad \text{Re}(s) = \sigma > 1$$

La condizione  $T < T_c$  si traduce in

$$k_B T < 6.6 \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}} \implies n^{\frac{2}{3}} > \frac{4\pi}{6.6} \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \implies n > \frac{2.6}{V_Q} = n_Q$$

dove  $n_Q = \frac{N}{V_Q}$ ,  $V_Q = \lambda_T^3$ . Questo indica che, quando la temperatura è inferiore a quella critica, la densità è superiore a quella probabilistica: il gas è ad alta degenerazione quantistica.

**Definizione.** La temperatura  $T_c$  è la temperatura di condensazione di Bose-Einstein. Un gas di bosoni sotto la temperatura  $T_c$  forma un condensato di Bose-Einstein che ha la caratteristica di occupare lo stato fondamentale di singola particella con un numero macroscopico di particelle.

**Osservazione.** Attorno alla temperatura  $T_c$ , il potenziale chimico non dista troppo da zero e si ha

$$N \approx N_0 + \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Questa relazione assegna  $N_0 = N_0(T)$  e si può trovare

$$N_0 = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} N$$

Dalla temperatura critica in poi si ha  $N_0 = 0$ . Al di sotto, vale la relazione sopra.

**Esempio.** Un esempio di condensato Bose-Einstein è  $^4\text{He}$ . A pressione atmosferica si comporta come un fluido (non proprio un gas perché è presente dell'interazione). Inserendo i valori tipici di massa e densità dell'elio liquido, si ottiene una temperatura di condensazione pari a  $T_c = 3.1\text{ K}$ . Sperimentalmente, la transizione a superfluido (una manifestazione della condensazione di Bose-Einstein) avviene alla temperatura  $T_c = 2.17\text{ K}$ .

**Osservazione.** La condensazione di Bose-Einstein è solo una condizione necessaria ad avere superfluidità. Esistono sistemi che manifestano la condensazione senza diventare superfluidi. La superfluidità è una conseguenza macroscopica della condensazione che si manifesta in alcuni sistemi.

## Lezione 8

### 2.5 Formulazione puramente classica

Si consideri un sistema ad  $N$  particelle nell'ensemble canonico  $N, V$  e  $T$ . La funzione di partizione è

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}, \quad \hat{H}\psi_r = E_r\psi_r$$

dove  $\hat{H}$  è l'hamiltoniana del sistema ad  $N$  particelle,  $E_r$  è un suo autovalore ed  $r$  rappresenta un insieme completo di numeri quantici del sistema (si noti che  $r$  è solamente un indice riassuntivo).

mer 14 dic  
2022 15:30

Ad esempio, per un sistema di  $N$  particelle libere non interagenti in una scatola con spin  $s$ , l'indice rappresenta  $4N$  indici diversi:

$$r = n_x, n_y, n_z, m_s, \dots, n_{x_N}, n_{y_N}, n_{z_N}, m_{s_N}$$

La probabilità che il sistema si trovi nello stato unico individuato da  $r$  è

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$

Se il sistema è non interagente e le particelle possono essere considerate distinguibili, allora  $Z = Z_I^N$  con

$$Z_I = \sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}, \quad \hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

dove  $m$  rappresenta un insieme completo di numeri quantici di particella singola (se le particelle sono libere, allora tali indici sono quattro per ogni particella:  $n_x, n_y, n_z$  e  $m_s$ ); dove  $\varepsilon$  è un livello energetico di particella singola (per particelle libere è  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ ); dove si ha la distribuzione di Boltzmann

$$P_m = \frac{e^{-\beta \varepsilon_m}}{Z_I}$$

Se le particelle sono indistinguibili allora

$$Z \approx \frac{Z_I^N}{N!}$$

perché i livelli termicamente accessibili sono molti di più delle particelle (questo avviene a temperatura alte  $T \gg \frac{\Delta}{k_B}$  dove  $\Delta$  è la tipica separazione tra i livelli energetici). Se ciò non avviene, allora diventa fondamentale considerare la natura fermionica o bosonica delle funzioni d'onda. Questo porta a sostituire la distribuzione di Boltzmann con l'appropriata distribuzione quantistica Fermi-Dirac o Bose-Einstein. La distribuzione di Boltzmann è considerata una distribuzione classica anche se al proprio interno compaiono i livelli energetici  $\varepsilon_m$  autovalori dell'equazione di Schrödinger. Si studia come cambia il formalismo all'interno di una descrizione puramente classica.

Si riparte dal sistema ad  $N$  particelle — anche interagenti — e dall'espressione

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

In meccanica quantistica, lo stato di un sistema è individuato da un insieme completo di numeri quantici  $r$  a cui è associato un autovalore  $E_k$  ed un'auto-funzione  $\psi_k$ . In meccanica classica, da un punto  $(q, p)$  dello spazio continuo delle fasi, cui è associata l'hamiltoniana del sistema  $H(q, p)$  dove

$$q = x, y, z, \dots, x_N, y_N, z_N, \quad p = p_x, p_y, p_z, \dots, p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}$$

al posto della distribuzione  $P_r$  si ha una distribuzione  $P_{q,p}$  che, essendo  $q$  e  $p$  variabili continue, è del tipo

$$P_{q,p} = f(q, p) dq dp$$

Risulta evidente che l'estensione dell'espressione di  $P_r$  al caso continuo porta a

$$f(q, p) dq dp = \frac{e^{-\beta H(q,p)} dq dp}{\iint e^{-\beta H(q,p)} dq dp}, \quad Z = \iint e^{-\beta H(q,p)} dq dp$$

dove  $Z$  è la funzione di partizione canonica (puramente classica) sul continuo. Esattamente, come nel caso di livelli discreti, nota la funzione di partizione sono noti tutti i potenziali termodinamici. Ad esempio

$$-\partial_\beta \log Z = -\frac{1}{Z} \partial_\beta Z = -\frac{1}{Z} \partial_\beta \iint e^{-\beta H(q,p)} dq dp = \iint H(q, p) \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{Z} dq dp = \langle H \rangle$$

Infatti, nel discreto e nel continuo rispettivamente si ha

$$\sum_r P_r A_r = \langle A \rangle = \iint A(q, p) f(q, p) dq dp$$

Come nel caso discreto, i sistemi non interagenti possono essere trattati usando il formalismo a particella singola. Per un sistema non interagente si ha

$$H(q, p) = \sum_i h(q_i, p_i)$$

dove  $h$  è l'hamiltoniana classica per la particella  $i$ -esima. Dunque, la funzione di partizione diventa

$$Z = \iint \exp \left[ -\beta \sum_i h(q_i, p_i) \right] d^{3N} q d^{3N} p = \prod_i \iint \exp[-\beta h(q_i, p_i)] d\vec{q} d\vec{p} = Z_I^N$$

dove gli integrali nel secondo membro è  $6N$  dimensionali, mentre gli integrali nel terzo membro sono 6 dimensionali (perché sia  $\vec{q}$  che  $\vec{p}$  sono tridimensionali;  $Z_I^N$  vale per particelle distinguibili e si ha

$$Z_I = \iint \exp[-\beta h(\vec{q}, \vec{p})] d\vec{q} d\vec{p}$$

Si noti che

$$\langle H \rangle = -\partial_\beta \log Z_I^N = -N \partial_\beta \log Z_I = N \iint e^{-\beta h(\vec{q}, \vec{p})} h(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = N \langle h \rangle$$

Inoltre, la distribuzione di Boltzmann sul continuo è

$$f_I(\vec{q}, \vec{p}) dq d\vec{p} = \frac{e^{-\beta h(\vec{q}, \vec{p})}}{Z_I} d\vec{q} d\vec{p}$$

L'hamiltoniana di singola particella è

$$h(q, p) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{q})$$

da cui si ottiene la distribuzione di energia totale

$$f_I(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = \frac{\exp \left[ -\frac{p^2}{2m} \beta \right] \exp[-U(\vec{q})\beta] d\vec{q} d\vec{p}}{\int \exp[-U(\vec{q})\beta] d\vec{q} \int \exp \left[ -\frac{p^2}{2m} \beta \right] d\vec{p}}$$

Integrando sulle posizioni si ottiene la distribuzione dei soli momenti

$$f(\vec{p}) d\vec{p} = \int f_I(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} = \frac{\exp \left[ -\frac{p^2}{2m} \beta \right] d\vec{p}}{\int \exp \left[ -\frac{p^2}{2m} \beta \right] d\vec{p}}$$

In termini di velocità si ha

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{\exp \left[ -\frac{m}{2} v^2 \beta \right] d\vec{v}}{\int \exp \left[ -\frac{m}{2} v^2 \beta \right] d\vec{v}} = \prod_i f(v_i) dv_i, \quad f(v_i) dv_i = \frac{\exp \left[ -\frac{m}{2} v_i^2 \beta \right] dv_i}{\int_{\mathbb{R}} \exp \left[ -\frac{m}{2} v_i^2 \beta \right] dv_i}$$

Ogni componente è distribuita in modo gaussiano. Sapendo che

$$I = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad -d_a I = \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-\frac{3}{2}}$$

Si ottiene

$$f(v_i) dv_i = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left[ -\frac{mv_i^2}{2k_B T} \right] dv_i$$

Per ricavare i moduli delle velocità si passa alle coordinate sferiche e si integra sugli angoli

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{v^2 \sin \theta e^{-\frac{m}{2}v^2\beta} dv d\theta d\varphi}{\iiint v^2 \sin \theta e^{-\frac{m}{2}v^2\beta} dv d\theta d\varphi}$$

per poi integrare sugli angoli

$$f(v) dv = \iint f(\vec{v}) d\theta d\varphi = \frac{v^2 e^{-\frac{m}{2}v^2\beta} dv}{\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{m}{2}v^2\beta} dv} = 4\pi \left[ \frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left[ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right] dv$$

cioè la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Si calcola la sua moda, media e valor quadratico medio. La moda, cioè la velocità  $v_p$  più probabile è

$$d_v f(v) = 0 \implies 2ve^{-\frac{m}{2}v^2\beta} - m\beta v^3 e^{-\frac{m}{2}v^2\beta} = 0 \implies 1 = \frac{1}{2}m\beta^2 v^2 \implies v_p = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Il valor medio è

$$\langle v \rangle = 4\pi \left[ \frac{m}{4\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 4\pi \left[ \frac{m}{4\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{2k_B^2 T^2}{m^2} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

dove si è utilizzato

$$I = \int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2a} e^{-ax^2} \Big|_0^\infty = \frac{1}{2a}, \quad -d_a I = \int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

Il valor quadratico medio è

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left[ \frac{m}{4\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 4\pi \left[ \frac{m}{4\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left[ \frac{2k_B T}{m} \right]^{\frac{5}{2}} = 3 \frac{k_B T}{m}$$

dove si è utilizzato il trucco di derivare l'integrale rispetto al parametro. La root mean square è

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} > \langle v \rangle > v_p$$

**Osservazione.** Le tre velocità calcolate sono dell'ordine di  $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ . Per un gas di massa pari a 50 unità atomiche a temperatura ambiente si ha

$$\sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 10^2 \text{ m s}^{-1}$$

**Osservazione.** Dal valor quadratico medio si può ottenere l'energia cinetica media

$$\langle v^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} \implies \langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Il valor quadratico medio per ogni componente è  $\frac{1}{2m} k_B T$ . Ogni termine quadratico nelle componenti della velocità porta un contributo all'energia pari a  $\frac{1}{2} k_B T$ . Per  $N$  particelle, l'energia cinetica totale è

$$K^{\text{tot}} = N K \implies \langle K^{\text{tot}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Infatti, i termini quadratici nelle velocità sono  $3N$ .

Il risultato si può generalizzare. Si supponga che l'energia potenziale di singola particella sia armonica

$$U = \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2 + \frac{1}{2} k_z z^2 \implies \langle U \rangle = \frac{1}{2} k_x \langle x^2 \rangle + \frac{1}{2} k_y \langle y^2 \rangle + \frac{1}{2} k_z \langle z^2 \rangle$$

La distribuzione nelle sole posizioni si ottiene integrando  $f_I(\vec{q}, \vec{p})$  sui momenti

$$f(x) dx = \frac{e^{-\frac{1}{2}k_x x^2} dx}{\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{1}{2}k_x x^2} dx} = \sqrt{\frac{k_x}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{k_x x^2}{2k_B T}} dx$$

Il valor quadratico medio della posizione è

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{k_x}{2\pi k_B T}} \int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-\frac{k_x x^2}{2k_B T}} dx = \sqrt{\frac{k_x}{2\pi k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[ \frac{2k_B T}{k_x} \right]^{\frac{3}{2}} = \frac{k_B T}{k_x}$$

Pertanto, l'energia media totale riceve un contributo dall'energia potenziale pari a

$$\frac{1}{2} k_x \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

cioè lo stesso contributo dei termini quadratici cinetici.

**Teorema.** di equipartizione. Per ogni termine quadratico nell'hamiltoniana, si ha un contributo  $\frac{1}{2} k_B T$  all'energia totale.

**Esempio.** Si consideri un gas di oscillatori armonici non interagenti. Le hamiltoniane sono

$$H_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2 + \frac{1}{2} k_z z^2$$

L'energia media è

$$\langle H_{\text{tot}} \rangle = 6N \frac{k_B T}{2} = 3N k_B T$$

Il calore specifico a volume costante e la versione molare risultano essere

$$c_V = \partial_T U = 3N k_B, \quad c_{V,m} = 3R$$

Questa è la previsione classica per un gas di molecole biatomiche libere di traslare e vibrare. Non si ha dipendenza dalla temperatura  $T$ . Il risultato coincide con il limite classico ( $T \gg \theta_{\text{vib}}$ ) che si è ottenuto con l'approccio quantistico. Esso coincide anche con il valore previsto da Dulong e Petit per i solidi (sbagliato nel limite di basse temperature).

Si noti che come limite classico per le rotazioni delle molecole biatomiche si ottiene  $R$ . La spiegazione è più complessa. In generale, per un corpo rigido che ruota, ci si aspetta un contributo all'energia cinetica del tipo

$$K = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2$$

dove  $I_i$  è il momento d'inerzia rispetto all' $i$ -esimo asse principale. Nella molecola biatomica, il momento d'inerzia rispetto all'asse internucleare è nullo. Pertanto, rimangono solo due contributi quadratici per molecola: questo spiega il contributo (nel limite classico) pari a  $R$ .

**Osservazione.** Si è dimostrato il teorema di equipartizione solo per casi semplici: coordinate cartesiane e hamiltoniana del tipo

$$h(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2, \quad H = \sum_{i=1}^N h(i)$$

ovvero per oscillatori indipendenti. Il teorema ha validità generale. Presa un'energia potenziale totale

$$U = U(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

se tale energia  $U$  ha un minimo, allora lo sviluppo al secondo ordine attorno al minimo è

$$U \approx U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{h,k=1}^3 (\partial_{x_{ih}x_{jk}}^2 U)_{\text{minimo}} (x_{ih} - x_{ih}^0)(x_{jk} - x_{jk}^0)$$

Non si hanno più  $N$  oscillatori indipendenti, ma si dimostra che la forma quadratica appena scritta porta comunque ad un contributo  $\frac{3}{2}Nk_B T$  (i fermioni si trattano così, da cui la stima — inclusa l'energia cinetica — di  $3R$  per il calore specifico dei solidi, legge di Dulong-Petit). Inoltre, il teorema si applica a qualunque sistema di coordinate, non solo a quelle cartesiane. Per esempio, per le rotazioni si ha

$$K = \frac{1}{2}I_1\omega_1^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_2^2 + \frac{1}{2}I_3\omega_3^2, \quad \omega_i = d_t\theta_i$$

**Calcolo della funzione di partizione classica per un gas di particelle libere.** La relazione  $Z = Z_I^N$  vale solo per particelle distinguibili. Anche in un approccio puramente classico, ci si pone il problema della particelle indistinguibili e si utilizza

$$Z = \frac{Z_I^N}{N!}$$

Quando si sono trattati i livelli discreti, si è giustificata la relazione precedente solo a temperature sufficientemente alte da rendere il numero di stati accessibili molto maggiore del numero di particelle. Se i livelli sono continui, allora il problema non si pone nemmeno.

Se le particelle sono libere e occupano un volume  $V$ , allora si ha

$$Z_I = \iint e^{-\frac{p^2}{2m}\beta} d\vec{q}d\vec{p} = V \int e^{-\frac{p^2}{2m}\beta} d\vec{p} = 4\pi V \int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2m}\beta} dp = V(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Partendo da livelli discreti quantistici si è trovato

$$Z_I = V \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Per  $h \rightarrow 1$  si passa dalla  $Z_I$  quantistica a quella classica.

**Osservazione.** Come nel caso discreto, vale

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log Z = -N \partial_\beta \log Z_I = \frac{3}{2}Nk_B T$$

Allo stesso modo, la pressione è

$$P = \frac{1}{\beta} \partial_V \log Z = Nk_B T$$

## Lezione 9

gio 15 dic  
2022 15:30

## Parte II Atomi

### 3 Atomi a due elettroni — elio

Dall'atomo di elio non si può risolvere analiticamente l'equazione di Schrödinger. Si considerino elettroni in un riferimento solidale con il centro di massa dell'atomo di elio. L'hamiltoniana è

data da

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Si ha l'energia cinetica dell'elettrone, l'interazione con il nucleo e l'ultimo termine è l'interazione elettrone-elettrone. Tale hamiltoniana è del tipo

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{V}_{e-e}(1, 2)$$

In assenza del potenziale di interazione, il problema sarebbe di particella singola e di facile soluzione. Lo studio dell'elio è importante perché esso è il primo esempio di un sistema con due fermioni identici. Se  $\hat{V}_{e-e} = 0$ , allora l'hamiltoniana di singola particella

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

risulta essere quella di uno ione idrogenoide con  $Z = 2$ , l'elio, le cui funzioni d'onda

$$\psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{(Z)}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)\chi_{m_s}$$

sono identiche a quelle dell'atomo di idrogeno con l'eccezione di una semplice dipendenza da  $Z$  nella funzione radiale. Ad esempio

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

che, per  $Z = 1$ , è quella dell'idrogeno. Dato che  $\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2)$ , allora gli autovalori di  $\hat{H}$  sono la somma degli autovalori delle hamiltoniane di singola particella

$$\hat{h}\psi_{nlmm_s} = \left[ E_g^H \frac{Z^2}{n^2} \right] \psi_{nlmm_s}, \quad E_g^H = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \approx -13.6 \text{ eV}$$

Gli autovalori di  $\hat{H}$  sono del tipo

$$E_{n_1, n_2} = Z^2 E_g^H \left[ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right], \quad n_i \in \mathbb{N}$$

Se gli elettroni fossero distinguibili, le auto-funzioni sarebbero

$$\psi_{\alpha_1, \alpha_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{\beta_1} \chi_{m_{s1}} \psi_{\beta_2} \chi_{m_{s2}}, \quad \alpha = nlmm_s$$

Ma gli elettroni sono due particelle indistinguibili con spin  $s = \frac{1}{2}$ : bisogna anti-simmetrizzare la funzione d'onda  $\psi(1, 2)$ .

### 3.1 Stato fondamentale

**Approccio perturbativo.** Si considerino gli elettroni nello stato fondamentale  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . La funzione d'onda senza interazione è

$$\Phi_g^0 = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)\chi_0^0$$

dove  $\chi_s^{m_s}$  è la parte (anti-simmetrica) di spin, mentre  $s = 0$  e  $m_s = 0$  indicano il momento di angolare di spin totale. L'energia è

$$E_g^{\text{He}0} = Z^2 E_g^H \left[ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \approx -109 \text{ eV}$$

Tuttavia, l'energia sperimentale è  $-79 \text{ eV}$ . Trascurare l'interazione è un'approssimazione troppo forte. Si considera l'interazione come perturbazione e si studia la correzione perturbativa del primo ordine. Lo stato fondamentale è non degenere. L'energia risulta essere

$$E_g = E_g^{(0)} + \langle \Phi_g^0 | \hat{V}_{e-e} | \Phi_g^0 \rangle$$



dove  $E_g^0$  è l'energia in assenza della perturbazione. Il valore di aspettazione risulta essere

$$\langle \psi_{100}(1)\psi_{100}(2)\chi_0^0 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_{100}(1)\psi_{100}(2)\chi_0^0 \rangle = \langle \psi_{100}(1)\psi_{100}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_{100}(1)\psi_{100}(2) \rangle$$

Quindi, la correzione al primo ordine è

$$E_g^{(1)} = \iint \frac{[-e|\psi_{100}(1)|^2][-e|\psi_{100}(2)|^2]}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3x_1 d^3x_2$$

Questo è l'integrale di Hartree o diretto. La densità di carica associata alla funzione d'onda è

$$\rho(\vec{r}) = -e|\psi_{100}(\vec{r})|$$

Dunque, l'integrale di Hartree diventa l'interazione elettrostatica classica in un continuo carico in cui la distribuzione di carica è  $\rho$ :

$$E_g^{(1)} = \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3x_1 d^3x_2$$

[r] La correzione all'energia è

$$E_g^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{100}^2(1) \int \frac{\psi_{100}^2(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_2 d^3r_1$$

Si sovrappone l'asse  $z$  con  $\vec{r}_1$ . Siano  $\theta_2$  e  $\varphi_2$  gli angoli che individuano  $\vec{r}_2$  in tale riferimento. Allora, il secondo integrale della correzione è

$$I_2(\vec{r}_1) = \int \frac{\psi_{100}^2(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_2 = \int r_2^2 \sin\theta \frac{\psi_{100}^2(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

Ricordando

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{\langle \vec{r}_1 - \vec{r}_2 | \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \rangle} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_2}$$

si ha

$$I_2(\vec{r}_1) = 2\pi \int r_2^2 \psi_{100}^2(2) \int_0^\pi \frac{\sin\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_2}} d\theta_2$$

L'integrale diventa su  $\theta_2$  diventa

$$\int_0^\pi \frac{\sin\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_2}} d\theta_2 = \left. \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_2}}{r_1r_2} \right|_0^\pi = \frac{(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|}{r_1r_2}$$

Etc. Si ottiene

$$E_g = E_g^{(0)} + E_g^{(1)} = 2Z^2 E_g^H - \frac{5}{4} Z E_g^H \approx -75 \text{ eV}$$

## Lezione 10

**Approccio variazionale allo stato fondamentale.** Si mostra il principio variazionale. Data l'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

L'energia dello stato fondamentale è

$$E_g = \min E$$

Data una funzione d'onda arbitraria  $\varphi$  si ha

$$E_g \leq \min_{|\varphi|=1} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$$

lun 19 dic  
2022 15:30

Se  $\varphi$  è un'auto-funzione di  $\hat{H}$  relativa ad  $E$  allora

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E \langle \varphi | \varphi \rangle = E$$

Di solito la funzione d'onda è scritta in termini di un parametro. Pertanto, lo stato fondamentale, cioè il minimo, si cerca come

$$\langle \varphi(\beta) | \hat{H} | \varphi(\beta) \rangle = f(\beta), \quad \partial_\beta f(\beta) = 0$$

Il punto di partenza per l'applicazione della teoria perturbativa è stato riconoscere che per  $\hat{V}_{e-e} = 0$  si ha

$$\Phi_g^0 = \psi_{100}(1)\psi_{100}(2)\chi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}[\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1] \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad Z = 2$$

Si può usare l'espressione sopra come funzione di prova e stimare l'energia dello stato fondamentale come

$$E_g^{\text{var}} = \min_{Z>0} \langle \Phi_g^0 | \hat{H} | \Phi_g^0 \rangle$$

Per semplificare i calcoli conviene scrivere l'hamiltoniana dell'atomo dell'elio nel modo seguente

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] + \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= \hat{h}^Z(1) + \hat{h}^Z(2) + \hat{V}_{e-e} \end{aligned}$$

Essa non dipende dallo spin. Il valor medio da calcolare è

$$\langle \Phi_g^0 | \hat{H} | \Phi_g^0 \rangle = \langle \Phi_g^0 | \hat{h}^Z(1) | \Phi_g^0 \rangle + \langle \Phi_g^0 | \hat{h}^Z(2) | \Phi_g^0 \rangle + \langle \Phi_g^0 | \hat{V}_{e-e} | \Phi_g^0 \rangle = 2 \langle \Phi_g^0 | \hat{h}^Z(1) | \Phi_g^0 \rangle - \frac{5}{4} Z E_g^{\text{H}}$$

dove si ha

$$\langle \Phi_g^0 | \hat{h}^Z(1) | \Phi_g^0 \rangle = \langle \Phi_g^0 | \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] | \Phi_g^0 \rangle + \langle \Phi_g^0 | \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \Phi_g^0 \rangle$$

Il primo valor medio risulta essere

$$\langle \Phi_g^0 | \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] | \Phi_g^0 \rangle = \langle \psi_{100}(1) | \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] | \psi_{100}(1) \rangle = Z^2 E_g^{\text{H}}$$

Il secondo valor medio è

$$\begin{aligned} \langle \Phi_g^0 | \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \Phi_g^0 \rangle &= \langle \psi_{100}(1) | \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \psi_{100}(1) \rangle = \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r_1^{-1} \rangle \\ &= \frac{(Z-2)e^2}{4\pi^2\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{2Z}{a_0}r} r \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\ &= \frac{(Z-2)e^2}{\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r e^{-\frac{2Z}{a_0}r} \, dr = \frac{(Z-2)e^2}{\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^2 \\ &= \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_0} = -2Z(Z-2)E_g^{\text{H}}, \quad E_g^{\text{H}} = Rhc \end{aligned}$$

dove  $R$  è la costante di Rayleigh. Pertanto, il valor medio d'interesse è

$$\langle \Phi_g^0 | \hat{H} | \Phi_g^0 \rangle = \left[ -2Z^2 + \frac{27}{4}Z \right] E_g^{\text{H}}$$

Si cerca il minimo in funzione di  $Z$ :

$$\partial_Z \left[ -2Z^2 + \frac{27}{4}Z \right] = 0 \implies Z_{\min} = \frac{27}{16} \approx 1.7$$

L'energia al minimo calcolata con il metodo variazionale è

$$E_g^{\text{var}} = \left[ -2Z_{\min}^2 + \frac{27}{4}Z_{\min} \right] E_g^{\text{H}} = [-2Z_{\min}^2 + 4Z_{\min}^2] E_g^{\text{H}} = 2Z_{\min}^2 E_g^{\text{H}} \approx -77 \text{ eV}$$

Il risultato sperimentale dista solamente di due elettronvolt.

**Osservazione.** Tramite la teoria variazionale si osserva che l'energia minima dell'atomo di elio si ottiene per la funzione d'onda con numero atomico  $Z = 1.7 < 2$ : un elettrone sente l'interazione con il nucleo tramite uno schermo prodotto dall'altro elettrone. Questo è un primo modo di considerare la presenza dell'altro elettrone.

### 3.2 Stati eccitati

Per studiare gli stati eccitati non si usa il determinante di Slater, ma conviene considerare la base comune dello spin totale  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$ . Dato che  $\hat{H}$  non dipende dalle variabili di spin, allora

$$\hat{H}\psi = E\psi \implies \psi(1,2) = \varphi_{nlm}\chi_s^{m_s}$$

dove lo spin totale è  $s = 0, 1$  e la proiezione è

$$m_s = \begin{cases} 0, & s = 0, \text{ singoletto} \\ \pm 1, 0, & s = 1, \text{ tripletto} \end{cases}$$

Le parte di spin  $\chi_s^{m_s}$  è simmetrica (tripletto) o anti-simmetrica (singoletto), pertanto la parte configurazionale va anti-simmetrizzata o simmetrizzata rispettivamente. Nello stato fondamentale dell'atomo di elio, si può avere solamente lo stato di singoletto: anti-simmetrizzando la parte configurazionale si troverebbe il principio di Pauli (cioè la parte spaziale anti-simmetrica e parte di spin simmetrica producono una funzione d'onda nulla perché  $nlm$  sono identici). Si consideri il primo stato eccitato nell'ipotesi  $\hat{V}_{e-e} = 0$ . I numeri quantici configurazionali sono diversi: si può avere parte di spin costituita da stati di singoletto o tripletto.

Le quattro funzioni d'onda che si possono scrivere corrispondono alla stessa energia

$$E_I = 4E_g^{\text{H}} \left( \frac{1}{1} + \frac{1}{4} \right) = 5E_g^{\text{H}} \approx -68 \text{ eV}$$

Si utilizza la teoria perturbativa al primo ordine (senza diagonalizzare la matrice di interazione) per stimare l'effetto dell'interazione. Come già visto, nel valor medio della perturbazione, lo spin ha prodotto scalare unitario. Quindi

$$E_I^{(1)} = \frac{1}{2} \int [\psi_{100}^*(1)\psi_{200}^*(2) \pm \psi_{100}^*(2)\psi_{200}^*(1)] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\psi_{100}(1)\psi_{200}(2) \pm \psi_{100}(2)\psi_{200}(1)] d^6r$$

dove il segno meno corrisponde agli stati di tripletto e viceversa.

## Lezione 11

Svolgendo i prodotti si ha

$$E_I^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_{100}(1)\psi_{200}(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \frac{\psi_{100}^*(1)\psi_{200}^*(2)\psi_{100}(2)\psi_{200}(1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \frac{\psi_{100}^*(2)\psi_{200}^*(1)\psi_{100}(1)\psi_{200}(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \frac{|\psi_{100}(2)\psi_{200}(1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^6r$$

mar 20 dic  
2022 15:30

Gli integrali del primo e del quarto addendo sono uguali, così come quelli del secondo e del terzo (ciò si vede scambiando le variabili di integrazione). Pertanto

$$E_I^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_{100}(1)\psi_{200}(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \frac{\psi_{100}^*(1)\psi_{200}^*(2)\psi_{100}(2)\psi_{200}(1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^6r = J \pm K$$

L'integrale  $J$  è diretto. Come fatto per Hartree, si può interpretare come interazione classica elettrostatica tra la densità di carica associata a  $\psi_{100}$  e quella associata a  $\psi_{200}$ . L'integrale  $K$  è di scambio: deriva dalla anti-simmetria. Si noti che nello stato fondamentale si ha solamente

$$E_g^{(1)} = J$$

perché la parte spaziale della funzione d'onda è un prodotto  $\psi_1(1)\psi_1(2)$ .

**Osservazione.** L'integrale  $J$  è positivo. Si è scelto il primo stato eccitato  $\psi_{n_1, n_2} = \psi_{1,2}$ , ma si può fare lo stesso calcolo per un qualunque livello del tipo  $\psi_{100, nlm}$ . Per farlo, si fissano i numeri quantici e si calcola la correzione all'energia come singolo valore di aspettazione senza diagonalizzare la matrice di interazione. Questo è garantito dal fatto che le tre componenti del momento angolare totale commutano con  $\hat{V}_{e-e}$  e che il termine di interazione non dipende dallo spin.

Si ottiene un risultato analogo a quello trovato per il primo stato eccitato:

$$\begin{aligned} E_{100, nlm}^{(1)} &= J_{100, nlm} \pm K_{100, nlm} = J_{nl} \pm K_{nl} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_{100}(1)\psi_{nlm}(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \frac{\psi_{100}^*(1)\psi_{nlm}^*(2)\psi_{100}(2)\psi_{nlm}(1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^6r \end{aligned}$$

Si nota che  $J > 0$ , ma anche  $K > 0$  sebbene non sia ovvio. Inoltre

$$J - K > 0$$

da cui la correzione all'energia (così come l'energia totale) per gli stati di tripletto ( $J - K$ ) è minore di quella degli stati di singoletto ( $J + K$ ). La perturbazione  $\hat{V}_{e-e}$  aumenta l'energia dei livelli imperturbati in misura minore qualora lo spin totale del sistema è  $s = 1$ . Questo perché per gli stati di tripletto, la parte spaziale della funzione d'onda è anti-simmetrica

$$\psi_{100}(1)\psi_{nlm}(2) - \psi_{100}(2)\psi_{nlm}(1)$$

La repulsione coulombiana è forte se  $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ . In tal caso, la parte spaziale è prossima a zero: la probabilità (pari a  $|\psi|^2$ ) di trovare i due elettroni vicini è piccola rispetto allo stato di singoletto. La minore energia degli stati di tripletto è stata osservata sperimentalmente. Si è scoperto un effetto interessante: un termine di interazione che non dipende dallo spin totale induce una traslazione dei livelli energetici che ne dipende. I valori numerici delle quantità calcolate sono i seguenti

Stato	$\hat{V}_{e-e} = 0$	$J/\text{eV}$	$K/\text{eV}$	$(E + E^{(1)})/\text{eV}$	$E_{\text{exp}}/\text{eV}$
$E_{100,100}$	$-109 \text{ eV}$	34	0	-75	-79
$E_{100,200}$	$-68 \text{ eV}$	9.1	0.4	$-59.3 \text{ e } -58.5$	$-59.16 \text{ e } -58.3$

Le ultime due colonne della seconda riga si riferiscono agli stati di tripletto  $s = 1$  e allo stato di singoletto  $s = 0$  rispettivamente.

**Definizione.** L'elio negli stati con a momento angolare totale di spin  $s = 1$  è detto ortoelio (orthohelium). Quando si trova nello stato con  $s = 0$  è detto paraelio (parahelium).

**Osservazione.** La differenza tra lo stato fondamentale dell'elio ed il primo stato eccitato è enorme pari a circa 20 eV. Non si sono considerati gli stati  $\psi_{n',n}$  con  $n' > 1$  perché hanno energie molto alte: i tipici stati eccitati dell'elio sono del tipo  $\psi_{100,nlm}$ , ovvero quelli in cui un elettrone rimane nel livello  $n = 1$ .

**Osservazione.** Anche considerando gli stati  $\psi_{100,nlm}$ , la differenza di energia tra lo stato fondamentale e gli stati eccitati è così grande che per eccitare un atomo di elio non basta scaldarlo

$$P \sim \exp\left[\frac{\Delta e}{k_B T}\right] \approx 0 \iff T < 10^4 \text{ K}$$

Tipicamente, si invia una radiazione elettromagnetica. Se un elettrone assorbe un fotone con

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

allora l'elettrone transisce ad uno stato eccitato (si noti che l'energia pari al visibile è insufficiente). In processi di assorbimento, la probabilità che l'elettrone cambi il proprio stato di spin è nulla (in approssimazione di dipolo elettrico). Sperimentalmente, segue che si osservano separatamente gli spettri di paraelio e di ortoelio.

## 4 Introduzione agli atomi a più elettroni

Si utilizza un sistema di riferimento con origine nel centro di massa dell'atomo: in prima approssimazione coincide con il nucleo. L'hamiltoniana con i termini di struttura fine è

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] = \hat{K} + \hat{V}_{e-e}, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

L'equazione di Schrödinger è

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \omega_1, \dots, \vec{r}_N, \omega_N) = E\psi(\vec{r}_1, \omega_1, \dots, \vec{r}_N, \omega_N)$$

La grandezza  $\omega_i$  è una variabile di spin e gli autovalori dell'hamiltoniana è l'energia totale dell'atomo. Non si può risolvere l'equazione di Schrödinger in modo esatto: servono dei metodi approssimativi. Ci si focalizza solamente sullo stato fondamentale.

**Prima approssimazione.** Si approssima:

- si trascurano le interazioni elettrone-elettrone cioè la seconda sommatoria dell'hamiltoniana;
- si trascura lo spin.

L'hamiltoniana diventa

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = \sum_{i=1}^Z \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i)\psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{n_i} \psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i)$$

dove ciascuna  $\hat{h}$  è l'hamiltoniana dell'atomo idrogenoide con carica nucleare  $Z$ . Infatti

$$\psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i) = R_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \varphi_i), \quad \varepsilon_{n_i} = E_g^H \frac{Z^2}{n_i^2}, \quad n_i \in \mathbb{N}$$

In quanto si trascura lo spin, non si considera alcun principio di esclusione: lo stato fondamentale consiste di tutti gli elettroni nello stato di singola particella ad energia più bassa,  $n_i = 1$ . L'energia dello stato fondamentale è

$$E_g^{\text{tot}}(Z) = Z\varepsilon = Z^3 E_g^H, \quad E_g^H = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \approx -13.6 \text{ eV}$$

Sperimentalmente si ha accesso più diretto al potenziale di prima ionizzazione  $V^I$ , ovvero all'energia minima da fornire all'atomo per ionizzarlo rimuovendo un elettrone. L'energia dell'atomo con un elettrone in meno è

$$E = (Z - 1)\varepsilon = (Z - 1)Z^2 E_g^H$$

Ogni elettrone ha energia  $\varepsilon$ , ma sono presenti  $Z - 1$  elettroni. Pertanto, l'energia di prima ionizzazione è

$$V^I = (Z - 1)Z^2 E_g^H - Z^3 E_g^H = -Z^2 E_g^H$$

Tramite questa approssimazione, si prevede un andamento quadratico dell'energia di prima ionizzazione: questo è sbagliato. Nella realtà la curva di prima ionizzazione in funzione della carica nucleare  $Z$  è un dente di sega che si rimpicciolisce. L'andamento quadratico è incompatibile con la tavola periodica in cui l'ordine in cui appaiono gli elementi è scelto in base a risultati sperimentali come la curva di prima ionizzazione: aumentando di una unità il numero atomico degli elementi posizionati a fine periodo, il cambiamento è radicale. Ad esempio  $V^I(\text{Ne}) \gg V^I(\text{Na})$ . Un elevato valore di  $V^I$  implica elevata stabilità e quindi scarsa propensione a reagire chimicamente, caratteristica tipica di tutti gli elementi nobili (He, Ne, Ar, Kr e Xe). Al contrario, gli elementi alcalini (Li, Na, K, Rb, etc) hanno  $V^I$  molto bassa ed è facile perturbare lo stato arrivando anche a ionizzarli ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Si studia se il livello predittivo aumenta tenendo conto del principio di esclusione di Pauli.

**Seconda approssimazione.** Si approssima: questa volta si trascurano solamente le interazioni elettrone-elettrone e si tiene conto del principio di esclusione. I livelli energetici non cambiano rispetto al caso precedente

$$\varepsilon_n = E_g^H \frac{Z^2}{n^2}$$

ma cambia il loro riempimento: non più di due elettroni per ogni valore della terna  $n, l$  e  $m$ . Si ha

$Z$	$E_g^{\text{tot}}(Z)/E_g^H$	$V^I/E_g^H$
1	1	-1
2	$2 \cdot 4$	$-1 \cdot 4$
3	$2 \cdot 9 + 1 \cdot \frac{9}{4}$	$-\frac{9}{4}$
[3, 10]	$2Z^2 + (Z - 2)\frac{Z^2}{4}$	$-\frac{Z^2}{4}$

Da  $Z = 11$  fino a  $Z = 28$  si riempie il livello  $n = 3$ . L'energia di ionizzazione corrispondente è

$$V^I = -Z^2 \frac{E_g^H}{9}$$

Si noti che  $V^I > 0$  in quanto  $E_g^H < 0$ . Le previsioni si accordano meglio con gli esperimenti: i valori assoluti sono ancora sbagliati, ma migliora l'andamento. In particolare

$$V^I(\text{Li}) < V^I(\text{He}), \quad V^I(\text{Na}) < V^I(\text{Ne})$$

Nella curva in funzione del numero atomico si inizia ad intravedere parte della complessità dell'andamento reale. Dopo  $Z = 11$ , la curva teoria prevede la caduta di energia solo per  $Z = 29$  perdendo quella tra Ar ( $Z = 18$ ) e K ( $Z = 19$ ). Per questo modello, l'elio e il neon sono nobili, ma non l'argon.

Un altro problema è dato dal valore di  $V^I$  dopo le cadute. Secondo gli esperimenti, gli alcalini hanno valori di  $V^I$  molto simili tra loro, mentre per il modello essi crescono enormemente con  $Z$ . Il modello ha due problemi fondamentali:

- si trascura completamente l'interazione elettrone-elettrone, si sovrastimano le energie di legame (in modulo, cioè si producono energie troppo negative) e quindi anche i valori di

$V^I$ . Inoltre, trascurando l'interazione tra elettroni non si tiene conto dell'effetto schermo. Negli elementi alcalini, l'elettrone esterno risente del nucleo schermato dagli altri  $Z - 1$  elettroni e quindi viene attratto da una carica efficace  $[Z - (Z - 1)]e = e$  indipendente da  $Z$ : questo spiega  $V^I$  molto simile in tutti gli alcalini.

- Si considera  $\varepsilon = \varepsilon_n$  mentre i livelli energetici sono dipendenti anche da  $l$ : questo spiega la maggiore complessità della curva sperimentale.

Serve un modello più avanzato che permetta di descrivere in modo accettabile l'effetto dell'interazione elettrone-elettrone. Utilizzare la teoria perturbativa come fatto per l'elio porta a risultati

- poco accurati, l'interazione è troppo grande per trattarla come perturbazione al prim'ordine;
- difficili da ottenere a causa delle tante variabili;
- poco istruttivi, non sarebbe facile costruire una teoria generale.

Risulta conveniente nell'approssimazione di potenziale centrale.

#### 4.1 Potenziale centrale

L'approssimazione di potenziale centrale sostituisce l'hamiltoniana esatta

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} = \hat{K} + \hat{V}_{e-e}, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

con una somma di hamiltoniane di singola particella

$$\hat{H}_c = \sum \hat{h}_c(i), \quad \hat{h}_c(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \hat{V}(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_c(r_i)$$

dove  $\hat{V}(r_i)$  è un opportuno potenziale centrale a particella singola. Si noti che le approssimazioni nel passare dall'hamiltoniana esatta  $\hat{H}_e$  a quella centrale  $\hat{H}_c$  sono due:

- si impone  $\hat{H}_c = \sum \hat{h}_c(i)$ ;
- si impone  $V(\vec{r}_i) = V(r_i)$ .

Trovare una buona forma di  $\hat{V}(r)$  non è facile, si vede successivamente come fare. Si può richiedere che il potenziale centrale

$$V_c(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + V(r)$$

abbia i seguenti andamenti asintotici

$$\lim_{r \rightarrow 0} V_c(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} V_c(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Essi sono alquanto intuitivi. Se l'elettrone  $k$  è molto vicino al nucleo allora sente l'interazione nucleare (molto forte) ed è poco influenzato dagli altri elettroni

$$r_k \approx 0 \implies V_c(r_k) \approx -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_k}$$

D'altra parte, grazie alla teoria variazionale applicata all'atomo di elio, ogni elettrone scherma parzialmente il nucleo agli altri elettroni. Se l'elettrone  $k$  è molto lontano,  $r_k \rightarrow \infty$ , allora esso risente di una carica nucleare pari a

$$[Z - (Z - 1)]e = e$$

Pertanto, l'andamento del potenziale centrale  $\hat{V}_c$  passa da

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}$$

per brevi distanze a

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}$$

per grandi distanze. Anche senza conoscere la forma funzionale di  $\hat{V}_c(r)$ , si possono trarre delle conclusioni importanti. Si consideri l'equazione di particella singola

$$\hat{h}f = \varepsilon f, \quad \hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_c(r)$$

Dato che  $\hat{h}$  non dipende dallo spin, la funzione d'onda della particella singola è

$$f = \psi(r, \theta, \varphi)\chi_{m_s}$$

dove  $\psi$  è soluzione di

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \hat{V}_c\psi = \varepsilon\psi$$

Se il potenziale centrale fosse

$$\hat{V}_c(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

allora l'equazione sopra sarebbe l'equazione di Schrödinger per un sistema idrogenoide. Conviene riscriverla introducendo il momento angolare

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta(\sin\theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\varphi^2 \right]$$

Ricordando l'espressione del laplaciano in coordinate sferiche

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \partial_r(r^2 \partial_r) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \partial_\theta(\sin\theta \partial_\theta) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \partial_\varphi^2$$

l'equazione di Schrödinger diventa

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r(r^2 \partial_r) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \hat{V}_c(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = \varepsilon\psi(r, \theta, \varphi)$$

In questo modo risulta evidente che le armoniche sferiche sono autofunzioni di  $\hat{h}$ . Imponendo

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r(r^2 \partial_r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \hat{V}_c(r) \right] R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) &= \varepsilon R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r(r^2 \partial_r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \hat{V}_c(r) \right] R(r) &= \varepsilon R(r) \end{aligned}$$

Ponendo

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \implies \partial_r R(r) = (\partial_r \chi) \frac{1}{r} - \frac{1}{r^2} \chi \implies \partial_r(r^2 \partial_r R) = \partial_r [(\partial_r \chi)r - \chi] = r \partial_r^2 \chi$$



si ottiene

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \partial_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^3} + \frac{1}{r} \hat{V}_c(r) \right] \chi(r) = \varepsilon \frac{\chi(r)}{r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_r \chi(r) + \left[ \hat{V}_c(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \chi(r) = \varepsilon \chi(r)$$

Si ha un'equazione di radiale cioè un'equazione di Schrödinger monodimensionale in cui appare un termine di energia cinetica

$$-\frac{\hbar}{2m} \partial_r^2$$

ed uno di energia potenziale

$$V_{\text{eff}}(r) = V_c(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

Il secondo addendo è detto potenziale centrifugo. Si noti che mentre  $V_c(r)$  è attrattivo, il secondo addendo è positivo, cioè tende ad aumentare l'energia e cresce con il numero quantico angolare  $l$ . La trattazione riportata è identica a quella per gli atomi idrogenoidi. L'unica differenza risiede nel sostituire il potenziale coulombiano

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

con il potenziale centrale  $V_c(r)$ . Si vedono alcune conseguenze. La soluzione dell'equazione radiale dipende dal numero quantico angolare  $l$  a causa del potenziale centrifugo. Inoltre, quando si trovano gli autovalori e le auto-funzioni, si introduce il numero quantico magnetico  $m$ . In generale si possono ricavare delle soluzioni  $\chi_{n,l}(r)$  (e quindi  $R_{n,l}$ ) corrispondenti ad autovalori  $\varepsilon_{n,l}$ . Solamente nel caso coulombiano

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

che gli autovalori non dipendono da  $l$  (conservazione del vettore di Lagrange-Runge-Lenz?). Per qualunque altra scelta del potenziale centrale  $V_c(r)$ , i livelli energetici dipendono da  $n$  e da  $l$ : la degenerazione in  $l$  è rimossa (ma in  $m$  resta). Non conoscendo l'espressione di  $V_c(r)$ , non si possono calcolare i livelli energetici  $\varepsilon_{n,l}$  in modo esplicito. Tuttavia, in quanto il valore asintotico coincide con quello coulombiano, si può concludere che, per un potenziale  $V_c(r)$  qualunque, vale:

- per un valore fissato di  $n$ , il numero  $l$  può assumere i valori tra 0 ed  $n-1$  compresi (nel caso dell'idrogeno si trova tale relazione analizzando il comportamento per  $r \rightarrow 0$ );
- per raggi  $r$  sufficientemente piccoli, si ha  $R(r) \sim r^l$ , pertanto, maggiore è  $l$ , più distante si trova l'elettrone, maggiore è l'effetto di schermo e maggiore è l'energia.

In generale, i livelli energetici  $\varepsilon_{n,l}$  crescono con  $n$  e con  $l$ . Per capire come crescono serve l'espressione di  $V_c(r)$ . Se, per un sistema idrogenoide, i livelli sono del tipo

$$\varepsilon_n = \frac{Z^2}{n^2} E_g^H$$

per un atomo a molti elettroni si ha dipendenza anche da  $l$ , ma non si conosce i valori dell'energia perché non si sa risolvere analiticamente l'equazione radiale.

**Definizione.** La generica funzione d'onda a singola particella  $\psi_{nlmm_s}$  prende il nome di orbitale atomico.

Compresi questi aspetti dell'equazione a particella singola siano pronti a descrivere lo stato fondamentale dell'intero atomo descritto, in approssimazione di campo centrale, dall'hamiltoniana

$$\hat{H}_c = \sum \hat{h}_c(i), \quad \hat{h}_c(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \hat{V}(r_i)$$

occorre utilizzare un risultato che si ottiene utilizzando una forma accurata di  $V_c(r)$ . La sequenza dei livelli energetici dal più basso al più alto segue il principio dell'aufbau. Per atomi a molti elettroni, la sequenza di riempimento degli orbitali in ordine energetico per gli elettroni interni risulta essere ordinata per  $n$  ed  $l$ : non si ha più un problema a singolo elettrone.

## Lezione 12

mer 21 dic  
2022 15:30

Prima di analizzare la configurazione elettronica di un atomo in approssimazione di potenziale centrale, si vede come si può costruire un potenziale centrale in grado di fornire una descrizione accettabile dei livelli energetici.

**Metodo di Hartree.** Il metodo di Hartree produce dei livelli energetici in accordo con gli esperimenti e produce risultati migliori della teoria perturbativa. Tale metodo permette di costruire un possibile potenziale centrale  $V_c(r)$  in grado di riprodurre qualitativamente e semi-quantitativamente diverse proprietà degli atomi. Si dà un'ipotesi plausibile di funzione d'onda. Si considerino le soluzioni di

$$\hat{h}(i)\varphi^0(i) = \varepsilon_i\varphi^0(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Nel metodo di Hartree non si impone l'anti-simmetria della funzione d'onda totale e non si considerano esplicitamente i gradi di libertà di spin. Tuttavia, si impone il principio di esclusione di Pauli limitando l'occupazione di ogni livello quantico a due elettroni. Noti i livelli energetici  $\varepsilon_i^0$  (l'esponente zero indica il passo zero del metodo) che sono gli autovalori corrispondenti alle soluzioni  $\varphi_i^0$ , si costruisce lo stato fondamentale riempiendo progressivamente i livelli energetici a partire dal più basso, esattamente come fatto in precedenza quando si è considerato  $\hat{V}_{e-e} = 0$ . Assegnato lo stato ad ogni elettrone e detto  $j$  l'insieme dei numeri quantici dell'elettrone  $j$ -esimo, si costruisce il potenziale di Hartree che agisce sul generico elettrone  $i$ :

$$\hat{V}_H(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i}^Z \int \frac{|\varphi_j^0(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j$$

Se le soluzioni  $\varphi_j^0$  sono di tipo  $s$ , allora il potenziale è centrale. Se sono di tipo  $p$  o successivo e la carica è distribuita simmetricamente, allora il potenziale è centrale. Se questo non avviene, allora nei calcoli si dividono gli elettroni in modo da avere una distribuzione simmetrica (un elettrone solo nello stato  $n = 2$  e  $l = 1$  viene diviso tra i tre stati  $m_l = 0, \pm 1$ ). Costruito il potenziale di Hartree  $\hat{V}_H(r_i)$ , si assegna l'hamiltoniana seguente ad ogni elettrone:

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\varphi_j^0(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j}_{\hat{V}_H(r_i)}$$

Si stima l'energia dell'elettrone  $i$  come

$$\langle \varphi_i^0 | \hat{h}(i) | \varphi_i^0 \rangle = \frac{Z^2}{n_i^2} E_g^H + \langle \varphi_i^0 | \hat{V}_H(r_i) | \varphi_i^0 \rangle$$

dove  $\varphi_i^0$  sono le auto-funzione dell'hamiltoniana nel caso  $\hat{V}_{e-e} = 0$ . Si ha

$$\langle \varphi_i^0 | \hat{V}_H(r_i) | \varphi_i^0 \rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\varphi_i^0(\vec{r}_i)\varphi_j^0(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_i d^3r_j$$

Da questa espressione si può capire il significato del potenziale di Hartree. Esso è costruito in modo da ottenere, quando si calcolano le energie, una correzione ai livelli con un integrale diretto

dovute all'interazione elettrone-elettrone, tenendo conto di tutti gli elettroni. Il metodo di Hartree non è un'estensione diretta della teoria perturbativa utilizzata per l'atomo di elio (oltre a non essere esatta in quanto non si stima l'anti-simmetria dell'auto-funzione totale) e si è già detto che la teoria perturbativa al prim'ordine fornisce risultati insoddisfacenti. Il metodo non si limita a calcolare l'effetto del potenziale  $\hat{V}_H$  perturbativamente, cioè quanto fatto sopra per capire che la forma di  $\hat{V}_H$  deriva da esprimere le correzioni tramite integrali diretti. Il metodo di Hartree funziona come segue:

- Si assegna un'ipotesi plausibile alle funzioni d'onda  $\varphi_i^0$  degli  $Z$  elettroni (non è necessario che siano le funzioni d'onda nel caso  $\hat{V}_{e-e} = 0$ , si può anche utilizzare le funzioni d'onda di un atomo idrogenoide). Siano  $\varepsilon_i^0$  i livelli energetici corrispondenti.
- Si costruisce il potenziale di Hartree per il generico elettrone  $i$ :

$$\hat{V}_H^0(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i}^Z \int \frac{|\varphi_j^0(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j$$

si somma riempiendo i livelli più bassi compatibilmente al principio di esclusione fino al numero totale  $Z$  di elettroni.

- Si risolve numericamente l'equazione di Schrödinger a particella singola:

$$\hat{h}(i)\varphi^1(i) = \varepsilon_i^1\varphi^1(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + V_H^0(r_i)$$

- Si riempiono i nuovi livelli energetici  $\varepsilon_i^1$  dal più basso. Si selezionano le  $Z$  funzioni d'onda corrispondenti.
- Si costruisce

$$\hat{V}_H^1(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i}^Z \int \frac{|\varphi_j^1(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j$$

- Si risolve l'equazione di Schrödinger a particella singola:

$$\hat{h}(i)\varphi^2(i) = \varepsilon_i^2\varphi^2(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + V_H^1(r_i)$$

Si itera la procedura finché si raggiunge l'auto-consistenza: le funzioni  $\varphi_j^{(n)}$  usate per costruire  $V_H^{(n)}(r_i)$  sono soluzioni di

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \hat{V}_H^{(n)}(r_i) \right] \varphi^{(n+1)}(i) = \varepsilon^{(n+1)}\varphi^{(n+1)}(i)$$

Il potenziale e l'hamiltoniana dipendono dalle auto-funzioni stesse. Le funzioni con cui si costruisce  $V_H$  producono delle soluzioni dell'hamiltoniana che danno un nuovo  $V_H$  identico a quello costruito. Si dimostra che

- fissata una certa tolleranza numerica, la soluzione auto-consistente si può sempre ottenere in un numero finito di passi;
- ad ogni iterazione, l'energia totale dell'atomo diminuisce finché non cambia quando si è raggiunta la convergenza.

**Osservazione.** Si presenta un problema. L'hamiltoniana dell'atomo è

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i)$$

Si potrebbe ingenuamente dire che l'energia totale è

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_i$$

Tuttavia si conterebbero due volte alcuni termini. Infatti

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{h}(i) | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{k \neq i} \int \frac{|\varphi_k^0(\vec{r}_k)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} d^3 r_k | \varphi_i \rangle$$

Il primo valor medio è un contributo di particella singola  $i$ . L'integrale diretto (da qui in avanti  $J_{ik}$ ) risulta essere l'interazione totale tra l'elettrone  $i$  e l'elettrone  $k$ . Pertanto, l'energia totale è

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} J_{ik}, \quad J_{ik} = J_{ki}$$

**Esempio.** Questo esempio non è chiesto all'esame. Si consideri un atomo con tre elettroni nei livelli energetici  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  ed  $\varepsilon_2$ . L'energia totale è

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \frac{1}{2} J_{01} - \frac{1}{2} J_{02} - \frac{1}{2} J_{12} - \frac{1}{2} J_{10} - \frac{1}{2} J_{20} - \frac{1}{2} J_{21} \\ &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - J_{01} - J_{02} - J_{12} \end{aligned}$$

I livelli energetici di ogni elettrone sono dati dall'energia nel caso dell'atomo idrogenoide più le interazioni con gli altri elettroni

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0^0 + J_{01} + J_{02}, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + J_{10} + J_{12}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + J_{20} + J_{21}$$

Pertanto, si ottiene l'espressione corretta dell'energia totale

$$E_{\text{tot}} = \varepsilon_0^0 + \varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 + J_{01} + J_{02} + J_{12}$$

Rimuovendo l'elettrone nel livello  $\varepsilon_2$  si ha

$$E_{\text{tot}}^+ = \varepsilon_0^0 + \varepsilon_1^0 + J_{01} \implies E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^+ = \varepsilon_2^0 + J_{02} + J_{12} = \varepsilon_2$$

Tramite questa definizione dell'energia totale, si include nel valore di  $\varepsilon_i$  il fatto che se si rimuove l'elettrone corrispondente, allora l'atomo perde i valori degli integrali diretti associati.

**Da Hartree ad Hartree-Fock.** Nel metodo di Hartree, la trattazione dei gradi di libertà di spin è semplificata. Nonostante si imponga la validità del principio di esclusione di Pauli, si considera solo la parte spaziale della funzione d'onda che è il prodotto delle funzioni d'onda di singola particella

$$\psi^{\text{tot}} = \prod_{i=1}^Z \varphi_i$$

La stima dei livelli energetici della teoria di Hartree può essere ricavata con il metodo variazionale imponendo la struttura sopra di  $\psi^{\text{tot}}$ .

Nel metodo di Hartree-Fock, si impone che la funzione d'onda sia anti-simmetrica: il riempimento dei livelli si effettua assegnando esplicitamente lo spin. I livelli energetici di Hartree-Fock si ottengono in modo variazionale partendo dalla funzione d'onda espressa in termini di determinante di Slater.

La procedura auto-consistente è analoga anche se complicata dalla presenza dei termini di scambio  $K$  oltre a quelli diretti  $J$ , permettendo anche di giustificare la prima regola di Hund. Rimane il fatto che la teoria di Hartree-Fock non è esatta: essa forza una descrizione a particella singola e si impone un potenziale centrale. Esistono tecniche migliori come quelle che utilizzano la teoria del funzionale densità, ma vanno oltre gli scopi del corso. Indipendentemente dalla scelta particolare del potenziale centrale, si può discutere il riempimento progressivo degli orbitali atomici all'aumentare di  $Z$ .

## 4.2 Riempimento degli orbitali

In approssimazione di potenziale centrale, i livelli energetici di singola particella sono del tipo  $\varepsilon = \varepsilon_{nlm}$  e l'energia totale degli  $Z$  elettroni nello stato fondamentale è ottenuta riempiendo progressivamente i livelli di singola particella partendo dal più basso e tenendo conto del principio di esclusione di Pauli.

Si vede un aspetto importante: l'approssimazione di potenziale centrale prevede che i livelli energetici dipendano solo dai numeri quantici  $\{n_i, l_i\}$ . I simboli di termine sopra corrispondono a stati con la stessa energia. Sperimentalmente, si trova che l'energia di uno stato atomico dipende anche dai valori di  $L$  ed  $s$ : ai simboli di termine sopra devono avere energie diverse. La dipendenza da questi due numeri quantici è causata dalla correzione non sferica, cioè dal fatto che il potenziale centrale è solo un'approssimazione. Trascurando l'interazione spin-orbita, l'hamiltoniana esatta del sistema è

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} = \hat{K} + \hat{V}_{e-e}, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

che, in approssimazione di potenziale centrale diventa

$$\hat{H}_c = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_i V(r_i)$$

Si può scrivere

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}', \quad \hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} - \sum_i V(r_i)$$

il secondo addendo è la correzione non sferica. Utilizzando la teoria perturbativa per stimare la correzione ai livelli previsti dall'approssimazione di potenziale centrale, risulta evidente che convenga considerare la base comune di  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$  (una volta fissata la configurazione  $\{n_i, l_i\}$  e quindi fissata l'energia dello stato imperturbato). Infatti, come visto in precedenza, l'hamiltoniana  $\hat{H}'$  non commuta con i momenti angolari orbitali dei singoli elettroni: bisogna utilizzare la teoria delle perturbazioni degeneri senza semplificazioni, cioè bisogna considerare una matrice  $15 \times 15$  del tipo

$$\langle \{n_i l_i s_i m_i m_{s_i}\} | \hat{H}' | \{n'_i l'_i s'_i m'_i m'_{s_i}\} \rangle$$

per poi diagonalizzarla. Tuttavia, l'hamiltoniana  $\hat{H}'$  commuta con  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$ . Anche se lo spin non causa problemi di commutazione con  $\hat{H}'$ , conviene passare alla base comune di  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$  totali. Dopo di questo, sfruttando le combinazioni lineari con i coefficienti di Glebsch-Gordan, le correzioni perturbative all'approssimazione di potenziale centrale sono del tipo:

$$\langle \{n_i, l_i, s_i\} L m_L s m_s | \hat{H}' | \{n_i, l_i, s_i\} L m_L s m_s \rangle = E_{Ls}$$

Non esistono direzioni privilegiate:  $m_L$  ed  $m_s$  sono indici di degenerazione. Non si calcolano le correzioni date dalla formula sopra, ma ci si accontenta di aver capito l'origine della dipendenza dell'energia da  $L$  ed  $s$ .

**Idrogeno.** Per  $Z = 1$ , lo stato fondamentale è dato dalla configurazione  $1s$  e l'energia corrispondente è  $E_g^H \approx -13.6 \text{ eV}$ . Si notano alcune caratteristiche ovvie per l'atomo di idrogeno, ma interessanti per gli altri atomi. L'elettrone dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale è caratterizzato da momento angolare orbitale  $l = 0$ . Pertanto, il quadrato del momento angolare orbitale totale, calcolato su tutti gli elettroni (uno per l'idrogeno),

$$\hat{L}^2 = \left[ \sum_{i=1}^Z \hat{L}_i \right]^2$$

risulta essere nullo  $L = 0$  e quindi l'elettrone si trova in un auto-stato di  $\hat{L}^2$  corrispondente all'auto-valore  $\hbar^2 L(L+1) = 0$ . Similmente, riguardo il momento angolare totale di spin, l'elettrone si trova nell'auto-stato corrispondente a  $s = \frac{1}{2}$ . Si consideri il momento angolare somma

$$\hat{J}^2 = (\hat{L}^2 + \hat{S}^2)$$

Dato che  $L = 0$  e  $s = \frac{1}{2}$ , la teoria generale del momento angolare afferma che i possibili valori del numero quantico angolare  $j$ , che determinano gli autovalori di  $\hat{J}^2$ , possono assumere i valori

$$j = L + s, \dots, |L - s| = \frac{1}{2}$$

**Definizione.** Dicasi simbolo di termine relativo ad uno stato elettronico di un atomo, la seguente notazione

$$^{2s+1}L_j, \quad L = s, p, d, f, \dots$$

Nel caso dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale, il simbolo di termine è  $^2s_{\frac{1}{2}}$ .

**Elio.** Si consideri l'elio nello stato fondamentale cioè la configurazione  $1s^2$ . Lo spin totale è  $s = 0$ , così pure il momento angolare orbitale totale  $L = l_1 + l_2 = 0$ . Pertanto  $j = 0$  e il simbolo di termine è  $^1s_0$ . Si noti che, dell'elio, si è anche stimata l'energia dello stato fondamentale, ma non per gli elementi successivi.

**Litio.** Si consideri il litio  $Z = 3$ . Lo stato fondamentale ha configurazione  $1s^2 2s$ . Per calcolare i numeri quantici totali conviene sfruttare un'osservazione: ogni sotto-orbitale pieno fornisce un valore nullo di  $L$ ,  $s$  e  $j$ . Si ricorda che un valore fissato del numero quantico principale  $n$  individua un orbitale. I numeri quantici  $l$ ,  $m$  ed  $m_s$  individuano un sotto-orbitale. Ad esempio, per  $n = 1$  esiste solamente  $1s$  ( $l = 0$ ,  $m_0 = e$   $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ) che può ospitare solo due elettroni. Per  $n = 2$  esiste  $2s$  e  $2p$  che possono ospitare due e sei elettroni rispettivamente. Tornando al litio, per calcolare i numeri quantici totali  $L$ ,  $s$  e  $j$ , si considera un singolo elettrone sul livello  $2s$ . Risulta evidente che il simbolo di termine è  $^2s_{\frac{1}{2}}$  come per l'idrogeno.

**Berillio.** Per il berillio  $Z = 4$ , la configurazione elettronica esterna è  $1s^2 2s^2$  ed il simbolo di termine è uguale a quello dell'elio  $^1s_0$ .

**Boro.** Si consideri il boro  $Z = 5$ , la cui configurazione è  $1s^2 2s^2 2p$ . I numeri quantici sono

$$j = 1, \quad s = \frac{1}{2}, \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

L'approssimazione di potenziale centrale non prevede la dipendenza dei livelli energetici da  $j$ . Si hanno due simboli di termine:  $^2p_{\frac{3}{2}}$  e  $^2p_{\frac{1}{2}}$ .

### Lezione 13

 gio 22 dic  
2022 15:30

**Carbonio.** Il carbonio  $Z = 6$  ha configurazione  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Si hanno diversi modi per riempire lo stato  $2p$  con i due elettroni presenti. Ad esempio, si considerino i due elettroni aventi  $m_l = -1$  e  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , cioè riempiendo uno dei tre orbitali  $2p$ . I due elettroni hanno  $l = 1$  e  $s = \frac{1}{2}$ . Pertanto, i numeri quantici angolari orbitali e di spin totali sono

$$L = 0, 1, 2, \quad S = 0, 1$$

Senza considerare  $j$  si hanno i simboli di termine

$$^1D, \quad ^3D, \quad ^1P, \quad ^3P, \quad ^1S, \quad ^3S$$

In approssimazione di potenziale centrale, tutti questi simboli di termine risultano energeticamente equivalenti. Si analizzano i simboli sopra. Essi sono stati trovati tramite la teoria generale del momento angolare per due elettroni con  $l = 1$  e  $s = \frac{1}{2}$ . Tale teoria prevede i numeri quantici  $L$  ed  $S$  visti, ma non tiene conto dell'indistinguibilità delle particelle. Ovviamente, passare da una descrizione con numeri quantici di particella singolari ad una descrizione con numeri quantici totali non deve alterare il numero totale di stati. Gli stati hanno le seguenti degenerazioni  $(2L + 1)(2S + 1)$ :

Stato	$L$	$s$	Degenerazione
$^3D$	2	1	15
$^1D$	2	0	5
$^3P$	1	1	9
$^1P$	1	0	3
$^3S$	0	1	3
$^1S$	0	0	1

Si hanno 36 stati totali. Tenendo conto del principio di esclusione di Pauli e, più in generale, dell'indistinguibilità delle particelle, gli stati sono molti meno

$$\binom{6}{2} = 15$$

Il numero inferiore di stati sopra implica che alcuni simboli di termine non sono possibili. Dal punto di vista della teoria generale del momento angolare, per considerare  $L$  ed  $S$  totali si costruiscono le auto-funzioni comuni a

$$\hat{L}^2, \quad \hat{L}_z, \quad \hat{S}^2, \quad \hat{S}_z$$

tramite delle combinazioni lineari opportune una volta fissati  $l_1, l_2, s_1$  ed  $s_2$ :

$$|l_1 s_1 l_2 s_2 L m_L S m_S\rangle = \sum_{m_1+m_2=L} \sum_{m_{s_1}+m_{s_2}=m_S} c |l_1 s_1 m_1 m_{s_1} l_2 s_2 m_2 m_{s_2}\rangle$$

dove i coefficienti  $c$  sono quelli di Glebsch-Gordan

$$c = \langle l_1 s_1 m_1 m_{s_1} l_2 s_2 m_2 m_{s_2} | l_1 s_1 l_2 s_2 L m_L S m_S \rangle$$

Quando si lavora con elettroni, si ha  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$  e spesso si omette di indicare lo spin. In questo caso, vale anche  $n_1 = n_2$  e lo specifico valore è sottinteso. La scrittura più generale è

$$|\{n_i l_i s_i\} L m_L S m_S\rangle = \sum c |\{n_i l_i s_i m_{l_i} m_{s_i}\}\rangle, \quad i \in \{1, \dots, Z\}$$

Si noti che la base  $|l_1 m_1 m_{s_1} l_2 m_2 m_{s_2}\rangle$  deve essere anti-simmetrica: essa può essere intesa come determinante di Slater delle funzioni d'onda a singola particella  $|l_1 m_1 m_{s_1}\rangle$  e  $|l_2 m_2 m_{s_2}\rangle$  che sono

soluzioni del problema a potenziale centrale.

Si consideri  $L = 2$  e  $s = 1$ , cioè  $^3d$ . La base dei momenti angolari totali è

$$|l_1 s_2 l_2 s_2 L m_L S m_S\rangle = |1, 1, 2, m_L, 1, m_S\rangle = \sum_{m_1+m_2=m_L} \sum_{m_{s_1}+m_{s_2}=m_S} \dots$$

Sapendo che i possibili valori sono

$$m_L = \pm 2, \pm 1, 0, \quad m_S = \pm 1, 0, \quad m_{1,2} = \pm 1, 0, \quad m_{s_{1,2}} = \pm \frac{1}{2}$$

Se  $m_L = 2$  allora  $m_1 = m_2 = 1$ . Se  $m_S = 1$  allora  $m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}$ . I due elettroni hanno gli stessi numeri quantici: lo stato non può esistere a causa del principio di esclusione. Si dimostra che se alcuni valori di  $m_L$  ed  $m_S$  relativi a  $L$  ed  $S$  sono vietati dal principio di esclusione, allora non esiste l'intero stato  $(L, S)$  con tutti gli  $m_L$  ed  $m_S$  possibili. Il simbolo di termine  $^3d$  non esiste. Se  $L = 2$  e  $S = 0$ , allora non ci sono stati vietati:  $m_{s_1}$  e  $m_{s_2}$  sono opposti. Il simbolo di termine  $^1d$  esiste ed è legato a 5 stati distinti sui 15 totali.

Si consideri  $^3p$  con  $L = 1$  e  $S = 1$ . Si ha

$$m_L = \pm 1, 0, \quad m_S = \pm 1, 0, \quad m_{1,2} = \pm 1, 0, \quad m_{s_{1,2}} = \pm \frac{1}{2}$$

Nessun valore di  $m_L$  implica  $m_1 = m_2$ . Pertanto il simbolo  $^3p$  esiste ed è legato a 9 stati. Manca l'ultimo stato. L'unico simbolo di termine rimanente che ha un solo stato è  $^1s$ . Pertanto, per il carbonio  $Z = 6$  si hanno tre simboli di termine

$$^1d, \quad ^3p, \quad ^1s$$

Tutto questo senza considerare i valori possibili del momento angolare somma  $j$ .

Si può dimostrare la validità delle seguenti regole di Hund.

**Prima regola di Hund.** Una volta assegnata la configurazione elettronica di particella singola (ovvero i gli stati  $\{n_i, l_i\}$  occupati), l'energia più bassa corrisponde allo stato con  $s$  massimo. Questa regola è la generalizzazione di quanto visto per l'atomo di elio e riflette la minore repulsione coulombiana tra gli elettroni con spin parallelo. Questa regola individua  $^3p$  come simbolo di termine dello stato fondamentale dell'atomo di carbonio.

**Seconda regola di Hund.** Soddisfatta la prima regola, l'energia più bassa corrisponde allo stato con momento angolare orbitale totale  $L$  massimo. Infatti, in tal caso la repulsione coulombiana è minima. Capire la regola in termini qualitativi è difficile, la si considera come regola empirica. Per gli atomi visti finora, la seconda regola non serve a stabilire lo stato fondamentale, ma sarà utile per elementi più pesanti.

**Terza regola di Hund.** Si consideri l'interazione spin-orbita fino ad adesso trascurata. Per un sistema idrogenoide, l'hamiltoniana di interazione spin-orbita è del tipo

$$\hat{h}_{\text{SO}} = f(r) \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}}, \quad f(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \partial_r U(r) = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} > 0$$

Il suo effetto sui livelli idrogenoidi  $\epsilon_n$  si può calcolare utilizzando la teoria perturbativa. Si passa dalla base  $|nlmm_s\rangle$  alla base  $|nljm_j\rangle$  dove  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  è il momento angolare totale. Gli operatori  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_z$  commutano con  $\hat{h}_{\text{SO}}$  a differenza di  $\hat{S}_z$  e  $\hat{L}_z$ . La correzione ai livelli energetici nella nuova



base non necessita di diagonalizzare la matrice di interazione e può essere calcolata come

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{SO}} &= \langle nljm_j | f(r) \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} | nljm_j \rangle = \frac{1}{2} \langle nljm_j | f(r) (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) | nljm_j \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \langle nl | f(r) | nl \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle nl | f(r) | nl \rangle, \quad s = \frac{1}{2}\end{aligned}$$

Il momento angolare totale è  $j = l \pm \frac{1}{2}$  in quanto  $s = \frac{1}{2}$ . Inoltre

$$f(r) > 0 \implies \langle nl | f(r) | nl \rangle \sim Z^4 \alpha^2 > 0$$

Se  $j = l + \frac{1}{2}$ , allora

$$\Delta E_{\text{SO}} = \frac{\hbar^2}{2} \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle nl | f(r) | nl \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 l \langle nl | f(r) | nl \rangle > 0$$

Se  $j = l - \frac{1}{2}$ , allora

$$\Delta E_{\text{SO}} = \frac{\hbar^2}{2} \left[ \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle nl | f(r) | nl \rangle = -\frac{1}{2} \hbar^2 (l+1) \langle nl | f(r) | nl \rangle < 0$$

Lo stato ad energia più bassa è quello che minimizza il momento angolare totale  $j$ . La correzione dovuta all'interazione spin-orbita scala come  $\alpha^2$ , esattamente come la correzione relativistica all'energia cinetica. Quest'ultima, da sola, rompe la degenerazione in  $l$ . Tuttavia, per gli atomi idrogenoidi, se essa è sommata alla correzione spin-orbita, allora la dipendenza da  $l$  scompare. L'interazione spin-orbita porta ai seguenti livelli energetici

$$E_{nj} = E_g^{\text{H}} \frac{Z^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad E_g^{\text{H}} < 0$$

Questa espressione include il termine di Darwin per  $l = 0$ , ma si trascura il Lamb shift. Per  $j = l + \frac{1}{2}$  si ha

$$\frac{n}{j + \frac{1}{2}} = \frac{n}{l + 1}$$

mentre per  $j = l - \frac{1}{2}$  si ha

$$\frac{n}{j + \frac{1}{2}} = \frac{n}{l} > \frac{n}{l + 1} > \frac{3}{4}$$

cioè per  $j$  minore, l'energia è più bassa, come visto (questo rimane vero anche con la correzione relativistica).

Tornando agli atomi a molti elettroni, si osserva sperimentalmente che l'energia degli stati atomici dipende

- dalla configurazione elettronica  $\{n_i l_i\}$  (previsione dell'approssimazione a potenziale centrale);
- dai numeri quantici totali  $L$  ed  $S$  (correzioni non sferiche);
- dal numero quantico totale  $j$  associato a  $\hat{J}^2$  e  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Alla luce di questa osservazione, dovrebbe essere chiari perché il simbolo di termine è basta sui valori di  $L$ ,  $s$  e  $j$ : essi sono i tre numeri quantici che determinano le correzioni alla approssimazione di campo centrale. Appare evidente che la dipendenza sopracitata dell'energia degli stati atomici

da  $j$  è dovuta all'interazione spin-orbita. Per un atomo a  $Z$  elettroni in approssimazione di campo centrale si ha

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \sum_{i=1}^Z f(r_i) \hat{S}_i \cdot \hat{L}_i, \quad f(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_i} \partial_{r_i} V_c(r_i), \quad V_c(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \tilde{V}(r_i)$$

dove  $\tilde{V}(r_i)$  è, ad esempio, il potenziale di Hartree. Per calcolare perturbativamente la correzione spin-orbita conviene passare dalla base

$$| \{n_i l_i s_i\} L m_L s m_s \rangle$$

utilizzata per calcolare le correzioni non sferiche, alla base

$$| \{n_i l_i s_i\} L s j m_j \rangle$$

similmente a quanto fatto per calcolare la correzione spin-orbita per un sistema idrogenoide (da  $|nlmsm_s\rangle$  a  $|nl s j m_j\rangle$ ). Sfruttando il teorema di Wigner-Eckart, si dimostra che gli elementi diagonali

$$\langle \{n_i l_i s_i\} L s j m_j | \hat{H}_{\text{SO}} | \{n_i l_i s_i\} L s j m_j \rangle$$

sono gli unici elementi non nulli (quindi non occorre diagonalizzare la perturbazione) e che

$$\langle \{n_i l_i s_i\} L s j m_j | \hat{H}_{\text{SO}} | \{n_i l_i s_i\} L s j m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - L(L+1) - s(s+1)] A(\{n_i l_i s_i\}, L, s)$$

dove  $A$  è un'opportuna costante determinata dai valori di  $L$  ed  $s$  e dalla configurazione elettronica  $\{n_i l_i s_i\}$ . L'analogia con i sistemi idrogenoidi

$$\Delta E_{\text{SO}} = \frac{\hbar^2}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle nl | f(r) | nl \rangle, \quad j = l \pm \frac{1}{2}$$

è evidente. Il numero quantico  $j$  non è limitato a due soli valori e  $A$  non è sempre positivo come  $\langle nl | f(r) | nl \rangle$ . Il risultato è empiricamente descritto dalla terza regola di Hund: fissata la configurazione elettronica  $\{n_i l_i s_i\}$ , lo spin totale  $s$  (prima regola) e il momento orbitale totale  $L$  (seconda regola), lo stato ad energia minima corrisponde al valore di  $j$  più piccolo se il sotto-orbitale più esterno è meno che semi-pieno, oppure viceversa (se il sotto-orbitale è semi-pieno, allora la prima regola costringe gli elettroni ad occupare tutti i valori di  $m_l$  per poter avere spin paralleli, dunque lo stato possiede  $L = 0$  e  $j$  può assumere un solo valore pari ad  $s$ ).

**Boro.** Si consideri l'atomo di boro  $Z = 5$ . Questo è il primo caso in cui  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  può assumere più di un valore. Il sotto-orbitale più esterno è il  $2p$  che è meno che semi-pieno. La terza regola implica che lo stato fondamentale è quello relativo a  $j = \frac{1}{2}$ . Il simbolo di termine dello stato fondamentale dell'atomo di boro è  $^2p_{\frac{1}{2}}$ .

**Carbonio.** Si consideri il carbonio  $Z = 6$ . Si sono individuati tre simboli di termine. La prima regola permette di individuare  $^3p$  come lo stato fondamentale trascurando il valore di  $j$ . I valori dei numeri quantici totali sono

$$L = 1, \quad s = 1, \quad J = 2, 1, 0$$

Dato che il sotto-orbitale è meno che semi-pieno, la terza regola afferma che l'energia è minimizzata per  $j = 0$ . Il simbolo di termine per lo stato fondamentale del carbonio è  $^3p_0$ .

**Azoto.** Si consideri l'azoto  $Z = 7$  con configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^3$ . La prima regola fissa gli spin sul livello  $2p$ . Il principio di esclusione forza l'occupazione dei tre numeri quantici magnetici  $m_l$  corrispondenti. Si ha

$$L = 0, \quad j = s = \frac{3}{2}$$

Non si può avere  $L = 1$  perché dovrebbe esistere  $m_L = 1 = m_1 + m_2 + m_3$  cioè due elettroni con  $m = 1$  (e uno con  $m = 0$ ), ma ciò è vietato dal Pauli in quanto le proiezioni dello spin  $m_s$  sono identiche. Dunque, il simbolo di termine dello stato fondamentale dell'azoto è  $^4s_{\frac{3}{2}}$ .

**Ossigeno.** Si consideri l'ossigeno  $Z = 8$  con configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^4$ . La prima regola implica la massimizzazione dello spin. Tuttavia, non si possono disporre quattro elettroni in tre valori diversi della proiezione  $m$  senza violare il principio di esclusione. Due elettroni devono necessariamente avere spin anti-parallelo e occupare la stessa proiezione  $m$ . Si hanno diverse possibilità e si devono elencare tutti i simboli di termine per poter applicare le regole di Hund così da individuare l'insieme  $L$ ,  $s$  e  $j$  corrispondente allo stato fondamentale. Ci si accontenta dell'atomo di carbonio. Per gli altri atomi non si elencano tutti i simboli di termine possibili, ma si individua direttamente quello corrispondente allo stato fondamentale. Tornando all'ossigeno, la prima regola massimizza lo spin: il momento di spin di due elettroni dev'essere anti-parallelo. La seconda regola massimizza il momento angolare orbitale  $L$ . In quanto l'orbitale è più che semi-pieno allora si massimizza  $j$ . Dunque, il simbolo di termine è  $^3P_2$ . Per gli elementi successivi basta seguire la stessa procedura. Si noti che l'ordine delle regole deve essere rispettato.

Osservando la curva dell'energia di prima ionizzazione per gli atomi con sotto-orbitale  $2p$  estremo, si nota una discesa quando si passa dall'azoto all'ossigeno per poi salire nuovamente. Diventa più facile rimuovere un elettrone nonostante il numero atomico aumenti. Si tratta di un effetto simile a quanto visto per l'elio. Nell'atomo di ossigeno sono presenti due elettroni con numeri quantici configurazionali identici. La somma dello spin di tale coppie è nulla, quindi la repulsione coulombiana è più forte.

**Osservazione.** Nella discussione sopra, si è dato per scontato che le correzioni spin-orbita siano meno importanti di quelle non-sferiche: prima si stabiliscono  $S$  e  $L$ , poi  $j$ . Questo ordine di importanza è detto accoppiamento  $L$ - $S$  o accoppiamento di Russel-Saunders. Essi si riflette nelle regole di Hund e vale per  $Z \lesssim 40$ . Dato che l'interazione spin-orbita scala come  $Z^4$ , per atomi sufficientemente pesanti essa diventi più importante delle correzioni non sferiche.

## 5 Effetto Zeeman

Si consideri un atomo a molti elettroni in un campo magnetico esterno  $\vec{B}$  statico e uniforme. Come nel caso dell'idrogeno, si distingue tra effetto Zeeman normale ed anomalo. Il primo si osserva quando il campo magnetico esterno è molto maggiore di quello interno dell'atomo e viene sovrastata l'interazione spin-orbita. Si ha l'effetto Zeeman anomalo nel limite opposto. Il caso intermedio è più difficile e non si considera. Per avere effetto Zeeman normale occorrono campi magnetici esterni molto maggiori di 1 T (il valore dipende dalla carica nucleare  $Z$ , per campi magnetici  $B \gtrsim 10$  T si prevale sul campo interno). Per avere effetto Zeeman anomalo si richiede  $B \lesssim 10^{-2}$  T.

**Effetto Zeeman normale.** Studiare l'effetto Zeeman normale è facile per tutti gli atomi. Si può trascurare l'interazione spin-orbita e considerare un termine addizionale nell'hamiltoniana

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = - \sum_{i=1}^Z \hat{\mu}_i \cdot \vec{B} = \sum_{i=1}^Z \frac{e}{2m_e} (\hat{L}_i + 2\hat{S}_i) \cdot \vec{B}$$

Orientando l'asse  $z$  parallelamente al campo si ha

$$H_Z = \sum_{i=1}^Z \frac{eB_0}{2m_e} (\hat{L}_{z,i} + 2\hat{S}_{z,i}) = \frac{eB_0}{2m_e} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z), \quad B_0 = |\vec{B}|$$

Gli operatori senza pedice  $i$  si riferiscono ai momenti angolari totali. La presenza di un campo magnetico forte permette di ignorare la terza regola di Hund e scrivere i simboli di termine senza specificare  $j$ . Questo equivale a considerare le auto-funzioni del tipo

$$|\{n_i l_i\} L m_L S m_S\rangle$$

Esse sono auto-funzioni anche dell'hamiltoniana dell'effetto Zeeman

$$\hat{H}_Z |\{n_i l_i\} L m_L S m_S\rangle = \frac{e\hbar}{2m_e} B_0 (m_L + 2m_S) |\{n_i l_i\} L m_L S m_S\rangle$$

dove si ha il magnetone di Bohr

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}$$

Il campo magnetico forte rompe almeno parzialmente la degenerazione in  $m_L$  ed  $m_S$ . Sebbene non si sappia calcolare analiticamente i livelli energetici in assenza del campo magnetico, si può calcolare la divisione dei livelli energetici dovuta al campo. Per l'ossigeno  $Z = 8$  si ha

$$m_L = \pm 1, 0, \quad 2m_S = \pm 2, 0 \implies m_L + 2m_S = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$$

Il livello nove volte degenerare si divide in sette livelli due di cui ancora degeneri (due volte,  $m_L + 2m_S = \pm 1$ ). La differenza di energia è

$$\Delta E = \mu_B B_0$$

Anche con  $B_0 \approx 10 \text{ T}$ , la separazione tra i livelli di multi-pletto è piccola.

**Effetto Zeeman anormale.** Se il campo esterno è debole, allora bisogna considerare l'interazione spin-orbita. Nel caso dell'ossigeno è fondamentale considerare il valore  $j = 2$  e, più in generale, le auto-funzioni del tipo

$$|\{n_i l_i\} L S j m_j\rangle$$

Come fatto per l'atomo di idrogeno, conviene scrivere

$$\hat{H}_Z = \frac{eB_0}{2m_e} (2\hat{S}_z + \hat{L}_z) = \frac{eB_0}{2m_e} (2\hat{S}_z + \hat{L}_z)$$

Le auto-funzioni sopra sono auto-funzioni di  $\hat{J}_z$ , ma non di  $\hat{S}_z$ . Anche rinunciando ad ottenere una soluzione esatta e applicando la teoria delle perturbazioni si ha il problema che gli stati sopra sono degeneri in  $m_j$ . Si deve costruire e diagonalizzare una matrice  $(2j+1)(2j+1)$  del tipo

$$\langle \{n_i l_i\} L S j m'_j | \hat{S}_z | \{n_i l_i\} L S j m_j \rangle$$

Come per l'idrogeno, si dimostra con il teorema di Wigner-Eckart che la correzione Zeeman ai livelli energetici è data da

$$\Delta E = \langle \{n_i l_i\} L S j m'_j | \hat{H}_Z | \{n_i l_i\} L S j m_j \rangle = g_{LjS} \mu_B B_0 m_j$$

dove si ha il fattore di Landé

$$g_{LjS} = 1 + \frac{j(j+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2j(j+1)}$$

L'espressione è identica a quanto trovato per l'idrogeno. Si ha una sola differenza: compaiono i numeri quantici angolari totali  $j$ ,  $L$  ed  $S$  invece di quelli di singola particella.

**Osservazione.** Noti  $j$ ,  $L$  ed  $S$  del simbolo di termine, si hanno tutte le informazioni necessarie per calcolare analiticamente la divisione (riportata sopra) dei livelli per  $B_0$  debole.

## Lezione 14

 lun 09 gen  
2023 15:30

**Schema  $j$ - $j$ .** Per atomi pesanti l'interazione spin-orbita diventa più importante delle correzioni non sferiche. Si tratta tale situazione tramite l'accoppiamento  $j$ - $j$ . Esso descrive bene gli atomi con  $Z \gtrsim 50$  (mentre tra i 40 ed 50 nessuno schema funziona bene). Il punto di partenza è l'approssimazione di potenziale centrale

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^Z -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_c(r_i)$$

a cui si aggiunge il termine a particella singola

$$\hat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^Z f(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i$$

Risulta evidente che  $\hat{H} + \hat{H}_{SO}$  è somma di hamiltoniane a particella singola

$$\hat{H}_c + \hat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^Z \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_c(r_i) + f(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i$$

Sebbene si ha

$$V_c(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \tilde{V}(r_i)$$

per comprendere l'effetto dell'interazione spin-orbita si suppone  $\tilde{V} = 0$ . In tal caso, si conosce l'effetto dell'interazione. Introdotto  $j$  di particella singola, si ha

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

la correzione spin-orbita diminuisce l'energia dello stato con  $j = l - \frac{1}{2}$  rispetto a quello per  $J = \frac{1}{2}$  (si noti che  $j$  riguarda le singole particelle, mentre  $J$  riguarda molti elettroni).

Si consideri l'atomo di stagno ( $Z = 50$ ). Esso ha due elettroni esterni sull'orbitale  $p$  come il carbonio. Gli elettroni sono nello stato  $5p$ . Nella base di singola particella  $\{n_i l_i\} j m_j$ , per  $l = 1$  si ha  $2j = 3, 1$ , dove il secondo è il livello più basso. Per  $j = \frac{1}{2}$  si ha  $m_j = \pm \frac{1}{2}$  e i due elettroni occupano gli stati ed energia inferiore (non si devono più disegnare delle frecce perché non si utilizzano più i numeri  $m_s$ ). La configurazione corrispondente risulta essere  $p_{\frac{1}{2}}^2$ . Si noti che non si ha degenerazione.

Si consideri il tellurio che presenta due elettroni in più dello stagno  $5p^4$ . Si hanno due elettroni in  $j = \frac{1}{2}$  e altri due in  $j = \frac{3}{2}$ . Si ha un numero pari a

$$\binom{4}{2} = 6$$

di modi di disporre due elettroni in quattro orbitali pari a  $j = \frac{3}{2}$ . Il principio di Pauli impedisce di collocare due elettroni con lo stesso  $m_j$ . La configurazione elettronica è del tipo  $(P_{\frac{1}{2}}^2, P_{\frac{3}{2}}^2)_J$  e si hanno sei modi equivalenti. Si possono introdurre le correzioni non sferiche che sono meno importanti dell'interazione spin-orbita, ma non del tutto trascurabili. Si possono calcolare le correzioni perturbative senza diagonalizzare una matrice  $6 \times 6$  che va diagonalizzata prima di costruire le auto-funzioni comuni a  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_z$  totali. Si dice accoppiamento  $j$ - $j$  perché si costruisce il momento angolare  $\hat{J}$  totale a partire dai momenti angolari  $\hat{j}_i$  di singola particella; nell'accoppiamento  $L$ - $S$  lo si costruisce a partire da  $\hat{L}$  e  $\hat{S}$  totali.

Si consideri nuovamente il tellurio. Si devono disporre due elettroni con in orbitali con

$$j_1 = j_2 = \frac{3}{2} \implies J = 3, 2, 1, 0$$

Non tutte le somme del momento angolare sono accettabili:  $J = 3$  implica l'esistenza di  $M_J = 3$  che non è permesso dal principio di esclusione (infatti corrisponde a due elettroni con  $m_j = \frac{3}{2}$ , a parità degli altri numeri quantici). Se  $J = 2$ , allora  $M_J = \pm 2, \pm 1, 0$  cioè valori che si possono ottenere disponendo due elettroni su stati con  $m_j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$  rispettando il principio di esclusione. Gli stati di partenza sono 6: di questi se ne assegnano 5 a  $J = 2$  e il rimanente a  $J = 0$ . Si hanno due valori diversi di  $J$ , ma quello che garantisce l'energia minore è dato (e si può dimostrare) dalla terza regola di Hund. Dato che l'orbitale è più che semi-pieno ( $p^4$ ), l'energia dello stato fondamentale corrisponde a  $J = 2$ . Il simbolo di termine completo è

$$\left(P_{\frac{1}{2}}^2, P_{\frac{3}{2}}^2\right)_2$$

Nel caso dello stagno (2 elettroni su  $5p$ ), il momento angolare  $J$  può assumere solo il valore 0 per cui il simbolo di termine è  $(P_{\frac{1}{2}}^2)_2$ .

Si è dedicato più tempo all'accoppiamento  $L-S$  rispetto a quello  $j-j$  per un motivo. Se si vuole studiare solamente lo stato fondamentale, allora si dimostra esistere una corrispondenza biunivoca tra il simbolo di termine  $LS$  e quello  $jj$ . Risulta essere una convenzione comune assegnare anche agli atomi pesanti il simbolo di termine  $LS$ . Ad esempio, per lo stagno si hanno due elettroni in  $5p$ , perciò bisogna disporli in modo da ottenere  $L = 1$ ,  $S = 1$ ,  $J = 0$  secondo le regole di Hund: il simbolo di termine  $^3P_0$ . Il pedice 0 è lo stesso valore di momento angolare totale  $J$  che si trova applicando la terza regola di Hund nello schema  $jj$  da  $(P_{\frac{1}{2}}^2)$  dove il valore  $\frac{1}{2}$  si ottiene subito nota la configurazione elettronica.

## Lezione 15

mar 10 gen  
2023 15:30

## Parte III

# Molecole

## 6 Approssimazione adiabatica

Nello studio degli atomi si è affrontato il problema elettronico nel sistema di riferimento del nucleo, circa corrispondente a quello del centro di massa dell'atomo. Se si considera un qualunque sistema composta da più di un atomo (e quindi da più di un nucleo) – come ad esempio una molecola, un liquido, un solido – occorre studiare il problema elettronico sia quello molecolare (che, a differenza del caso atomico, diventa non banale). Trascurando i termini legati allo spin, l'hamiltoniana di un sistema composta da  $N_n$  nuclei a  $N_{el}$  elettroni è

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}$$

dove i termini cinetici sono

$$\hat{T}_{el} = - \sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \quad \hat{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2\mu_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

mentre i termini di interazione sono

$$\hat{V}_{e-n} = - \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}, \quad \hat{V}_{e-e} = \sum_{i \neq j}^{N_{el}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{n-n} = \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

In questa scrittura, le lettere minuscole e gli indici latini per indicare gli elettroni, mentre le lettere maiuscole e gli indici greci indicano i nuclei. La soluzione all'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \Psi = \hat{H} \Psi$$

risulta essere del tipo

$$\Psi(\vec{r}_{i_1}, \dots, \vec{r}_{N_{el}}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \equiv \Psi(r, R)$$

Le auto-funzioni  $\Phi$  sono

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad \Phi = \Phi(r, R)$$

Si dimostra che le auto-funzioni  $\Phi$  possono essere separate come

$$\Phi(r, R) = \sum_i \varphi_i(R) \chi_i^{el}(r|R)$$

dove le funzioni  $\chi_i^{el}$  sono le auto-funzioni dell'hamiltoniana elettronica  $\hat{H}_{el}$  ottenuta a partire dall'hamiltoniana  $\hat{H}$  completa per nuclei fissati alla posizione  $R$ . Se i nuclei sono bloccati, allora  $T_n = 0$  e l'interazione  $\hat{V}_{e-n}$  può essere vista come un potenziale esterno che agisce sugli elettroni, mentre  $\hat{V}_{n-n}$  è una costante  $c(R)$  dipendente da  $R$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{e-n} + c(R) + \hat{V}_{e-e}, \quad \hat{H}_{el} \chi_i^{el}(r|R) = V_i(R) \chi_i^{el}(r|R)$$

dove la scrittura  $(r|R)$  indica che l'auto-funzione  $\chi_i^{el}$  è funzione delle variabili elettroniche  $r$ , ma dipende dal valore di  $R$  fissato in modo parametrico (come in statistica: funzione di  $r$  dato  $R$ ). Anche l'autovalore  $v_i$  relativo a  $\chi_i^{el}$  dipende da  $R$ . L'indice  $i$  è riassuntivo di un insieme completo di numeri quantici di tutti gli elettroni. La separazione dell'auto-funzione  $\Phi(r, R)$  è esatta. Si vede l'approssimazione adiabatica o di Born-Oppenheimer. Essa è una doppia approssimazione basata su due ipotesi.

**Prima ipotesi.** si restringe la somma  $\sum_i$  sugli stati elettronici nell'espressione di  $\Phi(r, R)$  al solo stato fondamentale elettronico. Questo equivale a pensare che gli elettroni si trovano nel proprio stato fondamentale quando sono assegnate le posizioni nucleari  $R$ . Anche se  $R$  varia, gli elettroni continuano a rimanere nello stato fondamentale sebbene, naturalmente, lo stato fondamentale cambia

$$\Phi(r, R) \approx \chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R)$$

In tale approssimazione, gli elettroni seguono adiabaticamente il moto nucleare: si può immaginare che gli elettroni riescano istantaneamente a minimizzare la propria energia in seguito ad una variazione della configurazione nucleare. Si capisce che, affinché tale approssimazione sia valida, il moto nucleare deve essere lento rispetto a quello elettronico (si può usare il termine "ionico" al posto di "nucleare").

Si inserisce l'espressione sopra delle auto-funzioni  $\Phi(r, R)$  nell'equazione agli autovalori completa

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \implies (\hat{T}_n + \hat{H}_{el}) \chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R) = E \chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R)$$

L'hamiltoniana  $\hat{H}_{el}$  non contiene derivate rispetto ad  $R$

$$\hat{H}_{el} [\chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R)] = V_0(R) \chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R)$$

Inoltre, si può applicare l'approssimazione

$$\hat{T}_n [\chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R)] = \chi_0^{el}(r|R) \hat{T}_n \varphi_0(R)$$

Pertanto

$$\chi_0^{el}(r|R) [\hat{T}_n + V_0(R)] \varphi_0(R) = E \chi_0^{el}(r|R) \varphi_0(R) \implies [\hat{T}_n + V_0(R)] \varphi_0(R) = E \varphi_0(R)$$

La funzione  $\varphi_0(R)$  che si è introdotta come coefficiente di uno sviluppo, è una auto-funzione di un'hamiltoniana nucleare

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_0(R)$$

Pertanto, l'autovalore  $V_0(R)$  è relativo allo stato fondamentale elettronico ed assume il significato di un potenziale (efficace, medio) di cui risentono i nuclei.

## Lezione 16

mer 11 gen  
2023 15:30

**Seconda ipotesi.** La seconda approssimazione su cui si basa Born-Oppenheimer è la precedente:

$$\hat{T}_n [\chi_0^{\text{el}}(r|R)\varphi_0(R)] \approx \chi_0^{\text{el}}(r|R)\hat{T}_n\varphi_0(R)$$

Il pedice 0 in  $\varphi_0(R)$  ricorda che si considerano elettrone nello stato fondamentale, non che lo siano pure i nuclei. Risolvendo

$$\hat{H}_n\varphi_0(R) = E\varphi_0(R)$$

si può trovare lo spettro di stati nucleari  $\varphi_{0,j} \rightarrow E_j$ . Il pedice 0 viene spesso omissso.

**Riassunto.** Nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, il moto nucleare viene separato da quello elettronico: prima si considerano i nuclei fissi in posizioni assegnate e si trova l'autovalore dello stato fondamentale elettronico. Poi si usa tale autovalore dipendente dalle posizioni nucleari come potenziale efficace nell'hamiltoniana nucleare. Questo risultato dipende da due approssimazioni. La prima prevede che gli elettroni siano nel proprio stato fondamentale e che seguano adiabaticamente il moto nucleare. La prima parte di questa ipotesi è giustificata in un ampio intervallo di condizioni sperimentali. Infatti, la separazione in energia tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato negli atomi è dell'ordine dell'elettronvolt, come pure l'energia di Fermi per un gas di elettroni di conduzione in un metallo: servirebbe una temperatura  $T \approx 10^4$  K per eccitare termicamente uno stato elettronico. La situazione rimane analoga per le molecole.

La seconda parte della prima ipotesi insieme alla seconda ipotesi si dimostrano giustificate grazie alla differenza tra la massa dei nuclei e la massa degli elettroni. Nel caso dell'approssimazione adiabatica, risulta intuitivo affermare che la differenza di massa introduce una differenza tra le scale temporali tipiche. Infatti

- la massa nucleare è dalle 100 alle  $10^5$  volte maggiore di quella dell'elettrone;
- i nuclei e gli elettroni sono soggetti a forze coulombiane (che dipendono dalla carica ma non dalla massa) di intensità simili.

Per queste ragioni, i nuclei si muovono più lentamente degli elettroni. Classicamente, i nuclei si spostano di poco dall'equilibrio secondo

$$M\ddot{x} = F = -kx$$

In tal modo si hanno delle oscillazioni con frequenza  $\omega_N^2 = \frac{k}{M}$ . Per gli elettroni, le forze hanno intensità confrontabile, pertanto si mantiene  $k$  simile. Dunque

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{m_e}} \Rightarrow \frac{\omega_e}{\omega_N} \sim \sqrt{\frac{M}{m_e}} \Rightarrow T_e \sim \sqrt{\frac{m_e}{M}} T_N$$

Infatti, i tempi tipici associati al moto nucleare sono dell'ordine dei picosecondi  $10^{-12}$  s mentre quelli elettroni dell'ordine dei femtosecondi  $10^{-15}$  s.

## 7 Catione idrogeno molecolare

La molecola più semplice è l'idrogeno molecolare  $\text{H}_2^+$ : esso è costituito da due nuclei identici ed un solo elettrone. Non si tratta di una molecola neutra, ma di uno ione molecolare. Coerentemente con l'approssimazione adiabatica, si assegnano le posizioni dei due nuclei  $A$  e  $B$  la cui distanza è  $\vec{R}$  orientato da  $B$  ad  $A$ . Si pone l'origine degli assi nel punto medio di  $\vec{R}$  così il nucleo  $A$  è individuato da  $\frac{1}{2}\vec{R}$ , mentre  $B$  da  $-\frac{1}{2}\vec{R}$ . L'elettrone si trova in posizione  $\vec{r}$  rispetto al centro ed



$\vec{r}_A$  e  $\vec{r}_B$  rispetto i due nuclei. [immagine]

Trascurando la struttura fine, l'hamiltoniana elettronica risulta essere

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad e > 0$$

L'ultimo termine è costante una volta che si assegna  $\vec{R}$ . In quanto compare un solo elettrone, non è presente il potenziale  $\hat{V}_{e-e}$  d'interazione: il problema è semplificato. Si ha

$$\vec{r}_A = \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}, \quad \vec{r}_B = \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}$$

Una volta assegnato  $\vec{R}$ , l'unica variabile indipendente è  $\vec{r}$ . L'equazione agli autovalori è

$$\hat{H}\Phi(r|R) = E\Phi(r|R)$$

Questa equazione è risolvibile numericamente a qualunque livello di precisione: seppure non in modo analitico, è possibile conoscere le auto-funzioni e gli autovalori in modo esatto. Per le molecole più complesse sono necessarie delle approssimazioni anche per ottenere soluzioni numeriche. Si introducono già tali approssimazioni per poterle testare rispetto alla soluzione esatta. Essere aiutano a capire la fisica della molecola.

**Metodo della linear combination of atomic orbitals (LCAO).** Per  $R \rightarrow \infty$  il sistema assume la configurazione di un atomo di idrogeno ed un protone. Nessuno dei due protoni può essere privilegiato: la funzione d'onda in qualunque molecola biatomica omonucleare deve godere di una simmetria. Si consideri una riflessione rispetto l'origine  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ . L'hamiltoniana  $\hat{H}$  non cambia. Infatti, il laplaciano è invariante per rotazioni (una riflessione è una rotazione impropria) e l'ultimo addendo non dipende da  $\vec{r}$ . Gli altri due addendi si mappano l'uno nell'altro: si scelga il riferimento cartesiano per cui l'asse  $z$  è diretto lungo  $\vec{R}$  e l'elettrone faccia parte del piano  $xy$ . La distanza dell'elettrone dai nuclei è

$$r_{A,B}^2 = x^2 + y^2 + \left(z \mp \frac{1}{2}R\right)^2$$

Per riflessione rispetto l'origine, le due distanze si scambiano

$$r_{A,B}^2 \rightarrow (-x)^2 + (-y)^2 + \left(-z \mp \frac{1}{2}R\right)^2 = x^2 + y^2 + \left(z \pm \frac{1}{2}R\right)^2 = r_{B,A}^2$$

Pertanto, l'hamiltoniana rimane invariata e l'origine del riferimento, cioè il punto medio dei nuclei, è il centro di simmetria. Si consideri l'operatore di parità

$$\hat{P}\Psi(r, R) = \Psi(-r, R)$$

Esso commuta con l'hamiltoniana

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0$$

L'operatore di parità ammette delle auto-funzioni simmetriche ed anti-simmetriche. Per evidenziare gli effetti della simmetria rispetto l'origine conviene scegliere una base comune ad  $\hat{H}$  e  $\hat{P}$ . Presa la generica auto-funzione  $\Psi_e(r)$  di  $\hat{H}$  è sufficiente considerare le combinazioni lineari del tipo

$$\Psi_e(r) \pm \Psi_e(-r)$$

opportunamente normalizzate. Come detto precedentemente, per  $R \rightarrow \infty$ , il sistema è costituito da un atomo di idrogeno ed un protone libero. Pertanto, in tale limite ci si aspettano delle auto-funzioni dello stato fondamentale del tipo

$$\Phi(r|R) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_A) \pm \Psi_{1s}(r_B)]$$

Questa form, che soddisfa la centro-simmetria, è molto sensata dato che non privilegia il nucleo  $A$  né quello  $B$ . L'elettrone forma l'atomo di idrogeno insieme ad uno dei due nuclei con equiprobabilità. Si spiegano di seguito i simboli introdotti. La funzione  $\Psi_{1s}(r_A)$  è la funzione d'onda elettronica valutata in  $\vec{r}$  pari a quella di un elettrone a distanza  $r_A$  dal nucleo  $A$ , nello stato  $1s$ , con

$$r_A = |\vec{r}_A| = \left| \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R} \right|$$

Inoltre,  $\Psi_{1s}(r_A) \sim e^{-\frac{r_A}{a_0}}$  in quanto  $\Psi_{1s}$  è calcolata con l'origine posizionata in  $A$ . Rispetto all'origine del riferimento scelto si ha

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{a_0^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right|a_0^{-1}\right)$$

Si noti che  $\Phi(r|R)$  è una funzione d'onda molecolare, costituita come combinazione lineare di orbitali atomici (linear combination of atomic orbitals) centrati su due nuclei diversi: si tratta dell'applicazione più semplice del metodo LCAO che si può estendere a molecole poliatomiche e solidi cristallini.

Si studia la combinazione lineare con il segno positivo (detta “gerade”, cioè “pari” in tedesco):

$$\Phi_g(r|R) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_A) + \Psi_{1s}(r_B)]$$

La sua norma è

$$\|\Phi_g\|^2 = \langle \Phi_g | \Phi_g \rangle = \frac{1}{2} [\langle r_A | r_A \rangle + 2 \langle r_A | r_B \rangle + \langle r_B | r_B \rangle] = \frac{1}{2} [2 + 2 \langle r_A | r_B \rangle]$$

Il secondo termine è l'integrale  $I(R)$  di sovrapposizione. Se  $R \rightarrow \infty$  la sovrapposizione delle funzioni d'onda è trascurabile: la sovrapposizione (overlap) è nulla. Pertanto, la funzione d'onda  $\Phi_g$  è normalizzata correttamente. Inoltre, le funzioni d'onda dei due nuclei sono entrambe (reali e) positive: la probabilità di trovare l'elettrone tra i due nuclei non è nulla (quando  $R$  è finito) pertanto si ha un sistema legato.

Si consideri la combinazione lineare con il segno negativo (detta “ungerade” per “dispari”):

$$\Phi_u(r, R) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_A) - \Psi_{1s}(r_B)]$$

La funzioni relative ai nuclei sono una positiva ed una negativa, pertanto in  $\vec{r} = 0$  la funzione d'onda totale è nulla: la probabilità di trovare l'elettrone tra i due nuclei è nulla, questa è una condizione che non dà legame. Come per il caso precedente, per  $R \rightarrow \infty$  la sovrapposizione è nulla e quindi  $\langle \Phi_u | \Phi_u \rangle = 1$ .

Le fondamenta su cui si basa il metodo LCAO è utilizzare le combinazioni lineari gerade e ungerade come funzioni di prova (trial functions) per stimare l'energia dello stato fondamentale utilizzando il principio variazionale. Se  $R$  non tende all'infinito, allora

$$\langle \Phi_g | \Phi_g \rangle = \frac{1}{2} [2 + 2I(R)] = 1 + I(R), \quad \langle \Phi_u | \Phi_u \rangle = 1 - I(R)$$

dove l'integrale di sovrapposizione è (calcolo nelle dispense, sapere espressione sotto per l'orale)

$$I(R) = e^{-\frac{R}{a_0}} \left[ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2} \right]$$

L'energia dello stato fondamentale delle funzioni (un)gerade è

$$E_g = \frac{\langle \Phi_g | \hat{H} | \Phi_g \rangle}{\langle \Phi_g | \Phi_g \rangle} = \frac{\langle \Phi_g | \hat{H} | \Phi_g \rangle}{1 + I(R)}, \quad E_u = \frac{\langle \Phi_u | \hat{H} | \Phi_u \rangle}{\langle \Phi_u | \Phi_u \rangle} = \frac{\langle \Phi_u | \hat{H} | \Phi_u \rangle}{1 - I(R)}$$

Si noti che si può anche ridefinire la funzione normalizzata

$$\Phi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm I(R)}} [\Psi_{1s}(r_A) \pm \Psi_{1s}(r_B)] \implies E_{g,u} = \langle \Phi_{g,u} | \hat{H} | \Phi_{g,u} \rangle$$

In ogni caso si ha

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2} \frac{1}{1 + I(R)} \left[ \langle r_A | \hat{H} | r_A \rangle + \langle r_B | \hat{H} | r_B \rangle + \langle r_A | \hat{H} | r_B \rangle + \langle r_B | \hat{H} | r_A \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{1 + I(R)} [H_{AA} + H_{BB} + H_{AB} + H_{BA}] = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + I(R)} \end{aligned}$$

Risulta semplice vedere che  $H_{AA} = H_{BB}$ . Invece, dato che  $\hat{H}$  è simmetrico per scambio di  $A$  e  $B$ , allora  $H_{AB} = H_{BA}$ . Per la funzione ungerade si ha

$$E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - I(R)}$$

Si calcolano i valori medi. Dunque

$$H_{AA} = \langle r_A | \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) | r_A \rangle$$

Siano i primi due addendi pari all'hamiltoniana  $\hat{h}_1$ . Conviene porre l'origine in  $A$  per cui si ha

$$\vec{r}_A = \vec{r}, \quad \vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}$$

Pertanto

$$H_{AA} = \langle r_A | \hat{h}_1 | r_A \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} | r_A \rangle = E_{1s} - \frac{2E_{1s}}{R} e^{-\frac{2R}{a_0}} (R + a_0)$$

Il primo addendo è pari a  $E_{1s} = E_g^H \approx -13.6 \text{ eV}$ . Inoltre vale

$$-2E_{1s}a_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

(Per l'orale serve sapere che) il secondo addendo decade esponenzialmente per  $R \rightarrow \infty$ . Si calcola l'altro termine

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle r_A | \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) | r_B \rangle \\ &= \langle r | \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) | |\vec{r} - \vec{R}| \rangle \end{aligned}$$

I primi due termini danno

$$\langle r | \hat{h}_1 | |\vec{r} - \vec{R}| \rangle = \langle \hat{h}_1 r | |\vec{r} - \vec{R}| \rangle = E_{1s} \langle r | |\vec{r} - \vec{R}| \rangle = E_{1s} I(R)$$

L'ultimo termine fornisce

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \langle r | |\vec{r} - \vec{R}| \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} I(R)$$

Come prima, (per l'orale serve sapere che) l'addendo rimanente decade esponenzialmente per  $R \rightarrow \infty$ . Pertanto

$$H_{AB} = I(R) \left[ E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] + 2E_{1s} e^{-\frac{R}{a_0}} \left[ 1 + \frac{R}{a_0} \right]$$

Unendo tutto quanto si ottengono due grafici in funzione di  $R$  [immagine]. Lo stato gerade presenta un minimo la cui energia è negativa: la molecola  $\text{H}_2^+$  è stabile (rispetto alla dissociazione in un atomo di idrogeno ed un protone) ed ha energia di dissociazione pari a  $D \approx 1.77 \text{ eV}$  e una distanza di equilibrio  $R_{\text{eq}} \approx 1.32 \text{ \AA}$ . Lo stato ungerade è anti-legante: non prevede la formazione di uno ione molecolare stabile.

I risultati ottenuti non sono esatti: si è utilizzato il metodo LCAO. I calcoli numerici esatti confermano le previsioni qualitative, ma prevedono una distanza di equilibrio inferiore ed un'energia di legame maggiore. Questo non sorprende in quanto l'approccio utilizzato presenta delle limitazioni:

- Per  $R \rightarrow 0$  ci si aspetta che l'elettrone si comporti come quello del catione elio  $\text{He}^+$  (nello stato  $1s$ ,  $Z = 2$ ). Questo non succede nella costruzione LCAO.
- Per  $R \rightarrow \infty$  il sistema assume la configurazione di un atomo di idrogeno più un protone. Un approccio più sofisticato tiene conto del fatto che la carica del protone induce un momento di dipolo elettrico ed una conseguente interazione carica-dipolo indotto ( $\sim \frac{1}{R^4}$ ) di tipo attrattivo.

**Natura di legame ed anti-legame.** Si studia la natura di legame della soluzione gerade e la natura di anti-legame della soluzione ungerade. Si riprende la motivazione accennata in precedenza. Riportando le funzioni d'onda in un grafico, si notano dei particolari comportamenti. La soluzione gerade prevede una differenza dal caso  $R \rightarrow \infty$ : c'è sovrapposizione. La densità di probabilità  $|\Psi_g|^2$  associata ha un andamento simile. Se viene moltiplicata per  $-e < 0$ , allora la densità di probabilità fornisce la distribuzione di densità di carica elettrica  $\rho_g^{\text{el}}$ . All'origine si ha

$$\rho(0) = -\frac{e}{2(1+I(R))} \left| \Psi_{1s} \left( \frac{R}{2} \right) + \Psi_{1s} \left( \frac{R}{2} \right) \right|^2 = -\frac{2e}{1+I(R)} \Psi_{1s}^2 \left( \frac{R}{2} \right)$$

Se in  $A$  è presente un atomo con mezzo elettrone, allora la densità di carica nell'origine è

$$-\frac{e}{2} \Psi_{1s}^2 \left( \frac{R}{2} \right)$$

che, sommata alla densità di carica prodotta da un atomo equivalente in  $B$ , fornisce una densità in modulo pari a

$$e \Psi_{1s}^2 \left( \frac{R}{2} \right)$$

Essa va confrontata con la densità  $\rho(0)$  ricavata sopra:

$$|\rho(0)| = \frac{2e}{1+I(R)} \Psi_{1s}^2 \left( \frac{R}{2} \right) > e \Psi_{1s}^2 \left( \frac{R}{2} \right), \quad 0 < I(R) < 1$$

cioè la densità è maggiore quando calcolata con il metodo LCAO rispetto a solamente avvicinare due atomi identici. Seppur con la stranezza di assegnare metà elettrone ad ogni atomo, risulta verificata la tipica condizione che caratterizza un legame molecolare a partire da due atomi isolati: nella molecola è presente uno spostamento di carica elettronica verso il centro dei nuclei.

D'altra parte, la soluzione ungerade presenta una densità nulla nell'origine. Le cariche positive dei nuclei non sono schermate in modo efficiente dalla carica elettronica: la repulsione aumenta l'energia dello stato ungerade e lo rende sfavorito rispetto al caso dei due atomi isolati con mezzo elettrone, a differenza del caso gerade.

**Osservazione.** A differenza degli atomi, le molecole biatomiche hanno una direzione privilegiata data dall'asse internucleare. Di conseguenza, ci si aspetta che il momento angolare orbitale totale  $\vec{L}$  non si conserva, ma si conservi la proiezione sull'asse internucleare (fatto coincidere con l'asse  $z$ ), cioè si conserva  $\hat{L}_z$ : questa è la situazione incontrata in problemi a simmetria cilindrica. Per ragioni di simmetria del sistema (e del corrispondente operatore hamiltoniano  $\hat{H}$ ), l'energia degli stati corrispondenti agli autovalori  $\pm \hbar |m|$  è la stessa. Per questi motivi, gli orbitali molecolari sono distinti in base al valore di  $\Lambda = |m|$ :

- se  $\Lambda = 0$  si hanno orbitali  $\sigma$ ,
- se  $\Lambda = 1$  si hanno orbitali  $\pi$ ,
- se  $\Lambda = 2$  si hanno orbitali  $\delta$  e così via.

Le lettere greche sono reminiscenti della nomenclatura spettroscopica  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc, sebbene la situazione sia diversa: negli atomi, i numeri quantici magnetici  $m$  sono legati ai numeri quantici angolari  $l$ , ma nelle molecole non è così perché  $l$  non più un buon numero quantico ( $\hat{L}^2$  non commuta con  $\hat{H}$ ).

Si ritorni al catione dell'idrogeno molecolare  $\text{H}_2^+$ . In quanto combinazione lineare di autofunzioni di  $\hat{L}_z$  con  $m = 0$ , risulta chiaro che sia  $\Phi_g$  che  $\Phi_u$  sono stati  $\sigma$ . Si descrive lo stato legante come  $\sigma_{g,1s}$  e quello anti-legante come  $\sigma_{u,1s}^*$ . Si fornisce la seguente rappresentazione grafica [immagine].

## Lezione 17

gio 12 gen  
2023 15:30

## 8 Idrogeno molecolare

I nuclei sono fissi a distanza  $R$  assegnata. Le posizioni (rispetto l'origine del riferimento) degli elettroni 1 e 2 sono individuate da  $\vec{r}_1$  ed  $\vec{r}_2$  rispettivamente. [immagine] Sebbene gli altri vettori che congiungono due punti dipendono dalle variabili indipendenti  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  e dal valore di  $\vec{R}$ , essi vengono introdotti per comodità. L'hamiltoniana elettronica in unità atomiche è

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

dove si ha

$$\hat{T}(j) = -\frac{1}{2}\nabla_j^2, \quad \hat{V}_{e-e} = \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (r_{A,B})_j = \left| \vec{r}_j \mp \frac{1}{2}\vec{R} \right|$$

Aggiungendo e sottraendo  $R^{-1}$  si ha

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) - \frac{1}{R} + \hat{V}_{e-e}, \quad \hat{h}(j) = \hat{T}(j) - \frac{1}{r_{Aj}} - \frac{1}{r_{Bj}} + \frac{1}{R}$$

dove  $\hat{h}(j)$  è l'hamiltoniana della molecola  $\text{H}_2^+$  per l'elettrone  $j$ . Nella trattazione del catione si è approssimata l'energia corrispondente con

$$E_g = \frac{\langle \Phi_g | \hat{h} | \Phi_g \rangle}{\langle \Phi_g | \Phi_g \rangle}, \quad \Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_A) + \Psi_{1s}(r_B)]$$

Risulta possibile calcolare esatta l'auto-funzione dello stato fondamentale di  $\text{H}_2^+$ . Quanto segue è indipendente dal fatto che la funzione  $\Phi_g$  utilizzata sia quella esatta oppure l'approssimazione vista per  $\text{H}_2^+$  (cioè l'auto-funzione dell'ultima espressione di  $\hat{H}$  sopra).

La funzione  $\Phi_g$  del catione costituisce la funzione d'onda molecolare a singolo elettrone (per la notazione, si utilizza  $\Phi$  per le funzioni d'onda molecolari e  $\Psi$  per quelle atomiche). Per l'idrogeno atomico  $\text{H}_2$  si deve costruire la funzione d'onda a due elettroni. La procedura è identica a quella usata per lo stato fondamentale dell'elio a partire dalle funzioni d'onda idrogenoidi a singolo elettrone. Per l'atomo di elio, una volta nota la funzione  $\Psi_{1s}(r)$  del sistema idrogenoide con  $Z = 2$  (cioè  $\text{He}^+$  che corrisponde a  $\text{H}_2^+$  in questo caso), si è scritta la funzione d'onda dello stato fondamentale

$$\Psi_{100,100}(1, 2) = \chi_0^0 \Psi_{100}(1, 2)$$

per poi calcolare l'energia dello stato fondamentale come

$$\langle \Psi_{100,100} | \hat{H}_{\text{He}} | \Psi_{100,100} \rangle$$

utilizzando la funzione  $\Psi_{100,100}$  come funzione di prova. Per l'idrogeno molecolare si fa la stessa cosa. Si consideri la funzione di prova

$$\Phi_g(1, 2) = \chi_0^0 \Phi_g(1) \Phi_g(2)$$

Si è detto che si indicano le funzioni d'onda molecolari con  $\Phi$ . Se la molecola ha un solo elettrone, allora la funzione  $\Phi$  ha un solo argomento (il numero degli argomenti è il numero degli elettroni). Dunque  $\Phi(2)$  significa considerare la funzione d'onda di  $\text{H}_2^+$  e chiamare 2 i gradi di libertà dell'unico elettrone presente. Utilizzando l'espressione di  $\hat{H}$  sopra come approssimazione, allora

$$\Phi(2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_{A2}) + \Psi_{1s}(r_{B2})]$$

Inoltre, si noti che  $g$  indica “gerade” e non “ground state”: risulta sottinteso studiare lo stato fondamentale. Per una funzione a due elettroni, “gerade” implica la parità. L'espressione sopra per  $\Phi_g(1, 2)$  è gerade dato che il prodotto di due gerade è ancora gerade (funzione pari per funzione pari è ancora pari, funzione dispari per funzione pari è dispari).

Si stima l'energia dello stato fondamentale dell'idrogeno come

$$E_g(\text{H}_2) = \langle \Phi_g(1, 2) | \hat{H} | \Phi_g(1, 2) \rangle, \quad \Phi_g(j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 + I(R)}} [\Psi_{1s}(r_{Aj}) + \Psi_{1s}(r_{Bj})]$$

Si considera  $\Phi_g(1, 2)$  già normalizzata. Lo spin si fattorizza e il prodotto scalare è unitario. Inoltre,  $I(R)$  è l'integrale di sovrapposizione. Alleggerendo la notazione, si pone

$$\Phi_g(1, 2) = \Phi_g(1) \Phi_g(2) \chi_0^0 \equiv |12\rangle |00\rangle$$

da cui si ha

$$\begin{aligned} E_g(\text{H}_2) &= \langle 12 | \hat{H} | 12 \rangle = \langle 12 | \left[ \hat{h}(1) + \hat{h}(2) - \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} \right] | 12 \rangle \\ &= \langle 12 | [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] | 12 \rangle - \langle 12 | \frac{1}{R} | 12 \rangle + \langle 12 | \frac{1}{r_{12}} | 12 \rangle \equiv A - B + C \end{aligned}$$

Notando

$$\langle 12 | \hat{h}(1) | 12 \rangle = \langle 1 | \hat{h}(1) | 1 \rangle \langle 2 | 2 \rangle = E_g^{\text{H}_2^+} = \langle 12 | \hat{h}(2) | 12 \rangle$$

il primo termine risulta essere

$$A = \langle 12 | [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] | 12 \rangle = 2E_g^{\text{H}_2^+}$$

Il secondo termine è

$$\langle 12 | \frac{1}{R} | 12 \rangle = \frac{1}{R}$$

Infine, il terzo termine è

$$C = \langle 12 | \frac{1}{r_{12}} | 12 \rangle = \iint \frac{|\Phi_g(1)|^2 |\Phi_g(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

Esso ha una forma analoga all'integrale diretto di Hartree trovato per l'elio, ma è più complicato perché compaiono le funzioni d'onda  $\Phi_g$  che due centri (i protoni) e, per questo, dipende da  $\vec{R}$ . Risolvendo tale integrale, si trova solo una dipendenza dell'energia da  $R$ :

$$E_g^{\text{H}_2} = E_g^{\text{H}_2^+} - \frac{1}{R} + \langle r_{12}^{-1} \rangle$$

Per studiare la stabilità della molecola occorre valutare il segno di  $\Delta E = E_g - 2E_{1s}$ , cioè la differenza di energia tra  $\text{H}_2$  e due atomi di idrogeno isolati nel proprio stato fondamentale (in unità atomiche si ha  $E_{1s} = -\frac{1}{2}$ ). Si ottiene una curva qualitativa simile a quella trovata per  $\text{H}_2$  [immagine]. Tutte le molecole biatomiche stabili condividono la stessa curva: per  $R \rightarrow 0$  domina

la repulsione tra i nuclei pertanto  $\Delta E \rightarrow \infty$ ; per  $R \rightarrow \infty$  si ha  $\Delta E \rightarrow 0$  e se la molecola è stabile deve esistere una regione in cui  $\Delta E < 0$ .

L'approccio seguito prevede che l'idrogeno molecolare sia stabile rispetto alla dissociazione in due atomi di idrogeno (infatti, per diverse applicazioni che richiedono l'idrogeno atomico, bisogna fornire energia per dissociare l'idrogeno molecolare). Inoltre, la previsione  $R_{\text{eq}} \approx 0.8 \text{ \AA}$  è in accordo con gli esperimenti  $R_{\text{exp}} \approx 0.74 \text{ \AA}$ . L'energia di dissociazione è la metà degli esperimenti ( $D_{\text{eq}} \approx 2.68 \text{ eV}$  contro  $D_{\text{exp}} \approx 4.75 \text{ eV}$ ). Questo disaccordo è aspettato: la funzione d'onda utilizzata non è esatta. Si vuole capire dove si sono fatte approssimazioni troppo forti. Per farlo si studia un metodo alternativo per stimare l'energia dello stato fondamentale dell'elio detto metodo di Heitler-London o di legame di valenza.

Nell'approccio descritto, risultano fondamentali gli orbitali molecolari (molecular orbitals, MO) di singola particella costruiti tramite delle combinazioni lineari di orbitali atomi (linear combination of atomic orbitals, LCAO). Per tale motivo si parla di metodo MO-LCAO. Un metodo alternativo utilizza due atomi di idrogeno al posto degli orbitali molecolari e segue lo stesso ragionamento nel limite  $R \rightarrow \infty$  fatto per  $\text{H}_2^+$ . Per tale molecola, il limite prevede la formazione di un atomo di idrogeno e di un protone. Nel caso dell'idrogeno molecolare  $\text{H}_2$ , il limite corrisponde a due atomi di idrogeno. Tuttavia, si aggiunge la complicazione di avere due elettroni: la funzione d'onda deve essere anti-simmetrica per scambio dei gradi di libertà degli elettroni.

**Metodo di Heitler-London.** Si consideri la funzione d'onda di due elettroni appartenenti a due atomi di idrogeno con spin in stato di singoletto:

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_{A1})\Psi_{1s}(r_{B2}) + \Psi_{1s}(r_{A2})\Psi_{1s}(r_{B1})] \chi_0^0$$

Essa è la funzione d'onda di Heitler-London. Può esistere anche una funzione d'onda con spin in stato di tripletto e parte spaziale simmetrica, ma svolgendo i calcoli si nota che è anti-legante. Dunque

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \frac{1}{2} [\langle A_1 B_2 | A_1 B_2 \rangle + 2 \langle A_1 B_2 | A_2 B_1 \rangle + \langle A_2 B_1 | A_2 B_1 \rangle] = 1 + I^2(R)$$

Come nel caso di  $\text{H}_2^+$  si utilizza la funzione  $\Phi$  che dà il risultato atteso per  $R \rightarrow \infty$  come funzione di prova ad  $R$  finito. La funzione  $\Phi$  così costruita coincide con la sola componente covalente del metodo MO (cioè sovrapposizione di funzioni d'onda riferite a nuclei diversi).

Si consideri la funzione d'onda normalizzata

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 + I^2(R)}} [|A_1 B_2\rangle + |A_2 B_1\rangle] |00\rangle$$

Si stima l'energia tramite

$$E(\text{H}_2) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

L'hamiltoniana è

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_1 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \hat{T}_2 - \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \\ &= \hat{h}(1) - \frac{1}{r_{B1}} + \hat{h}(2) - \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \end{aligned}$$

Si calcolano i vari termini. Per l'hamiltoniana  $\hat{h}(1)$  si ha

$$\langle A_1 B_2 | \hat{h}(1) | A_1 B_2 \rangle = \langle B_1 A_2 | \hat{h}(1) | B_1 A_2 \rangle = E_{1s}$$

così come

$$\langle B_1 A_2 | \hat{h}(1) | A_1 B_2 \rangle = \langle B_1 | \hat{h}(1) | A_1 \rangle \langle A_2 | B_2 \rangle = E_{1s} I^2(R)$$

Analogamente per  $\hat{h}(2)$  ed in totale si ha

$$\langle \Phi | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) | \Phi \rangle = 2E_{1s}$$

Il termine  $R^{-1}$  non agisce sulla funzione d'onda. Posti i reciproci dei raggi pari a

$$\rho = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}}$$

si ha

$$\langle \Phi | \rho | \Phi \rangle = 2 \langle A_1 B_2 | \rho | A_1 B_2 \rangle + 2 \langle A_1 B_2 | \rho | A_2 B_1 \rangle = 2(J + K)$$

dove  $J$  è un integrale di tipo diretto e  $K$  è un integrale di tipo scambio, ma più complicati di quelli dell'elio. In tutto si ha

$$E(\text{H}_2) = E_g = 2E_{1s} + \frac{1}{R} + \frac{J + K}{1 + I^2}, \quad J > 0, \quad K < 0$$

L'energia per lo stato di tripletto è

$$E(\text{H}_2) = 2E_{1s} + \frac{1}{R} + \frac{J - K}{1 - I^2}$$

Il suo grafico mostra che la funzione d'onda è anti-legante. Disegnando la curva  $E_g - 2E_{1s}$  in funzione di  $R$  per la funzione d'onda di singoletto si ottiene il tipico grafico con parametri rilevanti

$$R_{\text{eq}} \approx 0.87 \text{ \AA}, \quad D_{\text{eq}} \approx 3.14 \text{ eV}$$

L'energia di dissociazione teorica si avvicina di più al valore sperimentale rispetto all'approccio MO. Per molecole più complesse, l'approccio HL non fornisce risultati migliori del MO-LCAO il quale si può facilmente estendere a tutte le molecole biatomiche.

**Confronto tra Heitler-London e MO-LCAO. Approccio variazionale.** (Parte non chiesta all'orale).

Si consideri lo stato fondamentale nel metodo MO-LCAO, in particolare la parte spaziale della funzione d'onda:

$$\begin{aligned} |12\rangle &\equiv \Phi_g(1)\Phi_g(2) = c [\Psi_{1s}(r_{A1}) + \Psi_{1s}(r_{B1})] [\Psi_{1s}(r_{A2}) + \Psi_{1s}(r_{B2})] \\ &= c (|A_1\rangle + |B_1\rangle) (|A_2\rangle + |B_2\rangle) = c [(|A_1 A_2\rangle + |B_1 B_2\rangle) + (|A_1 B_2\rangle + |B_1 A_2\rangle)] \\ &= c [\Phi_{\text{ionica}} + \Phi_{\text{covalente}}] \end{aligned}$$

La componente ionica descrive lo spostamento della carica su di un nucleo. La componente covalente descrive la condivisione degli tra i due nuclei. Se l'unico contributo a  $\Phi_g(1, 2)$  fosse dato dalla componente ionica, allora la funzione d'onda descriverebbe con equiprobabilità solo due situazioni: due elettroni sul nucleo  $A$  ed un protone su  $B$  o viceversa. In particolare, per  $R \rightarrow \infty$  si avrebbe un anione  $\text{H}^-$  ed un protone. Tale limite non fornirebbe lo stato ad energia minima costituito da due atomi di idrogeno neutri, cosa che è prevista dalla componente covalente. L'approccio di Heitler-London considera una funzione d'onda puramente covalente e per questo porta ad una stima dell'energia di dissociazione più vicina a quella sperimentale. Tuttavia, si è lontani dal valore sperimentale: considerare solo la componente covalente è un'approssimazione eccessiva.

Si studia come si può procedere alla costruzione di una funzione d'onda con pesi ottimali delle due componenti. Nel farlo, si osserva un ruolo importante della funzione ungerade del modello MO-LCAO. Siano

$$\Phi_A(1, 2) = \Phi_g(1)\Phi_g(2), \quad \Phi_B(1, 2) = \Phi_u(1)\Phi_u(2)$$

Non si considera solamente  $\Phi_A$  come funzione di prova, ma

$$\Phi_T(1, 2) = (\Phi_A + \lambda \Phi_B) \chi_0^0$$

che presenta simmetria gerade. Ricordando che

$$\Phi_u(i) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_{Ai}) - \Psi_{1s}(r_{Bi})]$$



risulta

$$\Phi_T(1, 2) = (\Phi_A + \lambda\Phi_B)\chi_0^0 = [(1 + \lambda)\Phi_{\text{ion}} + (1 - \lambda)\Phi_{\text{cov}}]\chi_0^0$$

L'introduzione del termine  $\lambda\Phi_B$  equivale a considerare una componente ionica ed una covalente con pesi diversi. L'importanza relativa dei due termini è espressa tramite il rapporto

$$q \equiv \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}$$

che descrive il peso della componente ionica. Se  $q = 0$ , cioè  $\lambda = -1$ , allora si ha solo la componente covalente; se  $q = 1$ ,  $\lambda = 0$ , allora si hanno pesi uguali; se  $q \rightarrow \infty$ ,  $\lambda = 1$  allora si ha solamente componente ionica. Tutti i casi sono descritti da  $\lambda \in [-1, 1]$ . Fissato  $R$ , si calcola l'energia

$$E_g(\lambda) = \frac{\langle \Phi_T(\lambda) | \hat{H} | \Phi_T(\lambda) \rangle}{\langle \Phi_T(\lambda) | \Phi_T(\lambda) \rangle}$$

imponendo che sia la minima

$$\partial_\lambda E(\lambda) = 0$$

Così si trova il valore di  $\lambda$  che minimizza l'energia. Esso è pari a  $\lambda \approx -\frac{2}{3}$  cioè  $q \approx 0.2$ . Per tale valore, la curva  $E_g(R) - 2E_{1s}$  presenta un minimo, cioè l'opposto dell'energia di dissociazione, di  $-4\text{ eV}$ : ci si è avvicinati al valore sperimentale. Inoltre, il valore  $q = 0.2$  rispecchia quanto anticipato: la parte ionica pesa di meno di quella covalente. Il valore ottenuto di  $\lambda$  implica

$$\Phi(1, 2) = c \left[ \frac{1}{3}\Phi_{\text{ion}} + \frac{5}{3}\Phi_{\text{cov}} \right]$$

Per  $R \rightarrow \infty$  si trova una componente ionica non nulla che fornisce il sistema sbagliato (un anione idrogeno ed un protone). Per risolvere questo problema, si potrebbe introdurre una dipendenza del parametro  $\lambda$  dalla distanza nucleare  $R$ , ma questo complica la trattazione.

Si riassumono gli approcci visti

Metodo	$q$	$D_{\text{eq}}$
MO	1	2.69 eV
H-L	0	3.14 eV
Variazionale	0.2	4 eV

Il valore sperimentale è di  $D_{\text{eq}} \approx 4.75\text{ eV}$ . Si noti che i valori previsti per  $R_{\text{eq}}$  sono meno indicativi: essi risultano abbastanza prossimi e l'errore è inferiore al 20% del valore sperimentale  $R \approx 0.74\text{ \AA}$ .

Inoltre, il metodo variazionale (quello migliore) sottostima di non poco il legame nell'idrogeno molecolare neutro. Questo risulta aspettato in quanto la funzione d'onda non è esatta. Peraltro, non viene considerato un termine importante: i due atomi neutri interagiscono mediante un'interazione di tipo dipolo-dipolo (elettrico) indotto. Tale interazione è detta di van der Waals e scala come  $R^{-6}$ .

## Lezione 18

**Simboli di termine molecolari.** Studiando il catione  $\text{H}_2^+$ , si è introdotta la simbologia utilizzata per indicare gli orbitali molecolari a singolo elettrone, ovvero l'equivalente degli orbitali  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc. Nelle molecole biatomiche, il numero quantico rilevante è  $m = 0, \pm 1, \pm 2$  con  $\hbar m = \pm \hbar \Lambda$  dove  $\Lambda = |m|$  è l'autovalore della componente del momento angolare lungo l'asse di legame (tipicamente si sceglie il sistema di coordinate per cui tale componente è  $\hat{L}_z$ ).

Negli atomi a molti elettroni si è introdotto il simbolo di termine del tipo  $^{2s+1}A_j$  ( $A = S, P, D$ , etc) dove  $s$  è il numero quantico associato allo spin totale,  $j$  il numero quantico associato al momento angolare totale  $\hat{J}$  e  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Il valore di  $A$  è associato al momento angolare orbitale totale ( $L = 0 \implies A = S$ ,  $L = 1 \implies P$ , etc).

lun 16 gen  
2023 15:30

Per le molecole, la lettera  $A$  è data dal valore di  $\Lambda = |M_L|$  totale. Se  $\Lambda = 0$ , allora  $A = \Sigma$ ; se  $\Lambda = 1$ , allora  $A = \Pi$  e così via. Tutte le funzioni d'onda considerate per l'idrogeno molecolare sono state costruite a partire dagli stati atomici  $\Psi_{1s}$  corrispondenti a  $\Lambda = 0$  e  $A = \Sigma$ . Inoltre, anche nelle molecole si riporta in alto a sinistra il valore  $2s + 1$ . Se lo stato (come quello fondamentale dell'idrogeno  $H_2$ ) è di singoletto, allora  $2s + 1 = 1$ . Al posto del pedice  $j$  nel simbolo di termine molecolare per molecole biatomiche omonucleari, si riporta la parità della funzione d'onda. Tutte quelle analizzate sono gerade. Insomma, si sono solamente considerati degli stati molecolari con simbolo di termine  $^1\Sigma_g$  (per  $H_2^+$  si ha  $^2\Sigma_g$  infatti  $s = \frac{1}{2}$ ). Se nel metodo MO si fosse considerato lo stato formato da un elettrone in uno stato gerade e da un elettrone in uno stato ungerade, allora si sarebbe potuto costruire lo stato (correttamente anti-simmetrizzato):

$$\frac{\chi_{0,\pm 1}}{\sqrt{2}} [\Phi_g(1)\Phi_u(2) - \Phi_g(2)\Phi_u(1)]$$

A tale stato corrisponde una energia maggiore di quella calcolata. Il simbolo di termine è  $^3\Sigma_u$ . Infine, nei simboli di termine molecolari viene indicato un segno positivo o negativo in alto a destra: esso è riferito alle proprietà di riflessione di una funzione d'onda in piani contenenti l'asse di legame. In qualunque molecola biatomica (anche eteronucleare), l'hamiltoniana è invariante per riflessione rispetto ad un piano contenente l'asse  $z$ : piano  $xz$  ( $\hat{H}(y) = \hat{H}(-y)$ ) e piano  $yz$  ( $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$ ). Di conseguenza (si ha lo stessa argomentazione per la simmetria rispetto l'origine) l'operatore di riflessione in un piano contenente l'asse  $z$  commuta con  $\hat{H}$ . Scegliendo una base comune si ha

$$\Psi(x, y, z) = \pm \Psi(-x, y, z), \quad \Psi(x, y, z) = \pm \Psi(x, -y, z)$$

Tutte le auto-funzioni utilizzate sono costruire a partire da funzioni della forma

$$f \sim \exp[-(x^2 + y^2 + (z - A)^2)]$$

cioè sono del tipo  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ .

## 9 Riempimento dei livelli molecolari

Per gli atomi, si parte dai livelli a singolo elettrone per sistemi idrogenoidi le cui funzioni d'onda sono

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \varepsilon_n = E_{1s} \frac{Z^2}{n^2}$$

che sono note analiticamente. Poi si introduce l'approssimazione di potenziale centrale per trattare l'effetto dell'interazione elettrone-elettrone. In tale approssimazione (per esempio utilizzando il potenziale di Hartree) le funzioni d'onda sono sempre relative ai numeri quantici  $nlm$ , ma sono del tipo  $\Psi_{nlm}$  sopra, con  $\varepsilon = \varepsilon_{nl}$  non note analiticamente. Gli esperimenti ed i calcoli numeri mostrano che l'ordine dei livelli è dato dall'aufbauprinzip. Noto tale ordine, trovare la configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo ad  $N$  elettroni è semplice: basta riempire i livelli dal più basso utilizzando il principio di esclusione di Pauli e le regole di Hund. Alla fine si è in grado di fornire due cose. La prima è il riempimento dei livelli a singolo elettrone  $(1s)^2$ ,  $(2s)^2$ ,  $(2p)^2$ , .... La seconda è il simbolo di termine dell'intero atomo, basato sui numeri quantici di tipo totale:  $^{2s+1}A_j$  dove  $A$  è determinato dal momento angolare totale,  $2s + 1$  dallo spin totale e  $j$  è il numero quantico associato al momento angolare totale  $\hat{J}^2$ . Si noti che  $M$  (e  $M_j$ ) non compare nel simbolo di termine: è un indice di degenerazione. In una molecola biatomica,  $\hat{L}^2$  non si conserva, solo  $\hat{L}_z$  è una costante del moto. L'energia dello stato fondamentale dipende da  $M$ . L'energia non dipende dal segno, solo da  $\Lambda = |M|$ . Inoltre, non si considera l'interazione spin-orbita per la quale il simbolo di termine non ha  $j$  ma solo  $^{2s+1}A$ . Per le molecole biatomiche omonucleari si specifica la simmetria della funzione d'onda

$$^{2s+1}A_{g,u}^{\pm}$$

dove il segno positivo o negativo indica la simmetria di riflessione rispetto ad un piano che contiene l'asse internucleare, mentre gerade e ungerade indica la simmetria rispetto l'origine.

Si studia come sono fatti i livelli molecolari a singolo elettrone. Si consideri  $\text{H}_2^+$  che, per le molecole biatomiche, è come l'atomo di idrogeno per gli atomi a molti elettroni. L'hamiltoniana di  $\text{H}_2^+$  è

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

Si sono già studiati i due stati

$$\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s}(r_A) + \Psi_{1s}(r_B)], \quad \Phi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s}(r_A) - \Psi_{1s}(r_B)]$$

dove le funzioni d'onda  $\Psi_{1s}$  sono quelle dell'atomo di idrogeno. Da quanto già fatto, stimando l'energia associata tramite il principio variazionale

$$E_g = \frac{\langle \Phi_g | \hat{H} | \Phi_g \rangle}{\langle \Phi_g | \Phi_g \rangle}, \quad E_u = \frac{\langle \Phi_u | \hat{H} | \Phi_u \rangle}{\langle \Phi_u | \Phi_u \rangle}$$

si trova che la funzione  $\Phi_g$  è legante e quella  $\Phi_u$  è anti-legante. La situazione si può rappresentare come [immagine] L'asterisco indica uno stato a singolo elettrone anti-legante e si usa la lettera  $\sigma$  perché una combinazione lineare di due funzioni d'onda con  $l = m = 0$  dà una funzione d'onda con  $\Lambda = |m| = 0$ .

La molecola di  $\text{H}_2^+$  nello stato fondamentale ha un solo elettrone nello stato  $\sigma_g 1s$ . Si dimostra che la divisione del livello  $1s$  in  $\sigma_g$  e  $\sigma_u^*$  non è simmetrica: il livello  $\sigma_u^*$  è leggermente più anti-legante di quanto  $\sigma_g$  sia legante. Il simbolo di termine è  $^2\Sigma_g^+$  con  $S = \frac{1}{2}$  e  $\Lambda = 0$ . Il segno + deriva dal fatto che, orientando l'asse  $z$  lungo l'asse internucleare, si ha  $\vec{R} = (0, 0, R)$  e quindi

$$\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_{1s} \left( \left| \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R} \right| \right) + \Psi_{1s} \left( \left| \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R} \right| \right) \right], \quad \left| \vec{r} \pm \frac{1}{2}\vec{R} \right|^2 = x^2 + y^2 + \left( z \pm \frac{1}{2}R \right)^2$$

Le riflessioni sul piano che contiene  $\hat{z}$  sono del tipo  $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$ : la funzione d'onda  $\Phi_g$  rimane inalterata; anche la  $\Phi_u$  è di tipo +.

## 9.1 Molecole biatomiche omonucleari a più elettroni

Si studiano le molecole biatomiche omonucleari con più di un elettrone riempiendo progressivamente i livelli.

**Idrogeno molecolare.** L'idrogeno molecolare  $\text{H}_2$  ha configurazione elettronica  $(\sigma_g 1s)^2$  (gli elettroni devono avere  $S = 0$  quindi occupano lo stesso livello) e simbolo di termine  $^1\Sigma_g^+$ : la funzione d'onda associata è del tipo

$$\Phi_g(1)\Phi_g(2)\chi_0^0$$

cioè con parte spaziale ancora gerade. Inoltre, i legami  $\sigma_s$  non possono che dare +. La molecola presenta due elettroni in uno stato legante: la molecola è stabile e più stabile di  $\text{H}_2^+$ .

Per proseguire con il riempimento di altre molecole, bisogna coinvolgere livelli diversi da  $1s$ . Prima di fare ciò, conviene riflettere su quanto si sta operando. Non si risolve esattamente l'equazione di Schrödinger, ma si stimano le energie a partire da funzioni sensate

$$E = \frac{\langle f | \hat{H} | f \rangle}{\langle f | f \rangle}$$

Più la funzione di prova  $f$  si avvicina ad una soluzione esatta, più la stima dell'energia è corretta. Affinché la stima sia sensata, è fondamentale che la funzione di prova rispecchi alcune caratteristiche della soluzione esatta a prescindere dal fatto che si possa conoscere la soluzione

esatta. Tali caratteristiche sono determinate dalla simmetria della (hamiltoniana della) molecola. Per le molecole biatomiche omonucleari, le simmetrie fondamentali sono quella cilindrica (conservazione di  $\hat{L}_z$ ) e quella rispetto l'origine ( $g$  oppure  $u$ ). Si vogliono utilizzare delle funzioni di prova che siano auto-stati di  $\hat{L}_z$  e con la simmetria adatta.

Risulta chiaro che

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(r_A) \pm \Psi_{1s}(r_B)]$$

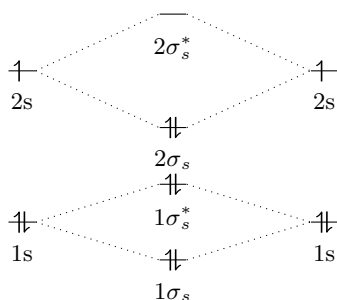
(dove  $\Lambda = 0$  in quanto  $\Phi$  è combinazione lineare di due funzioni d'onda relative a  $m = 0$   $\Phi(x, y, z) = \pm \Phi(-x, -y, z)$ ) soddisfa tali requisiti. Allo stesso modo si può considerare

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{2s}(r_A) \pm \Psi_{2s}(r_B)]$$

Come si può intuire, anche la sovrapposizione tra due stati atomici  $2s$  dà luogo ad un orbitale legante  $\sigma_g 2s$  — caratterizzato da concentrazioni di carica elettronica tra i due nuclei — e uno anti-legante  $\sigma_u^* 2s$ . Tuttavia, bisogna porre attenzione. Nonostante il  $\sigma_g 2s$  sia legante, la sua energia è più alta di quella del  $\sigma_u^* 1s$ : il fatto che un orbitale sia più favorevole alla formazione della molecola non significa che il sistema di due nuclei ed un elettroni lo trovi energeticamente più favorevole. La situazione è la seguente [immaginare]. Si noti che si presuppone che  $E_{2s} < E_{2p}$  come previsto dall'approssimazione di potenziale centrale per gli atomi a molti elettroni. In effetti, i costituenti delle molecole che si studiano di seguito son atomi a molti elettroni e non avrebbe senso continuare ad utilizzare le funzioni d'onda idrogenoidi. Successivamente, si vede come questo non complica la descrizione grazie al fatto che la dipendenza angolare delle funzioni d'onda atomiche rimane espressa dalle armoniche sferiche  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

**Elio molecolare.** Si consideri la molecola biatomica  $\text{He}_2^+$  a tre elettroni. La configurazione elettronica è  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 2s)$  con simbolo di termine  $^2\Sigma_u^+$ . Rispetto all'idrogeno molecolare  $\text{H}_2$ , ci si aspetta che essa sia meno stabile a causa dell'occupazione dello stato anti-legante. Si definisce l'ordine di legame (bond order) come la semi-differenza tra gli stati occupati leganti e gli stati occupati anti-leganti: per  $\text{H}_2^+$  si ha  $\frac{1}{2}$ , per  $\text{H}_2$  si ha 1 e per  $\text{He}_2^+$  si ha  $\frac{1}{2}$ . Se l'ordine di legame non è positivo, allora la molecola è instabile, non esiste in natura (questo non significa che non si possa naturalmente formare, ma solo che non permane in natura). Ad esempio, per  $\text{He}_2$  l'ordine di legame è nullo: tale molecola ha configurazione elettronica pari a  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$  e simbolo di termine  $^1\Sigma_g^+$ . (In realtà l'elio molecolare  $\text{He}_2$ , helium dimer, — con energia di dissociazione minore di 1 meV e distanza di equilibrio  $R_0 = 50 \text{ \AA}$  — può essere osservato a temperature  $T < 1 \text{ K}$  grazie alle forze di Van der Waals che si trascurano in questo corso).

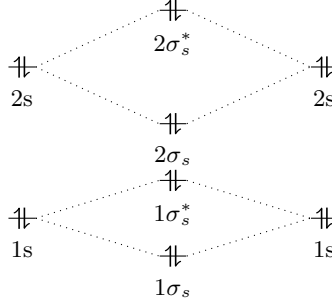
**Litio molecolare.** Il litio  $\text{Li}_2$  è stabile (non si considerano più gli ioni molecolari).



La configurazione elettronica è  $[\text{He}_2](\sigma_g 2s)^2$  con simbolo di termine  $^1\Sigma_g^+$  e ordine di legame 1.

**Osservazione.** Si noti che orbitali o sotto-orbitali pieni forniscono sempre un ordine di legame nullo. Energeticamente la configurazione  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$  non porta vantaggio rispetto a  $1s^2 1s^2$  e la rappresentazione grafica non è fedele alla situazione reale in cui gli elettroni più interni rimangono nel proprio stato atomico e non contribuiscono al legame. Gli atomi con sotto-orbitali non pieni sono quelli che danno luogo a legami molecolari.

**Berillio molecolare.** Il berillio molecolare è instabile. Esso ha configurazione  $[\text{He}_2](\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$  con simbolo di termine  $^1\Sigma_g^+$  e ordine di legame 0.



**Boro molecolare.** Per trattare il boro molecolare  $\text{B}_2$  bisogna studiare la sovrapposizione degli stati  $2p$ . Di seguito si studiano anche alcune caratteristiche degli orbitali  $\sigma$ .

## 9.2 Simmetrie degli orbitali molecolari

Le funzioni d'onda che descrivono le molecole biatomiche omonucleari sono del tipo

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{nlm}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_B)], \quad \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

dove  $\Psi$  è un orbitale atomico. In generale, la parte radiale  $R$  non è nota analiticamente e la si ricava come soluzione radiale con potenziale di Hartree.

### 9.2.1 Orbitali $s$

In questo caso

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [f(|\vec{r}_A|) \pm f(|\vec{r}_B|)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [f(r_A) \pm f(r_B)]$$

Dato che  $\vec{R}$  è orientato lungo l'asse  $z$ , allora

$$r_A^2 = x^2 + y^2 + \left(z - \frac{1}{2}R\right)^2, \quad r_B^2 = x^2 + y^2 + \left(z + \frac{1}{2}R\right)^2, \quad R = |\vec{R}|$$

Per cambio di parità  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$  si ha

$$r_A \rightarrow r_B, \quad r_B \rightarrow r_A$$

pertanto, lo stato  $s$  con segno positivo è gerade:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [f(r_A) + f(r_B)] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [f(r_B) + f(r_A)] = \Phi$$

mentre quello con segno negativo è ungerade:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [f(r_A) - f(r_B)] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [f(r_B) - f(r_A)] = -\Phi$$

**Osservazione.** La proiezione del momento angolare sull'asse  $z$  in coordinate sferiche è

$$\hat{L}_z = -i\hbar \partial_\varphi, \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}$$

Dato che  $\vec{R} \parallel \hat{z}$  allora la traslazione di  $\pm \frac{1}{2}\vec{R}$  non ha effetto:

$$\hat{L}_z \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{nlm}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_B)) \right] = \hbar m \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{nlm}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_B))$$

Gli orbitali molecolari sono auto-funzioni di  $\hat{L}_z$  relative allo stesso autovalore dell'orbitale atomico: sovrapponendo orbitali  $s$  si ha  $m = 0$  e lo stato molecolare è  $\sigma$ .

**Osservazione.** L'hamiltoniana  $\hat{H}$  di una molecola biatomica è invariante per riflessioni su piani che contengono l'asse di legame. Di conseguenza, si possono sempre scegliere auto-funzioni dell'hamiltoniana che rimangono invariate a seguito di tali riflessioni (+) oppure cambiano segno (-). Gli orbitali  $s$  sono di tipo (+) (infatti, se  $x \rightarrow -x$  o  $y \rightarrow -y$ , allora  $r_A \rightarrow r_A$  e  $r_B \rightarrow r_B$ ), pertanto sono di tipo + sia le combinazioni lineari gerade sia quelle ungerade.

Sovrapponendo stati  $s$ , gli orbitale legante ed anti-legante possono ospitare al massimo due elettroni ciascuno. Con due elettroni in  $\sigma_g$ , per il principio di esclusione di Pauli, lo spin totale deve essere nullo: la funzione d'onda a due elettroni nello schema LCAO è del tipo

$$\Phi(1, 2) = \chi_0^0 \Phi_g(1) \Phi_g(2)$$

Risulta evidente che  $\Phi(1, 2)$  è gerade. Occupando i due livelli ungerade, lo spin totale deve essere nullo e la funzione d'onda corrispondente è del tipo

$$\Phi(1, 2) = \chi_0^0 \Phi_u(1) \Phi_u(2)$$

che è ancora gerade. Inoltre, per gli elettroni in  $\sigma_g$  vale

$$\Phi_g(-x_1, y_1, z_2) \Phi_g(-x_2, y_2, z_2) = \Phi_g(x_1, y_1, z_2) \Phi_g(x_2, y_2, z_2)$$

cioè la funzione d'onda è di tipo + (vale lo stesso per gli elettroni in  $\sigma_u^*$ ). Si noti che si possono sempre scegliere gli assi  $x$  e  $y$  in modo che la riflessione su di un piano che contiene l'asse  $z$  sia del tipo  $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$ .

Tutte le molecole biatomiche il cui orbitale più esterno occupato è del tipo “stato  $\sigma$  generato da stati atomici  $s$ ” ha simbolo di termine  $^1\Sigma_g^+$ . Solo considerando ioni di molecole biatomiche con carica netta  $1+$ , allora lo stato  $\sigma_s$  ha un solo elettrone: lo spin totale è  $S = \frac{1}{2}$ , il simbolo di termine è sempre  $^2\Sigma^+$  ed esso può essere gerade ( $\text{H}_2^+$ ) o ungerade ( $\text{He}_2^+$ ).

### 9.2.2 Orbitali $p$

Si ritorna agli orbitali a singolo elettrone. Siano  $l = 1$  e  $m = 0, \pm 1$ . Se la funzione d'onda approssimata dev'essere un auto-stato di  $\hat{L}_z$  allora si devono scegliere combinazioni lineari del tipo

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{nlm}(r_A) \pm \Psi_{nlm}(r_B)]$$

dove le funzioni d'onda  $\Psi$  sono uguali. Si hanno tre possibilità, una per ogni valore di  $m$ . Ci si aspetta che la sovrapposizione di due funzioni con  $m = 0$  dia un livello energetico diverso da  $m = \pm 1$  (uguali tra loro in energia). Risulta noto che  $l$  non è un buon numero quantico e dev'essere  $m$  (in realtà  $\Lambda = |m|$ ) a distinguere i livelli. Si dimostra che è proprio così.

**Primo caso.** Si consideri  $m = 0$ :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n10}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{n10}(\vec{r}_B)]$$

Dato che

$$\Psi_{n10}(\vec{r}_A) = f(r_A) \cos \theta = \frac{f(r_A)}{r_A} z_A, \quad r_A \cos \theta = z_A = z - \frac{1}{2}R, \quad f(r_A) = \cos \theta \cdot R_{n1}(r_A)$$

allora, per cambio di parità, si ha

$$\Psi_{n10}(\vec{r}_A) \rightarrow \frac{f(r_B)}{r_B} \left( -z - \frac{1}{2}R \right) = -\Psi_{n10}(\vec{r}_B), \quad \Psi_{n10}(\vec{r}_B) \rightarrow -\Psi_{n10}(\vec{r}_A)$$

Pertanto, la combinazione lineare con segno positivo è ungerade:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n10}(\vec{r}_A) + \Psi_{n10}(\vec{r}_B)]$$

mentre quella con segno negativo è gerade:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n10}(\vec{r}_A) - \Psi_{n10}(\vec{r}_B)]$$

Questo è l'opposto di quanto accade per gli orbitali  $s$ .

Dato che si tratta di due combinazioni lineari di auto-funzioni di  $\hat{L}_z$  relativa a  $m = 0$ , allora l'orbitale molecolare è di tipo  $\sigma$ , in particolare  $\sigma_{np}$ . Svolgendo i calcoli, si può dimostrare che  $\sigma_g np$  è legante, mentre  $\sigma_u np$  è anti-legante. Per capirne la motivazione, si analizza la dipendenza angolare delle funzioni d'onda

$$Y_1^0 \sim \cos \theta$$

Essa è nulla per  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , positiva per  $0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}$  e negativa per  $\frac{\pi}{2} < \theta \leq \pi$ . Le linee di livello sono come in figura [immagine] (da cui il nome "orbitale  $p_z$ "). Si noti che il segno sulle funzioni d'onda indica il loro segno, non la simmetria per riflessione.

Nell'orbitale ungerade nella regione tra i nuclei, si somma un lobo positivo ad uno negativo: i due tendono a cancellarsi. Viceversa nel caso gerade in cui si ha una probabilità elevata di trovare l'elettrone tra i due nuclei: la configurazione gerade è legante, ma non quella ungerade.

**Simmetria per riflessione degli orbitali  $\sigma_{np}$ .** Dalle figure si può intuire che la simmetria è di tipo  $+$ , ma lo si dimostra. La trasformazione  $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$  in coordinate sferiche è del tipo  $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \theta, \pi - \varphi)$ . Dato che l'armonica sferica  $Y_1^0$  dipende solo da  $\theta$ , allora le funzioni d'onda rimangono invariate.

Gli orbitali  $\sigma_{np_z}$  possono ospitare al massimo due elettroni. Le molecole che occupano  $\sigma_{np_z}$  come orbitale più esterno devono avere  $S = 0$  e  $\Phi(1, 2) = \chi_0^0 \Phi_g(1) \Phi_g(2)$  oppure  $\Phi(1, 2) = \chi_0^0 \Phi_u(1) \Phi_u(2)$ : il simbolo di termine è sempre  $^1\Sigma_g^+$ . Si noti che vale

$$\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [p_z(r_A) - p_z(r_B)], \quad \Phi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} [p_z(r_A) + p_z(r_B)]$$

**Secondo caso.** Si consideri  $m = \pm 1$ . Vale

$$\Psi_{n1\pm 1}(r, \theta, \varphi) = \mp f(r) \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

Si noti che, fissando l'elettrone e calcolando la funzione d'onda in  $\vec{r}_{A,B} = \vec{r} \mp \frac{1}{2} \vec{R}$ , cambiano  $r$  e  $\theta$ , ma non  $\varphi$  (infatti,  $\varphi = \arctan \frac{y}{x}$  non dipende da  $z$  che viene posto lungo l'asse internucleare, cioè la direzione di  $\vec{R}$ ). [immagine] Il cambio di parità in coordinate sferiche è

$$(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$$

Come già visto,  $f(r_A) \rightarrow f(r_B)$ . Inoltre  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$  si comportano come  $\varphi$ :

$$e^{\pm i\varphi} \rightarrow e^{\pm i(\pi + \varphi)} = -e^{\pm i\varphi}$$

Così come

$$\sin(\pi - \theta) = \sin \theta \implies \sin \theta_A \leftrightarrow \sin \theta_B$$

Pertanto

$$\Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_A) \rightarrow -\Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_B), \quad \Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_B) \rightarrow -\Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_A)$$

Il comportamento per  $m = \pm 1$  è lo stesso visto per  $p_z$  (vale a dire  $m = 0$ ) cioè

$$\Phi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_A) + \Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_B)], \quad \Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_A) - \Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_B)]$$

Se le combinazioni lineari  $\Phi$  con  $m = 1$  corrispondono all'autovalore  $m = 1$  di  $\hat{L}_z$ , altrimenti a  $m = -1$ . In entrambi i casi  $\Lambda = |m| = 1$  e si tratta di orbitali  $\pi_p$ . Ne esiste uno legante ed uno anti-legante. Si dimostra che l'ungerade è legante ( $\pi_u np$  e  $\pi_g^* np$ ).

A causa della degenerazione rispetto al segno di  $m$ , gli orbitali  $\pi_u np$  e  $\pi_g^* np$  possono ospitare quattro elettroni ciascuno. Due elettroni in uno stato  $\pi_u np$  più esterno (ad esempio  $B_2$ ) formano uno stato di tripletto  $S = 1$  secondo la regola di Hund: il fatto che gli stati di tripletto portino ad una repulsione elettrone-elettrone inferiore a quella di singoletto — a causa della diversa simmetria della parte spaziale della funzione d'onda — continua ad essere vero anche passando ad atomi a più molecole. Finché si considerano due elettroni in uno stato  $\sigma$ , gli stati di tripletto sono vietati dal principio di esclusione di Pauli. In uno stato  $\pi$ , gli elettroni possono avere spin uguale perché un elettrone può riempire l'orbitale con  $m = 1$  e l'altro quello con  $m = -1$ . Si noti che  $M_{\text{tot}} = 0$  e il simbolo di termine è ancora  ${}^3\Sigma$ .

La funzione d'onda a due elettroni è del tipo

$$\Phi(1, 2) = \frac{\chi_1^{0, \pm 1}}{\sqrt{2}} [\Phi_{u,1}(1)\Phi_{u,-1}(2) - \Phi_{u,-1}(1)\Phi_{u,1}(2)]$$

con simmetria gerade. Le molecole biatomiche omonucleari con due elettroni più esterni in spin parallelo hanno simbolo di termine  ${}^3\Sigma_g$ . Si può anche stabilire la tipologia  $+$  o  $-$ . La trasformazione  $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$  in coordinate sferiche è del tipo  $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \theta, \pi - \varphi)$ . Cambia solamente  $\varphi$  che, peraltro, non dipende dalla traslazione di  $\pm \frac{1}{2}R$  lungo  $z$ . Pertanto

$$\begin{aligned} \Psi_{n11}(r) &\propto Y_1^1 \propto \sin \theta e^{i\varphi} \rightarrow e^{i\pi} \sin \theta e^{-i\varphi} \propto -Y_1^{-1} \propto \Psi_{n1-1}(r) \\ \Psi_{n1-1}(r) &\rightarrow \Psi_{n11}(r) \end{aligned}$$

Dunque

$$\Phi_{u,1} \leftrightarrow \Phi_{u,-1} \implies \Phi(1, 2) \rightarrow \frac{\chi_1^{0, \pm 1}}{\sqrt{2}} [\Phi_{u,-1}(1)\Phi_{u,1}(2) - \Phi_{u,1}(1)\Phi_{u,-1}(2)] = -\Phi(1, 2)$$

cioè la funzione d'onda è di tipo  $-$ . Le molecole biatomiche omonucleari con due elettroni più esterni in spin parallelo hanno simbolo di termine  ${}^3\Sigma_g^-$ .

## Lezione 19

Dimostrando che il simbolo di termine è  ${}^3\Sigma_g^-$  si nota che la trasformazione  $x \rightarrow -x$  implica  $\Psi_{n11} \rightarrow \Psi_{n1-1}$  (in particolare  $Y_1^1 \rightarrow Y_1^{-1}$ ) e viceversa. Questo significa che gli orbitali LCAO di singolo elettrone

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{n1\pm 1}(\vec{r}_B)]$$

non sono auto-funzioni dell'operatore riflessione rispetto all'asse di legame. Pertanto, non tutti gli orbitali molecolari costruiti tramite LCAO rispecchiano tutte le simmetrie dell'hamiltoniana. La funzione d'onda a due elettroni di tipo  $\Sigma$  possiede però la simmetria richiesta (ed è di tipo  $-$ ) anche se i singoli  $\pi$  non la possiedono.

Si riesce a dare, almeno intuitivamente, una giustificazione del fatto che lo stato  $\pi_{np}$  ungerade è legante, mentre  $\pi_{np}$  gerade è anti-legante. Compare un problema: le armoniche sferiche  $Y_1^{\pm 1}$  hanno una fase complessa  $e^{\pm i\varphi}$  per cui le rappresentazioni grafiche fatte per gli orbitali  $s$  e poi  $p - z$  non si possono più fare. Si possono considerare delle combinazioni lineari tra l'orbitale ungerade generato dalle armoniche  $Y_1^{\pm 1}$ . In quanto combinazione lineare tra stati con la stessa energia, la combinazione lineare corrisponde ancora alla stessa energia (ma non è più auto-funzione di  $\hat{L}_z$  dato che si combinano linearmente funzioni con proiezione  $m$  diversa).

Ad esempio, si consideri la componente angolare di una combinazione lineare due ungerade associate a  $m = \pm 1$ :

$$\begin{aligned} &(Y_1^1(A) + Y_1^1(B)) + (Y_1^{-1}(A) + Y_1^{-1}(B)) \\ &\propto (-\sin \theta_A e^{i\varphi} + \sin \theta_A e^{-i\varphi}) + (\sin \theta_B e^{i\varphi} + \sin \theta_B e^{-i\varphi}) \\ &\propto \sin \varphi \sin \theta_A + \sin \theta_B \sin \varphi \propto P_y(A) + P_y(B) \end{aligned}$$

mar 17 gen  
2023 15:30



dove si ha

$$P_y(\theta, \varphi) = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_1^1 + Y_1^{-1}]$$

cioè una funzione reale che si annulla se  $\theta = 0$  o  $\varphi = 0$  e corrisponde a  $p_z$  ma posizionato lungo  $y$ . La combinazione lineare

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [P_y(A) + P_y(B)]$$

risulta essere del tipo [immagine]. Si noti che essa è ungerade. Inoltre, le cariche si sommando e quindi si ha legame. La combinazione lineare con un segno negativo è gerade, ma anti-legante. Insomma, non si riesce a spiegare in modo semplice perché ad essere legante è il tipo  $\pi_{u,np}$ . Però si riesce a farlo considerando combinazioni lineari delle funzioni d'onda per  $m = \pm 1$ , corrispondenti alla stessa energia. Questo è meglio di niente. Invece che generare le combinazioni lineari  $p_y$ , si possono generare quelle  $p_x$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [Y_1^{-1} - Y_1^1]$$

energeticamente equivalenti. Si conclude di nuovo che l'ungerade è legante.

Si consideri il riempimento degli orbitali del boro molecolare  $B_2$  e di altre molecole. Sorge un problema: si è visto che la sovrapposizione degli orbitali  $p$  porta ai livelli energetici

$$\sigma_{g,2p} < \sigma_{u,2p}^*, \quad \pi_{u,2p} < \pi_{g,2p}^*$$

Si dimostra che per molecole con pochi elettroni (fino all'azoto molecolare  $N_2$  incluso) la situazione è

$$\pi_{u,2p} < \sigma_{g,2p} < \pi_{g,2p}^* < \sigma_{u,2p}^*$$

La stabilità relativa di  $\sigma_{g,2p}$  e  $\pi_{u,2p}$  può invertirsi. Per l'ossigeno ed il fluoro molecolari si ha

$$\sigma_{g,2p} < \pi_{u,2p} < \pi_{g,2p}^* < \sigma_{u,2p}^*$$

**Boro.** Adesso si analizza la configurazione elettronica di  $B_2$ . [immagine] L'ordine di legame è 1 e l'energia di legame è circa 3 eV. Si è già calcolato il simbolo di termine  $^3\Sigma_g^-$ .

**Carbonio.** Bisogna porre altri due elettroni su  $\pi_{u,2p}$ . L'ordine di legame è 2 cioè un doppio legame. L'energia di legame è circa 6 eV, il doppio di quello precedente. Il simbolo di legame è  $^1\Sigma_g^+$  (inoltre si ha  $M_L = 0$  e  $S = 0$ ).

**Azoto.** L'azoto molecolare  $N_2$  ha ordine di legame 3 cioè è un triplo legame: l'energia di legame è circa 9 eV. La configurazione elettronica è

$$[\text{Be}_2](\pi_{u,2p})^4(\sigma_{g,2p})^2$$

Il simbolo di termine è  $^1\Sigma_g^+$ .

**Ossigeno.** Per l'ossigeno, l'ordine di riempimento è diverso. Prima  $\sigma_g$  poi  $\pi_u$ . L'ordine di legame è 2 ed il simbolo di termine è  $^3\Sigma_g^-$ . Si mettono due elettroni nel legame  $\pi_{g,2p}^*$ .

Finora si sono considerate solamente molecole biatomiche e omonucleari. Se la molecola è biatomica ed eteronucleare, allora si perde la classificazione (un)gerade ed i livelli atomici dei due atomi hanno energie diverse. Inoltre, in generale non è più vero che gli orbitali si formano combinando  $1s$  con  $1s$ ,  $2s$  con  $2s$ ,  $2p_z$  con  $2p_z$ ,  $2p_{\pm 1}$  con  $2p_{\pm 1}$ , etc (se si prova a farlo, si scopre che gli orbitali atomici corrispondenti ad energie diverse danno sovrapposizione trascurabile e non portano alla formazione di orbitali molecolari leganti).

Si noti che l'assenza della simmetria presente nel caso omonucleare non porta più alla necessità di costruire combinazioni lineari del tipo

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_B)$$

per gli orbitali molecolari a singolo elettrone. Nella teoria LCAO si usano le combinazioni lineari del tipo

$$\Phi = \lambda u_a(\vec{r}_A) + \mu v_b(\vec{r}_B)$$

dove  $u_a$  è l'orbitale atomico riferito all'atomo  $A$ , mentre  $v_b$  è riferito all'atomo  $B$ ; si calcola

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E(\lambda, \mu)$$

e si cercano i valori di  $\lambda$  e  $\mu$  che minimizzano l'energia. Inserendo  $\Phi$  in  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  si nota subito che la sovrapposizione continua ad avere un ruolo fondamentale.

### 9.3 Molecole biatomiche eteronucleari

Nello studio delle molecole biatomiche omonucleari si sono descritti gli orbitali nucleari a singolo elettrone tramite combinazioni lineari del tipo

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}_A) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_B)$$

Sottintendendo che i numeri quantici nei due addendi siano gli stessi, si può scrivere  $\Phi = c[\Psi_A + \Psi_B] = c_A\Psi_A + c_B\Psi_B$  con la condizione aggiuntiva  $c_A = c_B$  suggerita dalla perfetta simmetria del caso omonucleare. Se la molecola biatomica è eteronucleare, allora si può pensare di utilizzare

$$\Phi = c_A\Psi_A + c_B\Psi_B$$

senza imporre  $c_A = c_B$  e le funzioni d'onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  non corrispondono necessariamente agli stessi numeri quantici. Anticipando un risultato, ad esempio nella molecola LiH, l'orbitale legante è dato dalla opportuna sovrapposizione tra la  $\Psi_{2s}$  del litio e la  $\Psi_{1s}$  dell'idrogeno, una centrata nella posizione nucleare  $A$  e l'altra in  $B$ . L'energia dell'orbitale molecolare a singolo elettrone si può pensare derivare da un'opportuna hamiltoniana  $\hat{h}$  di particella singola

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{h} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

Per  $\text{H}_2^+$  si è calcolata l'energia nel modo sopra con

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}, \quad \Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s}(r_A) \pm \Psi_{1s}(r_B)], \quad \Psi_{1s}(r) \sim e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Per una generica molecola biatomica bisogna pensare di sostituire ai livelli atomo idrogenoidi, le soluzioni  $\Psi$  ottenute con un approccio, ad esempio, in stile Hartree. Fatto questo, si possono costruire gli orbitali molecolari

$$\Phi = c_A\Psi_A + c_B\Psi_B$$

Se si trascurasse l'interazione elettrone-elettrone, allora l'hamiltoniana della molecola sarebbe del tipo

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad \hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Bi}}$$

dove  $Z_A$  e  $Z_B$  rappresentano la carica del nucleo  $A$  e del nucleo  $B$ , e l'energia dell'orbitale sarebbe  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ . Per considerare anche l'interazione elettrone-elettrone all'interno di  $\hat{h}$  bisogna immaginare di effettuare una seconda (la prima la si fa quando si calcolano le funzioni d'onda  $\Psi$  atomiche) approssimazione di campo medio, per esempio ancora alla Hartree. In questo corso non lo si fa, ma ci si accontenta di immaginare che sia possibile trovare una  $\hat{h}$  opportuna e che l'energia dell'orbitale molecolare sia del tipo

$$E(c_A, c_B) = \frac{\langle \Phi(c_A, c_B) | \hat{h} | \Phi(c_A, c_B) \rangle}{\langle \Phi(c_A, c_B) | \Phi(c_A, c_B) \rangle} \equiv \frac{N}{D}$$

Per trovare la combinazione lineare ottimale, si impone che  $E$  sia minima, cioè

$$\partial_{c_A} E = \partial_{c_B} E = 0$$

Nei conti successivi si suppone per semplicità che  $c_A$  e  $c_B$  siano reali come anche  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , ma i risultati sono validi in generale. Si nota

$$\partial_{c_A} E = \partial_{c_A} \frac{N}{D} = (\partial_{c_A} N) \frac{1}{D} - \frac{N}{D^2} \partial_{c_A} D$$

così come

$$\partial_{c_A} E = 0 \iff \partial_{c_A} N = \frac{N}{D} \partial_{c_A} D = E \partial_{c_A} D$$

Pertanto

$$\begin{aligned} D &= \langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \rangle = c_A^2 \langle \Psi_A | \Psi_A \rangle + c_B^2 \langle \Psi_B | \Psi_B \rangle + 2c_A c_B \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S, \quad S = S_{AB} \equiv \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle \end{aligned}$$

dove  $S$  sarebbe l'integrale di sovrapposizione. Le derivate sono

$$E \partial_{c_A} D = 2c_A E + 2c_B S E, \quad E \partial_{c_B} D = 2c_B E + 2c_A S E$$

Similmente

$$\begin{aligned} N &= \langle c_A \Psi_A + c_B \Psi_B | c_A \hat{h} \Psi_A + c_B \hat{h} \Psi_B \rangle = c_A^2 \langle \Psi_A | \hat{h} | \Psi_A \rangle + c_B^2 \langle \Psi_B | \hat{h} | \Psi_B \rangle + 2c_A c_B \langle \Psi_A | \hat{h} | \Psi_B \rangle \\ &= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \end{aligned}$$

dove  $\beta$  è l'integrale di risonanza. Le derivate sono

$$\partial_{c_A} N = 2c_A \alpha_A + 2\beta c_B, \quad \partial_{c_B} N = 2c_B \alpha_B + 2\beta c_A$$

Si ottiene un sistema lineare

$$M \vec{c} = \vec{0} \implies \begin{bmatrix} \alpha_A - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha_B - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Si hanno soluzioni non banali solamente se  $\det M = 0$ . Nel caso particolare in cui la molecola sia omonucleare e  $\Psi_A$  indichi la stessa funzione d'onda di  $\Psi_B$ , ma centrata in  $A$  o in  $B$  (uguali tra loro), allora  $\alpha_B = \alpha_A = \alpha$  da cui

$$\det M = 0 \implies (\alpha - E)^2 = (\beta - SE)^2 \implies E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Sostituendo l'energia con il segno positivo nel sistema lineare si ottiene  $c_A = c_B$ . Prendendo l'energia con il segno negativo si trova  $c_A = -c_B$ . Si hanno due soluzioni

$$E^{(+)} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \Phi = c\Psi_A + c\Psi_B$$

così come

$$E^{(-)} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}, \quad \Phi = c\Psi_A - c\Psi_B$$

Normalizzando, si ottiene

$$c = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm S}}$$

Posto  $\alpha \equiv H_{AA} < 0$ ,  $\beta \equiv H_{BB} < 0$  e  $I = S > 0$ , allora si ottiene esattamente il risultato ottenuto per le soluzioni (un)gerade per  $H_2^+$ . Si sono giustificate tali forme partendo dallo studio del comportamento per  $R \rightarrow \infty$ ; ora si ha anche una giustificazione variazionale.

Per  $H_2^+$ , si è visto che  $\alpha = H_{AA}$  è l'energia dello stato atomico ( $E_{1s}$ ) a meno di termini

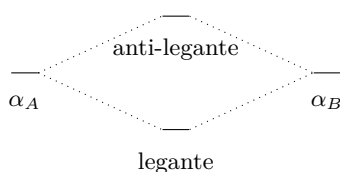
che decadono esponenzialmente per  $R \rightarrow \infty$ . Se la molecola è eteronucleare, allora  $\alpha_A \neq \alpha_B$  forniscono le energie dei due stati atomici coinvolti, sempre a meno di termini che decadono esponenzialmente per  $R \rightarrow \infty$ . Risolvendo il sistema lineare per  $\alpha_A \neq \alpha_B$  si ottiene

$$\begin{aligned} \det M = 0 &\implies (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) = (\beta - SE)^2 \\ &\implies E^2(1 - S^2) - E(\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S) + (\alpha_A\alpha_B - \beta^2) = 0 \end{aligned}$$

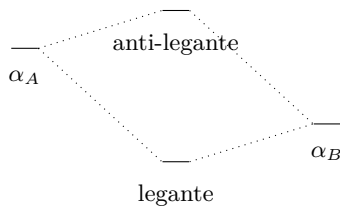
Questa è un'equazione di secondo grado che permette di trovare le due soluzioni per l'energia una volta noti  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $\beta$  ed  $S$ .

Si conosce già il caso in cui  $|\alpha_A| \approx |\alpha_B|$ . Si dimostra che nel limite opposto in cui i due livelli sono molto distanti, se  $\alpha_A > \alpha_B$  allora  $E^+ \approx \alpha_A$  e  $E^- \approx \alpha_B$  (e viceversa per  $\alpha_A < \alpha_B$ ).

La situazione è ben descritta da tre casi. Nel caso  $\alpha_A = \alpha_B$ , il legame legante ha energia minore di  $\alpha_A$  ed  $\alpha_B$ , mentre quello anti-legante ha energia maggiore:



Nel caso in cui  $\alpha_A > \alpha_B$  con una differenza moderata l'energia è distribuita come in figura:



Infine, nel caso in cui  $\alpha_A \gg \alpha_B$  con differenza estrema, l'energia è distribuita nel seguente modo:

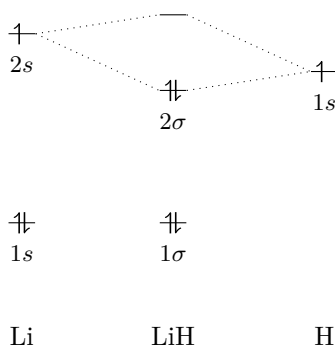


Lo stato più basso coincide con  $\alpha_B$ , quello più alto con  $\alpha_A$ : i due stati rimangono inalterati e non si forma una molecola.

Da questi casi si ricava una regola qualitativa per studiare le molecole biatomiche eteronucleari: solo orbitali atomici sufficientemente vicini in energia sono buoni candidati per formare un legame.

### 9.3.1 Esempi

**Idruro di litio.** La configurazione elettronica dell'idrogeno è  $1s^1$ , quella del litio è  $1s^2 2s^1$ . Non sono noti i livelli del litio, ma si può intuire la struttura atomica dell'idruro di litio, LiH. Ci si aspetta che il livello  $1s$  del litio sia molto più profondo di quello dell'idrogeno. Se esso si trattasse come un livello idrogenoide, allora sarebbe  $Z^2 = 9$  volte più profondo dello stato fondamentale dell'idrogeno. Di conseguenza, ci si aspetta che tale livello non contribuisca ad alcun legame molecolare. D'altra parte, ci si aspetta che il livello  $2s$  sia più vicino e più simile ad un  $2s$  dell'idrogeno (i due elettroni  $1s$  schermano il nucleo tre volte positivo). Consultando opportune tabelle, si scopre che le considerazioni sopra riportate sono qualitativamente corrette: il livello  $1s$  del litio ha un'energia di circa  $-65\text{ eV}$  mentre il  $2s$  di circa  $-5.4\text{ eV}$  (lo stato fondamentale dell'idrogeno ha energia  $-13.6\text{ eV}$ ). La teoria LCAO fornisce il seguente schema interpretativo:



L'ordine di legame è 1: si forma un singolo legame tra il litio e l'idrogeno. La configurazione elettronica è  $1\sigma^2 2\sigma^2$ . Non c'è più la classificazione tra gerade/ungerade in quanto la molecola non è omonucleare. I numeri davanti ai  $\sigma$  si riferiscono a quali legami  $\sigma$  presentano elettroni. La funzione d'onda a singolo elettrone è del tipo

$$\phi = c_A \Psi_{2s}(\text{Li}) + c_B \Psi_{1s}(\text{H})$$

con  $c_A$  e  $c_B$  coefficienti opportuni. In quanto somma di due auto-funzioni (diverse ma) corrispondenti a  $m = 0$ , l'orbitale di legame è di tipo  $\sigma$ . La funzione d'onda a due elettroni è del tipo

$$\Phi(1, 2) = \chi_0^0 \phi(1) \phi(2)$$

Il numero quantico magnetico totale è  $M = 0$  e il simbolo di termine è  $^1\Sigma$ .

**Osservazione.** L'orbitale  $1\sigma^2$  è l'orbitale  $1s$  del litio che rimane imperturbato, ma a cui si pone un nome conforme al linguaggio utilizzato per le molecole. Di fatto, nella molecola LiH, i due elettroni in tale stato rimangono localizzati sul nucleo del litio, come se l'idrogeno non ci fosse ed essi non contribuiscono al legame garantito, invece, dall'orbitale  $1s$  dell'idrogeno e del  $2s$  del litio.

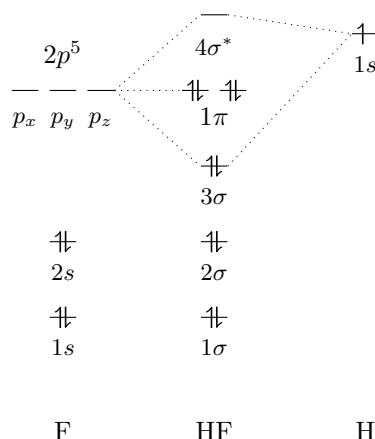
**Osservazione.** Quando si considerano molecole biatomiche eteronucleari, l'orbitale legante è sempre più vicino in energia all'orbitale atomico caratterizzato da un'energia inferiore. Ciò significa che, in quel legame, gli elettroni tendono a risiedere in media per più tempo sull'atomo a cui corrisponde l'orbitale atomico a minore energia. La distribuzione di carica non è simmetrica, la molecola mostra un certo grado di ionicità. Nel caso dell'idruro di litio, lo stato  $1s$  dell'idrogeno è più basso del  $2s$  del litio: l'idrogeno tende a caricarsi negativamente, il litio positivamente. Di conseguenza, la molecola ha un momento di dipolo elettrico non nullo.

## Lezione 20

**Acido fluoridrico.** Si consideri l'acido fluoridrico HF. La trattazione per l'acido cloridrico HCl è analoga. Il fluoro a configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Studiando i livelli energetici del fluoro, si nota che gli orbitali  $1s$  e  $2s$  del fluoro hanno energia minore dell'orbitale  $1s$  dell'idrogeno. Il livello  $2p$  ha circa 5 eV in meno del livello  $1s$  dell'idrogeno. Esso si accoppia dando luogo ad uno stato legante formando il legame molecolare in HF. I tre orbitali  $2p$  ( $m = \pm 1, 0$ ) hanno la stessa energia: in base a quanto imparato dal principio variazionale, tutti e tre dovrebbero potersi accoppiare con il livello  $1s$  dell'idrogeno. Svolgendo i calcoli, si scopre che l'accoppiamento tra il  $2p_z$  e  $1s$  dell'idrogeno è energeticamente vantaggioso (nella simbologia sopra, i valori di  $\beta$  sono più negativi). Questo non deve sorprendere: il principio variazionale fornisce delle buone stime dello stato fondamentale quando la funzione di prova è prossima alla soluzione esatta. Questa non la si conosce, ma si sa che la simmetria cilindrica delle molecole biatomiche porta alla conservazione del momento angolare  $\hat{L}_z$ . Una combinazione lineare di  $2p_z$  ( $m = 0$ ) e  $1s$  ( $m = 0$ ) porta ad un'auto-funzione di  $\hat{L}_z$  (relativa a  $m = 0$ ). Questo non avviene tra un livello  $p$  con  $m = \pm 1$  ed un livello  $s$ .

Si determina la seguente situazione

mer 18 gen  
2023 15:30



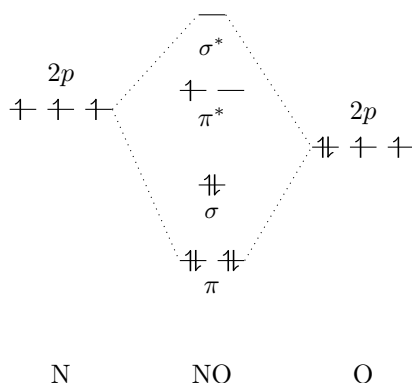
La configurazione elettronica è  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ . L'ordine di legame è 1 e il simbolo di termine è  $^1\Sigma$ . Nel diagramma vanno notate alcune cose:

- normalmente, i livelli  $p$  atomici si disegnano in ordine decrescente di  $m$ , ma dato che quello per  $m = 0$  dà luogo al legame molecolare, lo si disegna più a destra.
- Si preferisce utilizzare più  $p_z$  che ( $l = 1, m = 0$ ) e, a questo punto, si introducono anche  $p_x$  e  $p_y$  che sono combinazioni lineari di  $l = 1$  e  $m = \pm 1$ .
- Le regole di Hund prevedono che il simbolo di termine del fluoro sia di tipo  $P$  ( $L = 1$ ). Lo stato  $\sigma$  dato dalla combinazione lineare tra  $2p_z$  del fluoro e  $1s$  dell'idrogeno può ospitare un elettrone del fluoro ed uno dell'idrogeno. Quindi uno dei due elettroni del fluoro che occupano il livello  $2p_z$ , a molecola formata, deve occupare un livello  $2p$  con  $m$  diverso. Il  $2p_z$  non esiste più, così come  $1s$ . Essi sono stati sostituiti dal  $3\sigma$  e dal  $4\sigma^*$ . L'elettrone che si trovava in  $2p_z$  che non occupa il  $3\sigma^2$ , perché già pieno, potrebbe occupare il  $4\sigma^*$ , ma trova a disposizione un  $2p$  ad energia minore. Per evitare confusione nel diagramma, non si riporta l'occupazione prevista dalle regole di Hund, limitandosi a scrivere  $2p^5$ , poi si tracciano i livelli molecolari e li si riempiono dal più basso.

A differenza di quanto accade nell'idruro di litio, il livello  $1s$  è il più alto tra i due orbitali che danno legame: l'idrogeno tende ad assumere una carica parziale positiva, mentre il fluoro assume una carica parziale negativa. La molecola di  $\text{HCl}$  è analoga quella di  $\text{HF}$ : il legame è garantito dalla sovrapposizione tra  $p_z$  ed  $1s$ , così come l'idrogeno si carica positivamente.

**Monossido di azoto e monossido di carbonio.** L'orbitale più esterno dell'azoto è  $2p^3$ , mentre quell'ossigeno è  $2p^4$ . Risulta evidente che il legame è dato da opportuni accoppiamenti degli stati  $2p$ . Essendo i numeri atomici  $Z$  dei due atomi simili, in realtà anche gli  $1s$  ed i  $2s$  soddisfano il criterio di livelli energeticamente vicini. Tuttavia, essendo pieni portano ad un ordine di legame nullo. In altri termini, energeticamente, due livelli  $2s^2$  vicini sono circa equivalenti ai legami  $(\sigma)^2$  e  $(\sigma^*)^2$ ; nei fatti, gli elettroni di subshell piene tendono a rimanere circa nel loro stato atomico imperturbato senza contribuire al legame molecolare. L'osservazione (quale? questa?), già fatta studiando le molecole omonucleari, rimane valida anche per quelle eteronucleari. Peraltro, nei diagrammi eteronucleari, l'osservazione risalta in quanto si riportano i livelli atomici imperturbati anche nella zona che descrive la molecola. Nelle molecole omonucleari questo non si fa perché i livelli sono identici: ad esempio nel  $\text{Li}_2$  si avrebbe un livello  $s$  che ospita 4 elettroni, ma non si saprebbe distinguere il livello  $1\sigma$  dal  $2\sigma$ . Si preferisce mantenere il diagramma molecolare anche per i livelli interni.

Si ritorni al monossido di azoto,  $\text{NO}$ . Si è visto che per l'azoto ed il carbonio molecolari, la sovrapposizione dei livelli  $p$  porta ad un ordinamento energetico diverso rispetto all'ossigeno molecolare. La situazione è la seguente:



Gli stati  $1s$  e  $2s$  rimangono imperturbati e non contribuiscono al legame molecolare. Il simbolo di termine è  $^2\Pi$ , l'ordine di legame è 2.5 e la configurazione elettronica è  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2(\pi^*)^1$  (i primi quattro orbitali  $\sigma$  si riferiscono agli orbitali  $1s$  e  $2s$  dei due atomi).

Per il monossido di carbonio, con un elettrone in meno si ha un ordine di legame pari a 3, un simbolo di termine  $^1\Sigma$  dovuto alla configurazione elettronica  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ .

## 10 Ibridizzazione e modello di Hückel

Le molecole poliatomiche come il metano  $\text{CH}_4$ , il silano  $\text{SiH}_4$  ed il germano  $\text{GeH}_4$  sono di grande importanza per varie applicazioni industriali. Esse sono composte da un elemento del gruppo 4 — configurazione elettronica esterna  $ns^2 np^2$  — e da 4 atomi di idrogeno. Sperimentalmente, si osserva che i quattro legamenti dell'atomo centrale con gli atomi di idrogeno sono equivalenti (stessa distanza ed energia di legame). Inoltre, gli angoli tra un idrogeno e l'altro sono di  $109^\circ$ : l'atomo del quarto gruppo si trova al centro di tetraedro formato dagli atomi di idrogeno.

Si consideri la configurazione elettronica del carbonio  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il livello  $2s$  ha circa la stessa energia del livello  $1s$  dell'idrogeno. Nel caso delle molecole biatomiche, si è detto che le subshell piene (come la  $2s$  del carbonio) non sono adatte a formare un legame molecolare. Anche ammettendo che un qualche legame tra i due elettroni  $2s$  del carbonio e due atomi di idrogeno si formano, gli ulteriori due legami devono coinvolgere i livelli  $2p$  del carbonio. Ma gli elettroni  $2s$  e  $2p$  non sono equivalenti: bisogna giustificare l'equivalenza dei quattro legami con l'idrogeno. Il metodo LCAO risulta essere troppo semplice per spiegare alcune molecole complesse. Invece di considerare legami molecolari tra  $1s$  dell'idrogeno e  $2s$  del carbonio oppure tra  $1s$  dell'idrogeno e  $2p$  del carbonio, si considerano i legami tra  $1s$  dell'idrogeno e delle combinazioni lineari di  $2s$  e  $2p$  del carbonio. La situazione si può spiegare intuitivamente: al posto di considerarsi la configurazione  $2s^2 2p^2$ , si considera lo stato eccitato  $2s 2p^3$ . Risulta evidente che in questa configurazione, caratterizzata da quattro elettroni spaiati, è molto più semplice immaginare la formazione di quattro legami con altrettanti atomi di idrogeno. Per spiegare l'evidenza sperimentale bisogna assumere che la configurazione  $2s 2p^3$  sia sostituita da qualcosa del tipo  $2sp^3$  (cioè quattro livelli alla stessa energia). Si dimostra che le quattro combinazioni lineari

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} + & + & + & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & - & - & + \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |s\rangle \\ |p_z\rangle \\ |p_y\rangle \\ |p_x\rangle \end{bmatrix}$$

hanno distribuzione spaziale compatibile con gli angoli di  $109^\circ$  osservati sperimentalmente. Si può immaginare che appena gli elettroni  $2s$  e  $2p$  di un atomo di carbonio inizino a sentire la presenza degli atomi di idrogeno, essi si trasformano in quattro nuovi orbitali detti  $sp^3$ : si ha l'ibridizzazione  $sp^3$  (hybridisation, con sinonimo "ibridazione").

Il diagramma MO-LCAO della molecola di metano è [immagine]. Un diagramma come questo è difficile da trovare in letteratura dove schemi simili vengono utilizzati solo per orbitali pure e

non ibridi. La si riporta per coerenza con quanto fatto. L'importante è capire cosa succede. Il livello  $1s$  di ciascun idrogeno si sovrappone con un elettrone  $sp^3$  del carbonio dando luogo ad un legame. Si noti che nelle molecole poliatomiche non c'è più una singola direzione privilegiata. In assenza di simmetria cilindrica,  $\Lambda = |m|$  non è più un buon numero quantico: la classificazione  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  non è possibile. Ne si introduce una diversa, totalmente qualitativa. Si parla ancora di *legami*  $\sigma$ ,  $\pi$  (ma non di *orbitali*  $\sigma$  e  $\pi$ ). Il legame  $\sigma$  è dato dalla sovrapposizione frontale (la nuvola elettronica giace sull'asse internucleare); il legame  $\pi$  è dato dalla sovrapposizione laterale. Il metano ha quattro legami  $\sigma$  tutti equivalenti. Le molecole  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  e  $\text{SnH}_4$  si comportano analogamente. Esistono anche molecole con legami tra  $s$  ed  $sp^3$  che non coinvolgono tutti gli orbitali  $sp^3$ . Un esempio importante è dato dall'ammoniaca  $\text{NH}_3$ . La configurazione elettronica dell'azoto è  $1s^2 2s^2 2p^3$ . La sua ibridizzazione  $sp^3$  porta a  $1s^2$  e un orbitale  $sp^3$  pieno e altri tre con un solo elettrone. Si hanno solo tre elettroni spaiati (per il carbonio ce ne sono quattro). Infatti, in presenza dell'idrogeno, non si forma l'ammonio  $\text{NH}_4$ , ma l'ammoniaca  $\text{NH}_3$  caratterizzata da tre legami equivalenti ad angoli di  $109^\circ$ . Si ha ancora un tetraedro perché uno dei vertici è costituito un orbitale  $sp^3$  pieno: esso ospita già due elettroni e non tende a formare un legame molecolare.

Si consideri l'ossigeno con configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Ibridizzando gli  $sp^3$  si hanno solo due di essi con elettroni spaiati: l'ossigeno tende a legare con due soli atomi di idrogeno, da cui l'acqua. I due legami sono equivalenti e l'angolo  $104.5^\circ$  è sufficientemente prossimo a  $109^\circ$ : anche il modello che considera l'ibridizzazione è approssimato e non prevede l'angolo esatto.

Si vede una molecola con legami  $\sigma$  non equivalenti: l'etano  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ . I due atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^3$ . I quattro elettroni di ciascun atomo di carbonio forniscono tre legami  $\sigma$  con tre atomi di idrogeno. In totale si formano sei legami equivalenti carbonio-idrogeno di tipo  $\sigma$ . Rimane un elettrone  $sp^3$  spaiato per ogni carbonio. Esso forma un legame  $\sigma$  con l'elettrone dell'altro carbonio. Questo legame carbonio-carbonio non è equivalente ai sei legami carbonio-idrogeno.

**Etilene e acetilene.** Oltre all'etano esistono due altre molecole formate da due atomi di carbonio ed un numero pari di idrogeno: l'etilene  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (etene, in inglese ethylene e ethene) e l'acetilene  $\text{CHCH}$  (etino, in inglese acetylene e ethyne). Sperimentalmente, si nota che l'etene è planare cioè con angoli di legame di  $120^\circ$ , a differenza di quanto visto in precedenza ed interpretato sulla base dell'ibridizzazione  $sp^3$ . La presenza di questo tipo di struttura è spiegata con un secondo tipo di ibridizzazione detta  $sp^2$ . Essa avviene tra due orbitali  $p$  (ad esempio  $p_x$  e  $p_y$ ) e l'orbitale  $s$ . Lo schema di legame passa da un livello  $s$  separato da tre livelli  $p$  a stessa energia ad un livello  $p_z$  ad energia maggiore di tre livelli  $sp^2$ . Le combinazioni lineari sono

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{2} & 1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{2} & -2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |s\rangle \\ |p_x\rangle \\ |p_y\rangle \end{bmatrix}$$

Esse sono distribuite sul piano  $xy$  con angoli medesimi di  $120^\circ$ . Il singolo atomo di carbonio ibridizzato  $sp^2$  ha un elettrone spaiato sul livello  $p_z$  e tre sui livelli  $sp^2$ . La struttura planare con angoli di  $120^\circ$  è dovuta a due legami  $\sigma$  tra due elettroni di ciascun carbonio con due idrogeno e con uno stesso legame  $\sigma$  tra i due carbonio. Il legame carbonio-carbonio non è equivalente ai quattro legami con l'idrogeno. Tuttavia, in questa configurazione rimane un elettrone spaiato sull'orbitale  $2p_z$ . Si ha una sovrapposizione laterale (basi pensare a come sono disposti spazialmente gli orbitali): si ha un legame  $\pi$ . La situazione è la seguente: 4 legami  $\sigma$  di tipo C–H, 1 legame  $\sigma$  di tipo C–C e 1 legame  $\pi$  di tipo C–C.

Sia nell'etano che nell'etilene, ogni atomo di carbonio ha quattro legami. Solo nell'etilene esiste un legame  $\pi$ . Sperimentalmente si osserva che i gruppi  $\text{CH}_3$  possono ruotare uno rispetto all'altro attorno al legame  $\sigma$  carbonio-carbonio. D'altra parte, la molecola di etilene è rigida: le rotazioni sono inibite dal legame  $\pi$  per un motivo apparente. Se la sovrapposizione di carica è laterale si ha segno positivo (della funzione d'onda) con positivo e negativo con negativo. Una rotazione porta al caso opposto che ha le tipiche caratteristiche anti-leganti. Nei legami  $\sigma$  frontali si ha invarianza per rotazione lungo la direzione di sovrapposizione.



## Lezione 21

 gio 19 gen  
2023 15:30

Si consideri l'acetilene. Si tratta di una molecola lineare. Il legame di un carbonio con l'altro e di un idrogeno sulla stessa retta, da parti opposte, si spiega in termini di ibridizzazione  $sp$ . La situazione di  $2s^2 2p^2$  diventa due orbitali  $sp$  e orbitali  $p_x$  e  $p_y$ , tutti e quattro occupati da un singolo elettrone. Solamente un livello  $p$ , ad esempio  $p_z$ , si ibridizza con  $s$ . Le combinazioni lineari sono del tipo

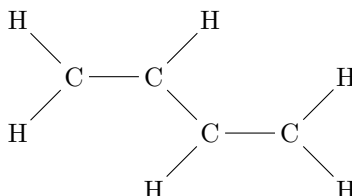
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |s\rangle \\ |p_z\rangle \end{bmatrix}$$

La sovrapposizione tra i livelli  $sp$  del carbonio e  $1s$  dell'idrogeno da una parte e  $sp$  dell'altro carbonio dall'altra porta a legami  $\sigma$ . I legami idrogeno-carbonio non sono equivalenti a quelli carbonio-carbonio. Ogni atomo di carbonio ha ancora due elettroni che possono formare due legami  $\pi$  con i due elettroni dell'altro atomo di carbonio. Tra gli atomi di carbonio si ha un legame triplo (un legame  $\sigma$  e due  $\pi$ ). A causa del doppio legame  $\pi$ , la molecola è molto rigida.

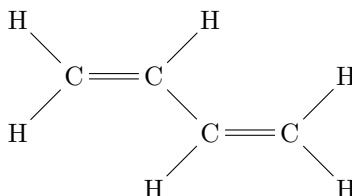
**Molecole con più atomi di carbonio.** Si considerano molecole ancora più complesse come il butadiene  $(CH_2=CH)_2$ . Sperimentalmente, esso è una molecola planare con angoli di legame di  $120^\circ$  (corrispondenti ad ibridizzazione  $sp^2$ ) con ogni carbonio legato ad almeno un altro carbonio. Questa informazione permette di comprendere che la struttura del butadiene debba essere del tipo



In questo modo si hanno due atomi con un solo legame e altri due con due legami. Si possono utilizzare sei atomi di idrogeno per portare tutti gli atomi di carbonio a tre legami:



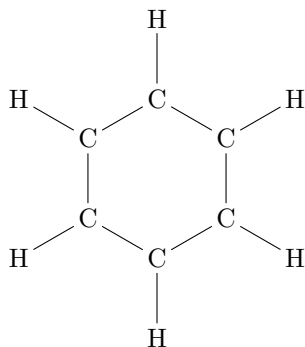
Si hanno solamente legami  $\sigma$ . Si supponga che la molecola giaccia sul piano  $xy$ : ogni carbonio ha ancora un elettrone in un orbitale  $p_z$  che può accoppiarsi ad un elettrone su di un altro atomo di carbonio a dare un legame  $\pi$ . In tutto si possono formare due legami  $\pi$ . Tenendo conto che ogni atomo di carbonio non può formare più di quattro legami<sup>1</sup>, risulta chiaro che si ha un unico modo per posizionare i doppi legami:



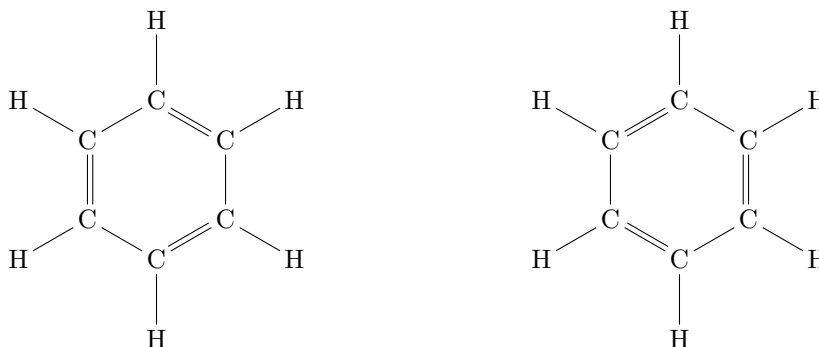
Si noti che tutti gli atomi di carbonio hanno quattro legami e gli atomi di carbonio non sono tutti equivalenti dato che due sono legati ad un solo carbonio e gli altri due a due atomi di carbonio. Esistono molecole cicliche, in cui tutti gli atomi di carbonio sono legati allo stesso numero di

<sup>1</sup>In verità può, si veda l'esametilbenzene, hexamethylbenzene, "Crystal Structure Determination of the Pentagonal-Pyramidal Hexamethylbenzene Dictation".

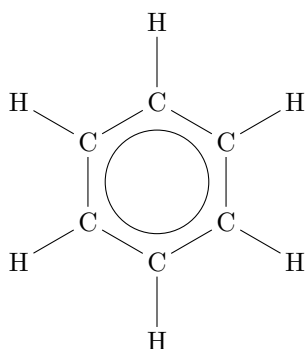
atomi di carbonio. Un esempio importante è il benzene  $C_6H_6$ . Si tratta di un'altra molecole planare formata grazie all'ibridizzazione  $sp^2$ . La struttura è la seguente



Tutti i legami sono  $\sigma$ . Se il piano in cui giace la molecola è  $xy$ , allora si ha un elettrone nell'orbitale  $p_z$  di ogni carbonio. In totale si possono formare tre doppi legami di tipo  $\pi$ . Esistono due posizionamenti equivalenti:



In chimica si parla di struttura risonante dando l'idea che il sistema oscilli tra una configurazione e l'altra. In realtà, l'idea di singolo, doppio o triplo legame è una semplificazione utile a descrivere le molecole, ma in casi come questo è fuorviante. La sovrapposizione dei 6 livelli  $p_z$  dà luogo ad una distribuzione di carica delocalizzata sull'intera molecola. Una rappresentazione migliore rispetto a quelle precedenti è la seguente



Le molecole di etilene, acetilene, butadiene e benzene hanno mostrato l'importanza dei legami formati da orbitali dello stesso tipo ( $p_z$ ) centrati su atomi diversi. Si cerca di capire la struttura dei livelli energetici relativi a tali sovrapposizioni estendendo la teoria variazionale che si è derivata per le molecole biatomiche. Invece di combinazioni lineari  $c_A\psi_A + c_B\psi_B$  si considera

$$\Psi^T = \sum_i c_i \Psi_i$$

dove  $T$  sta per “trial”. Si ipotizza che sia nota un’opportuna hamiltoniana di singola particella  $\hat{h}$  e si cerca di minimizzare l’energia

$$E(\{c_i\}) = \frac{\langle \Psi^T | \hat{h} | \Psi^T \rangle}{\langle \Psi^T | \Psi^T \rangle}$$

Come nel caso biatomico, si assume per semplicità che  $c_i \in \mathbb{R}$  e  $\Psi_i : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  sapendo che si può dimostrare la validità generale del risultato finale. Posto

$$N = \langle \Psi^T | \hat{h} | \Psi^T \rangle, \quad D = \langle \Psi^T | \Psi^T \rangle$$

Si ha

$$\partial_{c_i} E = \partial_{c_i} \frac{N}{D} = (\partial_{c_i} N) \frac{1}{D} - \frac{1}{D^2} \partial_{c_i} N = 0 \implies \partial_{c_i} N = E \partial_{c_i} D$$

La derivata del denominatore è

$$\partial_{c_i} D = \partial_{c_i} \left\langle \sum_k c_k \Psi_k \left| \sum_l c_l \Psi_l \right. \right\rangle = \partial_{c_i} \sum_{k,l} c_k c_l \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle$$

Si pone  $S_{kl} \equiv \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle$  per avere

$$\begin{aligned} \partial_{c_i} D &= \partial_{c_i} \left[ \sum_{k,l} c_k c_l S_{kl} \right] = \partial_{c_i} \left[ \sum_{k \neq i} \sum_l c_k c_l S_{kl} \right] + \partial_{c_i} \left[ \sum_l c_i c_l S_{il} \right] \\ &= \partial_{c_i} \sum_{k \neq i} c_k c_i S_{ki} + \partial_{c_i} \sum_{l \neq i} c_i c_l S_{il} + \partial_{c_i} [c_i^2 S_{ii}], \quad S_{ki} = S_{ik} \\ &= 2 \partial_{c_i} \sum_{k \neq i} c_k c_i S_{ki} + 2c_i = 2 \left[ \sum_{k \neq i} c_k S_{ki} + c_i \right] \end{aligned}$$

Per il numeratore si ha

$$\begin{aligned} \partial_{c_i} N &= \partial_{c_i} \left\langle \sum_k c_k \Psi_k \left| \hat{h} \right| \sum_l c_l \Psi_l \right\rangle = \partial_{c_i} \sum_{k,l} c_k c_l \langle \Psi_k | \hat{h} | \Psi_l \rangle \\ &= \partial_{c_i} \left[ \sum_{k \neq i} \sum_l c_k c_l \langle \Psi_k | \hat{h} | \Psi_l \rangle + \sum_l c_i c_l \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_l \rangle \right] \end{aligned}$$

Ponendo

$$\beta_{ki} = \langle \Psi_k | \hat{h} | \Psi_i \rangle = \beta_{ik}, \quad \beta_{ii} = \alpha_i$$

si ottiene

$$\partial_{c_i} N = \partial_{c_i} \left[ \sum_{k \neq i} c_k c_i \beta_{ki} + \sum_{l \neq i} c_i c_l \beta_{il} + c_i^2 \alpha_i \right] = 2 \left[ \sum_{k \neq i} c_k \beta_{ki} + c_i \alpha_i \right]$$

Unendo quanto trovato si ha

$$\partial_{c_i} N = E \partial_{c_i} D \implies c_i (\alpha_i - E) + \sum_{k \neq i} c_k (\beta_{ki} - E S_{ki}) = 0, \quad \forall i$$

Si può rappresentare tale relazione in forma matriciale

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{21} - E S_{21} & \beta_{31} - E S_{31} & \cdots \\ \beta_{21} - E S_{21} & \alpha_2 - E & \beta_{32} - E S_{32} & \cdots \\ \beta_{31} - E S_{31} & \beta_{32} - E S_{32} & \alpha_3 - E & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{bmatrix} = \vec{0}$$

Affinché esista una soluzione non banale, il determinante della matrice  $M$  deve essere nullo. L’equazione secolare  $\det M = 0$  porta ad un polinomio di grado  $N$  in  $E$  i cui zeri forniscono le soluzioni che soddisfano

$$\partial_{c_i} E = 0$$

## 10.1 Approssimazione di Hückel

Gli integrali di sovrapposizione  $S$  influenzano il valore dell'energia ottenuta con il metodo variazionale. Tuttavia, per comprendere qualitativamente alcuni aspetti fondamentali degli stati elettronici delle molecole, gli integrali di sovrapposizione si possono considerare nulli. Ad esempio, per il catione  $\text{H}_2^+$ , se  $S = 0$  si prevedono i livelli  $\alpha \pm \beta$  al posto di  $\frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$ , ma la sostanza non cambia purché non sia nullo anche  $\beta$ . Sui valori  $\beta$  si può effettuare un'approssimazione: si considerano non nulli i coefficienti  $\beta_{ij}$  con  $ij$  primi vicini (cioè quelli adiacenti). Ad esempio, in una molecola lineare, fissato  $i$ , i coefficienti non nulli sono  $\beta_{i,i\pm 1}$ . Lo stesso vale per strutture non lineari (cicliche o zig-zag). Inoltre, si considerano atomi dello stesso tipo. Pertanto si ha

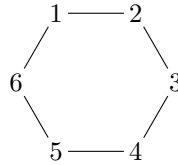
$$\alpha_i = \alpha, \quad \forall i, \quad \text{e} \quad \beta_{ij} = \beta$$

La matrice  $M$  si semplifica

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \cdots \\ \beta & \alpha - E & \beta & \cdots \\ 0 & \beta & \alpha - E & \cdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{bmatrix} = \vec{0}$$

Si noti che la matrice è tridiagonale ed ha gli elementi delle tre diagonali uguali: la matrice è di Toeplitz. Si dimostra che queste due proprietà portano a trovare una soluzione analitica dell'equazione secolare per ogni  $N$ . Derivare tale soluzione non è semplice. Ci si limita a calcolare i livelli  $E$  per molecole con  $N$  piccolo per cui la soluzione particolare di  $\det M = 0$  è semplice.

**Molecole cicliche.** Il modello di Hückel ammette una semplice ed interessante soluzione nel caso in cui la molecola sia ciclica. La situazione considerata è la seguente: gli  $N$  atomi identici sono ai vertici di un poligono regolare. Per un esagono si ha



La matrice  $M$  prende la forma

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{bmatrix} = \vec{0}$$

Si noti come la ciclicità permetta di scrivere

$$c_k(\alpha - E) + \beta(c_{k-1} + c_{k+1}) = 0, \quad \forall k = 1, \dots, N$$

purché valga  $c_{k+N} = c_k$  (ad esempio, per  $N = 6$  si ha  $c_7 = c_1$ ). Quest'ultima uguaglianza (non quella sopra) porta a cercare soluzioni esponenziali

$$c_k = A \exp \left[ 2\pi i n \frac{k}{N} \right], \quad n \in \mathbb{Z}$$

l'indice  $n$  differenzia le  $N$  soluzioni distinte di  $\det M = 0$ . Infatti, si ottiene

$$c_{k+N} = A \exp \left[ 2\pi i n \frac{k+N}{N} \right] = A \exp \left[ 2\pi i n \frac{k}{N} \right] e^{2\pi i n} = c_k \cdot 1$$

Inserendo la soluzione nella relazione di ciclicità si ha

$$0 = (\alpha - E) + \beta(e^{-2\pi i \frac{n}{N}} + e^{2\pi i \frac{n}{N}}) = (\alpha - E) + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{n}{N}\right)$$

da cui si ottiene

$$E_{(n)} = \alpha + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{n}{N}\right)$$

Si studiano i valori di  $n$  che danno soluzioni distinte. Si studia il caso  $N = 6$ . Sia  $n = 0$ , allora

$$E_{(0)} = \alpha + 2\beta, \quad c_k^{(0)} = A, \quad \forall k$$

Sia  $n = \pm 1$ , allora

$$E_{(\pm 1)} = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} = \alpha + \beta, \quad c_k^{(\pm 1)} = Ae^{\pm i \frac{\pi}{3} k}$$

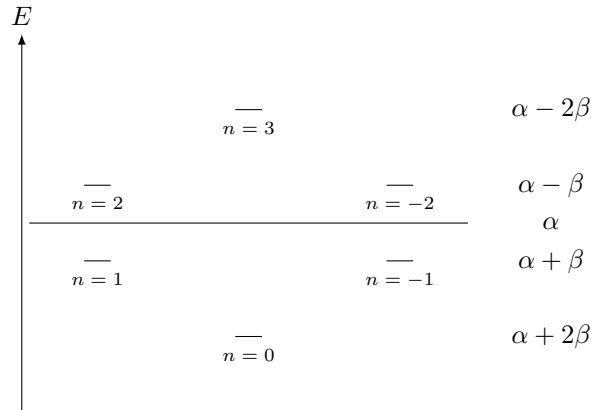
Sia  $n = \pm 2$ , allora

$$E_{(\pm 2)} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta, \quad c_k^{(\pm 2)} = Ae^{\pm i \frac{2\pi}{3} k}$$

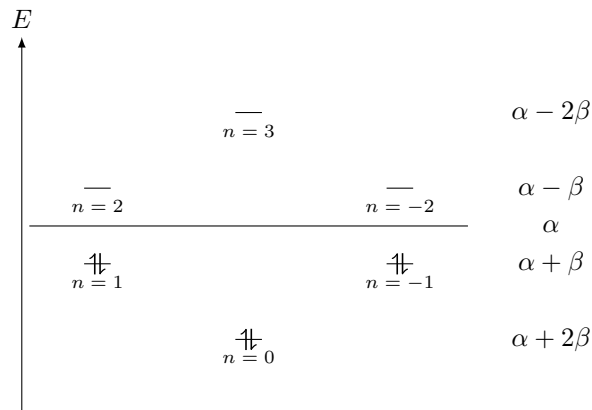
Sia  $n = \pm 3$ , allora

$$E_{(\pm 3)} = \alpha - 2\beta, \quad c_k^{(\pm 3)} = Ae^{\pm i \pi k} = A \cos k\pi$$

Per valori maggiori di  $n$  si ritrovano le stesse soluzioni. Le soluzioni indipendenti sono quelle per  $n = 0$ ,  $n = \pm 1$  (due volte degenerare),  $n = \pm 2$  (due volte degenerare) e  $n = 3$ . La soluzione per  $n = -3$  coincide con quella per  $n = 3$ . Ricordando che  $\alpha, \beta < 0$ , i livelli energetici sono



Una struttura dei livelli di questo tipo può ospitare fino a dodici elettroni. Il benzene ne presenta solamente sei: tutti e sei portano un vantaggio energetico rispetto al livello atomico imperturbato  $\alpha$ .



**Definizione.** In chimica organica, la sovrapposizione tra un insieme di orbitali  $p$  che porta alla presenza di elettroni de delocalizzati sull'intera molecola si chiama coniugazione.

**Definizione.** Una molecola ciclica in cui la presenza di coniugazione aumenta sensibilmente la stabilità della molecola è detta aromatica.

Il benzene è il classico esempio di molecola aromatica grazie al fatto che tutti gli elettroni degli orbitali  $p$  possono occupare un livello inferiore all'orbitale molecolare  $\alpha$ . La stabilità aumenta significativamente a causa dei legami  $\pi$ . La presenza di coniugazione è ovvia: nella funzione d'onda di prova  $\Psi^T = \sum_i c_i \Psi_i$ , le funzioni  $\Psi_i$  sono di tipo  $p$  e non si avrebbe delocalizzazione solamente qualche coefficiente  $c_i$  fosse nullo, ma non è questo il caso. Si noti che per  $N = 4$  e quattro elettroni, la formazione di legami  $\pi$  è meno conveniente. Le soluzioni sono

$$E_{(n)} = \alpha + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{n}{4}\right)$$

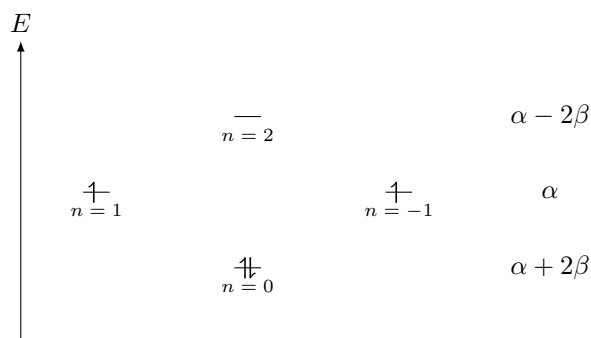
da cui

$$n = 0, \quad E = \alpha + 2\beta$$

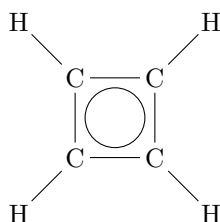
$$n = \pm 1, \quad E = \alpha$$

$$n = 2, \quad E = \alpha - 2\beta$$

cioè lo schema energetico seguente:



Solamente due elettroni su quattro occupano un livello ad energia più bassa di quella dell'atomo isolato. Inoltre, una molecola con  $N = 4$  sarebbe il ciclobutadiene



Per quanto stabilizzata da due legami  $\pi$ , tale molecola ha angoli di legame di  $90^\circ$  distorti dai  $120^\circ$  ideali dello stato  $sp^2$  del butadiene. Per questo motivo, il butadiene non si trova in forma ciclica.

**Osservazione.** Nel benzene, tutti gli elettroni  $p$  contribuiscono ad aumentare la stabilità della molecola perché possono tutti collocarsi su livelli energetici inferiori a quello atomico. Questa situazione può manifestarsi solo se la molecola ha un numero dispari di coppie di elettroni  $p$  e quindi di legami. Si noti che richiedere che sia verificata questa condizione, se la molecola è neutra, implica che il numero di atomi di carbonio sia pari (condizione necessaria che esclude

$N = 3, 5, \dots$ ). Secondo la regola empirica di Hückel, deve esistere un numero  $m$  intero positivo tale per cui il numero di elettroni coinvolti nel legame  $\pi$  sia

$$N_\pi = 4m + 2$$

Nel benzene, per  $m = 1$  si ottiene  $N_\pi = 6$ . Nel ciclobutadiene, l'equazione  $4 = 4m + 2$  non ha soluzioni intere positive.

## Lezione 22

lun 27 feb  
2023 15:30

### 11 Vibrazioni e rotazioni molecolari

Risolvendo il problema elettronico, l'autovalore  $E(R)$  dell'hamiltoniana elettronica di una molecola biatomica stabile ha un andamento del tipo: diverge per  $R \rightarrow 0$ , presenta un minimo  $(R_0, -D_\epsilon)$  e tende a 0 per  $R \rightarrow \infty$ . Ci si è limitati a dimostrarlo per molecole omonucleari semplici, ma il risultato è valido in generale, almeno qualitativamente. Per calcolare l'energia  $E(R)$  relativa ad una molecola assegnata occorre risolvere l'equazione di Schrödinger per l'hamiltoniana elettronica. Le proprietà rotazionali e vibrazionali, almeno dal punto di vista qualitativo, possono essere comprese presupponendo che  $E(R)$  abbia l'andamento descritto. Un approccio utilizzato prevede di assegnare una forma analitica semplice alla funzione  $E(R)$ . Ad esempio:

$$E^M(R) = D_\epsilon [e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)}], \quad a, D_\epsilon, R_0 > 0$$

dove l'apice "M" sta per "Morse". Un altro potenziale è quello di Lennard-Jones. Si noti che

$$E^M(R_0) = -D_\epsilon$$

così come

$$\begin{aligned} d_R E(R) = E'(R) &= D_\epsilon [-2ae^{-2a(R-R_0)} + 2ae^{-a(R-R_0)}] \\ &= D_\epsilon 2ae^{-a(R-R_0)} [1 - e^{-2a(R-R_0)}] = 0 \iff R = R_0 \end{aligned}$$

La funzione ha un minimo in  $R = R_0$  e vale  $-D_\epsilon$ . I parametri  $a$ ,  $D_\epsilon$  ed  $R_0$  possono essere aggiustati per riprodurre i dati sperimentali o risultati numerici.

Per  $R \rightarrow 0$  si ha

$$E(R) \rightarrow D_\epsilon (e^{2aR_0} - 2e^{aR_0}) = e^{aR_0} D_\epsilon (e^{aR_0} - 1) > 0$$

Per valori tipici dei parametri,  $E(0)$  assume valori grandi ( $\gtrsim 100$  eV), ma resta comunque un valore finito, al contrario della vera soluzione che diverge. Anche il decadimento esponenziale per  $R \rightarrow \infty$  non è fisico. Ma per studiare gli stati vibrazionali e rotazionali sufficientemente prossimi ai relativi stati fondamentali, queste limitazioni non sono particolarmente importanti. In ogni caso, la maggior parte dei risultati che seguono dipendono solo dal presupposizione che  $E(R)$  abbia un (solo) minimo.

Utilizzando l'approssimazione adiabatica, si separa il problema elettronico da quello nucleare. Una volta nota la funzione  $E(R)$ , l'hamiltoniana per una molecola biatomica (anche eteronucleare) è:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_{\vec{R}_B}^2 + E(|\vec{R}_B - \vec{R}_A|), \quad R \equiv |\vec{R}_B - \vec{R}_A|, \quad E(R) \equiv V(R)$$

dove  $M_j$  è la massa del nucleo  $j$ , mentre  $R$  è il modulo del vettore posto in  $A$  che punta al nucleo  $B$ . Si tratta di un problema a due corpi. Classicamente, la lagrangiana è

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} M_A \dot{R}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{R}_B^2 - V(R)$$

Trascurando la massa degli elettroni ( $m_e \ll M$ ), si passa ad un riferimento approssimato del centro di massa

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B, \quad \vec{X}_{\text{CM}} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M}, \quad M = M_A + M_B$$

Le posizioni dei nuclei diventano

$$\vec{R}_A = \vec{X}_{\text{CM}} + \frac{M_B}{M} \vec{R}, \quad \vec{R}_B = \vec{X}_{\text{CM}} - \frac{M_A}{M} \vec{R}$$

mentre le loro velocità sono

$$\dot{\vec{R}}_A = \dot{\vec{X}}_{\text{CM}} + \frac{M_B}{M} \dot{\vec{R}}, \quad \dot{\vec{R}}_B = \dot{\vec{X}}_{\text{CM}} - \frac{M_A}{M} \dot{\vec{R}}$$

Pertanto, i primi due termini nella lagrangiana diventa

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} M_A \dot{R}_A^2 &= \frac{1}{2} M_A \dot{X}_{\text{CM}}^2 + \frac{M_A M_B}{M} \dot{\vec{X}}_{\text{CM}} \cdot \dot{\vec{R}} + \frac{1}{2} \frac{M_A M_B^2}{M^2} \dot{R}^2 \\ \frac{1}{2} M_B \dot{R}_B^2 &= \frac{1}{2} M_B \dot{X}_{\text{CM}}^2 - \frac{M_A M_B}{M} \dot{\vec{X}}_{\text{CM}} \cdot \dot{\vec{R}} + \frac{1}{2} \frac{M_A^2 M_B}{M^2} \dot{R}^2 \end{aligned}$$

da cui si ottiene

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} M \dot{X}_{\text{CM}}^2 + \frac{1}{2} \frac{M_A M_B}{M^2} (M_A + M_B) - V(R) = \frac{1}{2} M \dot{X}_{\text{CM}}^2 + \frac{1}{2} \dot{R}^2 \mu - V(R)$$

dove  $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  è la massa ridotta del sistema. L'hamiltoniana (quantistica) risulta essere

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_{\text{CM}}^2}{2M} + \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu} + V(R) = \hat{H}_{\text{CM}} + \hat{H}_{\text{interna}}$$

L'hamiltoniana del centro di massa descrive il suo moto traslazionale, l'hamiltoniana interna descrive il comportamento dei moti interni del sistema. Si considera solamente quest'ultima componente: il moto del centro di massa è banale (ma non trascurabile, infatti esso contribuisce al calore specifico di un gas di molecole) in quanto si ha un'hamiltoniana di particella libera. Per studiare  $\hat{H}_{\text{int}}$  conviene passare a coordinate sferiche:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \partial_R (R^2 \partial_R) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \right] + V(R) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \partial_R (R^2 \partial_R) + \frac{\hat{K}^2}{2I} + V(R), \quad I = \mu R^2 \end{aligned}$$

dove  $\hat{K}$  è il momento angolare (non si utilizza  $\hat{L}$  per sottolineare che non è quello elettronico).

**Osservazione.** Per un valore fissato di  $R$  si ha l'hamiltoniana di un rotatore rigido in tre dimensioni

$$\hat{h} = \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2}, \quad I = \mu R^2$$

Tuttavia,  $R$  è una coordinata relativa: il moto del rotatore corrisponde ad una rotazione rigida della molecola (una molecola biatomica è un rotatore lineare, altrimenti per le molecole poliatomiche la trattazione coinvolge un terzo angolo). Le auto-funzioni di  $\hat{h}$  sono le armoniche sferiche  $Y_k^{m_k}(\theta, \varphi)$  e gli autovalori sono

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2I} k(k+1), \quad k \in \mathbb{N}_0, \quad |m_k| \leq k$$

Si può definire la costante rotazionale

$$B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$



### 11.1 Rotore rigido ed approssimazione armonica

Il potenziale  $V(R)$  ha l'andamento del tipo: diverge per  $R \rightarrow 0$ , presenta un minimo  $(R_0, -D_\varepsilon)$  e tende a 0 per  $R \rightarrow \infty$ . Se  $R$  fosse fisso al valore  $R_0$  allora

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{\hat{K}^2}{2\mu R_0^2} + V(R_0)$$

dove il potenziale è costante e gli autovalori sarebbero del tipo

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{elettr}}$$

cioè l'energia totale è data dal contributo energetico della rotazione rigida dei nuclei e dall'energia elettronica (stimata in modo preciso calcolando il potenziale  $V$  in  $R_0$ , cioè  $\varepsilon_{\text{elet}} = V(R_0)$ ). Utilizzando l'approssimazione adiabatica, si è separato il moto elettronico da quello nucleare: risulta normale che l'energia sia la somma di quella nucleare e quella elettronica.

Immaginare che il raggio  $R$  sia fisso è errato: non si può trascurare il termine radiale dell'hamiltoniana interna. Si può trattare il solo termine angolare  $\frac{\hat{K}^2}{2\mu R^2}$  come  $\frac{\hat{K}^2}{2\mu R_0^2}$  cioè fissando il raggio e disaccoppiando le pure rotazioni rigide dagli altri moti interni legati alla variazione di  $R$ . Anche questa è un'approssimazione, ma meno drastica. Ne si valutano le previsioni e si corregge dove necessario. Per fare ciò conviene tornare all'hamiltoniana interna originale. Le sue auto-funzioni sono del tipo

$$\Psi = f(R)Y_k^{m_k}(\theta, \varphi)$$

Inserite nell'equazione agli autovalori  $\hat{H}_{\text{int}}\Psi = \varepsilon\Psi$ , si ottiene

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Y}{R^2} \partial_R(R^2 \partial_R f) + \frac{\hbar^2}{2I} k(k+1)Yf + V f Y &= \varepsilon f Y \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{f R^2} \partial_R(R^2 \partial_R f) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} k(k+1) + V &= \varepsilon \end{aligned}$$

Questa equazione è ancora esatta, ora si approssima:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} k(k+1) \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} k(k+1) = \varepsilon_k^{\text{rot}}$$

da cui si ottiene

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{f R^2} \partial_R(R^2 \partial_R f) + V &= \varepsilon - \varepsilon_k^{\text{rot}} \equiv \tilde{\varepsilon} \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \partial_R(R^2 \partial_R f) + (V - \tilde{\varepsilon})f &= 0 \end{aligned}$$

Si pone

$$u(R) \equiv f(R)R \implies f = \frac{u}{R} \implies R^2 \partial_R f = \left[ (\partial_R u) \frac{1}{R} - \frac{1}{R^2} u \right] R^2 = R \partial_R u - u$$

poi si deriva rispetto ad  $R$  per avere

$$\partial_R (R \partial_R u - u) = \partial_R u + R \partial_R^2 u - \partial_R u = R \partial_R^2 u$$

Pertanto, l'equazione approssimata agli autovalori diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \partial_R^2 u + (V - \tilde{\varepsilon}) \frac{u}{R} = 0 \implies -\frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_R^2 u(R) + V(R)u(R) = \tilde{\varepsilon}u(R)$$

cioè l'equazione di Schrödinger per una particella in una dimensione soggetta al potenziale  $V(R)$ . Si è detto che approssimare il potenziale  $V(R) \approx V(R_0)$  porta a risultati sbagliati. Si utilizza lo sviluppo al secondo ordine:

$$V(R) \approx V(R_0) + \cancel{V'(R_0)}(R - R_0) + \frac{1}{2} [\partial_R^2 V(R_0)](R - R_0)^2, \quad \tilde{k} \equiv \partial_R^2 V(R_0)$$

L'hamiltoniana diventa

$$\hat{h}_{\text{vibr}} + \varepsilon_{\text{elet}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_R^2 + \frac{1}{2} \tilde{k}(R - R_0)^2 + \varepsilon_{\text{elet}}$$

cioè l'hamiltoniana di un oscillatore armonico: essa rappresenta le vibrazioni della molecola. Fissando  $R_0 = 0$ ? [r] l'equazione di Schrödinger assume la forma

$$\hat{h}_{\text{vibr}} u(R) = (\varepsilon - \varepsilon_k^{\text{rot}} - \varepsilon_{\text{elet}}) u(R) = \varepsilon_\nu^{\text{vibr}} u(R), \quad \varepsilon_\nu^{\text{vibr}} = \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad \nu \in \mathbb{N}_0, \quad \omega^2 = \frac{\tilde{k}}{\mu}$$

Seguendo questo approccio, l'energia totale della molecola si scrive come

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{elet}} + \varepsilon_\nu^{\text{vibr}} + \varepsilon_k^{\text{rot}}$$

La funzione d'onda è il prodotto

$$\Psi = \Phi^{\text{elet}} \frac{u_\nu(R - R_0)}{R} Y_k^{m_k}(\theta, \varphi)$$

L'osservazione che giustifica a posteriori separare il moto nucleare da quello elettronico e separare le rotazioni dalle vibrazioni, è che la distanza tra i livelli elettronici, vibrazionali e rotazionali è vasta. Si possono assegnare dei valori tipici:

- livelli elettronici  $\Delta E \sim 1 \text{ eV}$ ,  $\omega \approx 10^2 \text{ THz}$ ,  $\lambda \approx 400 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$ , visibile;
- livelli vibrazionali  $\Delta E \sim 10^{-2} \text{ eV}$ ,  $\omega \approx 10 \text{ THz}$ ,  $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$ , infrarosso;
- livelli rotazionali  $\Delta E \sim 10^{-3} \text{ eV}$ ,  $\omega \approx 1 \text{ THz}$ ,  $\lambda \approx 100 \mu\text{m}$ , infrarosso, limite onde radio;

Si riporta una rappresentazione qualitativa in figura [immagine].

I livelli vibrazionali dipendono da  $\nu$ , mentre i livelli rotazionali non sono equispaziati e non dipendono da  $\nu$ . Per gli stati elettronici eccitati cambia sia  $R_0$  che la curvatura del potenziale  $V(R)$ : cambiano la costante rotazionale e la frequenza di vibrazione. Indicando con  $s$  lo stato elettronico, l'energia risulta essere

$$\varepsilon_{s\nu k} = \varepsilon_s^{\text{elet}} + \hbar\omega_s \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + B_s k(k+1)$$

## 11.2 Correzioni ai livelli vibrazionali e rotazionali

**Anarmonicità.** Si è ricavato lo spettro vibrazionale in approssimazione armonica, ovvero approssimando il potenziale  $V$  con una parabola. Si può dimostrare che i livelli energetici del potenziale di Morse per gli stati legati sono dati da

$$E_\nu = \hbar\omega \left[ \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 x_c \right], \quad x_c = \frac{a^2 \hbar}{2\mu}$$

Questa formula è valida solamente se  $E > 0$ , il che impone l'esistenza di un valore massimo di  $\nu$  per gli stati legati. I livelli ad energia minore sono equispaziati e quantitativamente ben descritti dall'approssimazione armonica. I livelli ad energia maggiore non sono più equispaziati, ma tendono ad avvicinarsi. Questo è normale: per  $R \rightarrow \infty$  la molecola tende al limite dissociato in cui i due atomi diventano particelle libere.

**Distorsione centrifuga.** Considerando anche le correzioni anarmoniche (quindi utilizzando il potenziale di Morse completo), i livelli energetici della molecola biatomica sono

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{elet}} + \hbar\omega \left[ \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 x_c \right] + Bk(k+1), \quad B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

Risulta chiaro che il contributo rotazionale è approssimato: il raggio  $R$  non è costante. Una trattazione più approfondita mostra:

- la costante rotazionale  $B$  dipende dal numero quantico  $\nu$ : i moti rotazionali e vibrazionali sono accoppiati. Si dimostra che

$$B_\nu = B - A \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad A \in \mathbb{R}^+$$

I livelli rotazionali vanno corretti in

$$\left[ B - A \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right] k(k+1)$$

La correzione è negativa perché, a causa dei termini anarmonici, la separazione media tra i nuclei è (leggermente) superiore a  $R_0$ , perciò  $\frac{1}{2I}$  diminuisce: nel calcolare i livelli rotazionali con il modello di rotore rigido lineare si sottostima il momento d'inerzia.

- La costante rotazionale dipende da  $k$ . Il rotore non è rigido. Ruotando un sistema di due palline attaccate agli estremi opposti di una molla, un incremento di energia rotazionale causa un aumento della distanza di equilibrio: ci si aspetta una correzione negativa ai livelli. Tramite la teoria perturbativa si ottiene il termine

$$-\tilde{A}k^2(k+1)^2$$

dove  $\tilde{A} > 0$  è detto coefficiente centrifugo.

Lo spettro completo è

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{elet}} + \hbar\omega \left[ \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 x_c \right] + \left[ B - A \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right] k(k+1) - \tilde{A}k^2(k+1)^2$$

dove

$$x_c = \frac{a^2 \hbar}{2\mu} > 0, \quad B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}, \quad A > 0, \quad \tilde{A} > 0$$

Questa espressione non è esatta. Alcune correzioni si sono ricavate tramite la teoria perturbativa. Il potenziale di Morse non fornisce l'energia elettronica esatta. Si sono trascurati gli effetti relativistici legati allo spin.

Inoltre, si è utilizzata l'approssimazione adiabatica. Per stati elettronici con  $\Lambda \neq 0$ , una trattazione più corretta avrebbe portato a considerare il momento angolare totale

$$\hat{M} = \hat{K} + \hat{L}$$

dove il primo è quello nucleare ed il secondo è quello elettronico, al posto del solo nucleare. Tuttavia, la correzione è semplice da ricavare: la dipendenza dei livelli dal numero quantico  $k$  rimane la stessa, ma i possibili valori di  $k$  passano da  $k \in \mathbb{N}_0$  a  $k \in (\mathbb{N}_0 + \Lambda)$ . Molte molecole biatomiche nello stato fondamentale elettronico sono caratterizzate da  $\Lambda = 0$  ( $\Sigma$ ) per cui la trattazione fatta diventa comunque corretta.

Nonostante queste precisazioni, l'espressione sopra dello spettro è in grado di descrivere molto bene i livelli energetici delle molecole biatomiche. Oltretutto, le correzioni introdotte sono piccole abbastanza e diverse proprietà possono essere ben studiate limitandosi a

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{elet}} + \varepsilon_\nu^{\text{vibr}} + \varepsilon_k^{\text{rot}}, \quad \varepsilon_\nu^{\text{vibr}} = \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad \varepsilon_k^{\text{rot}} = Bk(k+1)$$

Il calcolo del calore specifico di un gas di molecole biatomiche ne è un chiaro esempio. Non si affronta lo studio di rotazioni e vibrazioni di molecole poliatomiche. Risulta evidente come sia complicato da dover studiare: si hanno diversi modi normali di vibrazione dovuti al moto rotazionale di un generico corpo rigido invece che un rotore lineare.

## Lezione 23

mer 01 mar  
2023 15:30

## 12 Calore specifico di un gas biatomico

**Azoto molecolare.** L'aria è composta per l'80% di azoto molecolare  $N_2$ . In condizioni normali (temperatura ambiente e pressione a livello del mare), la densità dell'aria è di circa  $1.3 \text{ kg m}^{-3}$ . Quella dell'azoto molecolare è dell'ordine di  $1 \text{ kg m}^{-3}$ . La massa atomica di  $N_2$  è 28. Pertanto, una molecola di azoto molecolare ha massa

$$\frac{28 \text{ g mol}^{-1}}{N_A} = \frac{28 \text{ g mol}^{-1}}{6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 4.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

occupando un volume di  $4.66 \times 10^{-26} \text{ m}^3$ . La distanza media tra due molecole è dell'ordine di  $10^{-8} \text{ m}$ - $10^{-9} \text{ m}$ , cioè alquanto grande: si può trascurare l'interazione molecola-molecola (peraltro piccola in un gas di  $N_2$ ). Si ricorda che il volume quantistico è definito da

$$V_Q = \left[ \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right]^3 \approx 7 \times 10^{-33} \text{ m}^3, \quad T = 300 \text{ K}$$

Esso è sette ordini di grandezza più piccolo del volume occupato della molecola. Questo implica che si possono trascurare gli effetti di (anti-) simmetrizzazione per scambio di nuclei (il nucleo di  $^{14}\text{N}$  è un bosone) tra diverse molecole del gas e calcolare la funzione di partizione canonica come

$$Z_{\text{can}} = \frac{Z_I^N}{N!}, \quad Z_I = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}$$

dove  $\varepsilon_r$  rappresenta il livello energetico definito dall'insieme dei numeri quantici  $r$  di singola molecola. La variabile  $Z_I$  è la funzione di partizione a particella singola di Boltzmann. Essa può essere utilizzata perché

- si trascurano le interazioni,
- si trascura la (anti-) simmetrizzazione della funzione d'onda del sistema ad  $N$  molecole.

Queste approssimazioni sono perfettamente valide per  $N_2$  in atmosfera, ma rimangono comunque buone per vari gas in condizioni non critiche (cioè la temperatura non tende allo zero assoluto e la pressione non è alta). Infatti, ora si passa ad una trattazione generale e non più incentrata sull'azoto molecolare.

**Gas biatomico.** Si considerino i livelli energetici

$$\varepsilon_r = \varepsilon^{\text{elet}} + \varepsilon^{\text{vibr}} + \varepsilon^{\text{rot}} + \varepsilon^{\text{trasl}}$$

dove l'ultimo termine è l'energia traslazionale del centro di massa. Dato che la separazione tra il livello elettronico di stato fondamentale ed il primo stato eccitato è tipicamente di qualche elettronvolt, a temperature ragionevoli,  $T < 10^4 \text{ K}$ , si può considerare che le molecole siano tutte nel proprio stato fondamentale elettronico con probabilità unitaria. Formalmente

$$P_n = \frac{g_n e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_n g_n e^{-\beta \varepsilon_n}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_0} g_n e^{-\beta (\varepsilon_n - \varepsilon_0)}}{\sum_n e^{-\beta \varepsilon_0} g_n e^{-\beta (\varepsilon_n - \varepsilon_0)}} = \frac{g_n e^{-\beta (\varepsilon_n - \varepsilon_0)}}{g_0 + \sum_{n>1} g_n e^{-\beta (\varepsilon_n - \varepsilon_0)}}$$

dove  $\varepsilon_n - \varepsilon_0 > 0$  e  $\varepsilon_n - \varepsilon_0 \gg k_B T$ . Il numeratore è prossimo a zero se  $n \neq 0$ , altrimenti pari ad 1. Il denominatore (cioè  $Z_I$ ) è dominato da  $g_0$ .

I livelli energetici sono

$$\varepsilon_{\nu kn} = \varepsilon_0^{\text{elet}} + \varepsilon_{\nu}^{\text{vibr}} + \varepsilon_k^{\text{rot}} + \varepsilon_n^{\text{trasl}}, \quad \varepsilon_n^{\text{trasl}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad V = L^3, \quad n = 1, 2, 3$$

La funzione di partizione di singola particella è

$$Z_I = \sum_{\nu kn} e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}^{\text{vibr}} + \varepsilon_k^{\text{rot}} + \varepsilon_n^{\text{trasl}})} g(0, \nu, k, n)$$

In questa espressione non si ha  $\varepsilon_0^{\text{elet}}$ , l'unica sua traccia è in  $g_0$  come se  $\varepsilon_0^{\text{elet}} = 0$ . Gli indici della sommatoria distinguono i livelli energetici, non gli stati. La degenerazione è

$$g(0, \nu, k, n) = g_0^{\text{elet}} g_{\nu}^{\text{vibr}} g_k^{\text{rot}} g_n^{\text{trasl}}$$

Pertanto

$$\begin{aligned} Z_I &= g_0^{\text{elet}} \sum_{\nu kn} \left( g_{\nu}^{\text{vibr}} e^{-\beta \varepsilon_{\nu}^{\text{vibr}}} \right) \left( g_k^{\text{rot}} e^{-\beta \varepsilon_k^{\text{rot}}} \right) \left( g_n^{\text{trasl}} e^{-\beta \varepsilon_n^{\text{trasl}}} \right) \\ &= g_0^{\text{elet}} \left[ \sum_{\nu} g_{\nu}^{\text{vibr}} e^{-\beta \varepsilon_{\nu}^{\text{vibr}}} \right] \left[ \sum_k g_k^{\text{rot}} e^{-\beta \varepsilon_k^{\text{rot}}} \right] \left[ \sum_n g_n^{\text{trasl}} e^{-\beta \varepsilon_n^{\text{trasl}}} \right] \\ &= Z_I^{\text{elet}} Z_I^{\text{vibr}} Z_I^{\text{rot}} Z_I^{\text{trasl}} \end{aligned}$$

Sapendo

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \partial_T = \partial_T \beta \partial_{\beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \partial_{\beta} = -k_B \beta^2 \partial_{\beta}$$

si ottiene

$$\begin{aligned} c_V^{\text{tot}} &= \partial_T U = -k_B \beta^2 \partial_{\beta} U = -k_B \beta^2 \partial_{\beta} \left[ -\partial_{\beta} \ln \frac{Z_I^N}{N!} \right] = N k_B \beta^2 \partial_{\beta}^2 \ln Z_I \\ &= N k_B \beta^2 \partial_{\beta}^2 \ln (Z_I^{\text{elet}} Z_I^{\text{vibr}} Z_I^{\text{rot}} Z_I^{\text{trasl}}) \\ &= N k_B \beta^2 \partial_{\beta} [\partial_{\beta} \ln Z_I^{\text{elet}} + \partial_{\beta} \ln Z_I^{\text{vibr}} + \partial_{\beta} \ln Z_I^{\text{rot}} + \partial_{\beta} \ln Z_I^{\text{trasl}}] \\ &= c_V^{\text{elet}} + c_V^{\text{vibr}} + c_V^{\text{rot}} + c_V^{\text{trasl}} \end{aligned}$$

Si calcola ogni addendo separatamente.

**Calore specifico elettronico.** Il calore specifico elettronico è  $c_V^{\text{elet}} = 0$  perché si sta presumendo che gli elettroni rimangono nel proprio stato fondamentale, da cui  $\partial_T U^{\text{elet}} = 0$ .

**Calore specifico traslazionale.** Il calore specifico traslazionale  $c_V^{\text{trasl}}$  è il calore specifico associato ad un gas di particelle libere. Si è già dimostrato che

$$Z_I^{\text{trasl}} = \frac{V}{V_Q}$$

da cui si ha

$$\begin{aligned} U^{\text{trasl}} &= -\partial_{\beta} \ln \frac{(Z_I^{\text{trasl}})^N}{N!} = -N \partial_{\beta} \ln \frac{V}{V_Q} = N \partial_{\beta} \ln V_Q = N \partial_{\beta} \ln \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \\ &= -N \partial_{\beta} \ln (k_B T)^{\frac{3}{2}} = -N \partial_{\beta} \ln \beta^{-\frac{3}{2}} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

Dunque

$$c_V^{\text{trasl}} = \frac{3}{2} N k_B$$

Considerando una mole,  $N = N_A$ , si ottiene un calore specifico molare

$$c_{V,m}^{\text{trasl}} = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$$

cioè una legge già nota. Essa fornisce il calore specifico di un gas monoatomico (in cui  $c^{\text{vibr}} = c^{\text{rot}} = 0$ ) perfetto. In un gas biatomico, essa fornisce solo uno dei contributi al calore specifico totale.

**Calore specifico vibrazionale.** Si calcola il contributo vibrazionale al calore specifico. Dato che non c'è degenerazione nei modi vibrazionali  $g_\nu = 1$  si ha

$$Z_I^{\text{vibr}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \sum e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \sum [e^{-\beta \hbar \omega}]^n = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

da cui l'energia è

$$\begin{aligned} U^{\text{vibr}} &= N [-\partial_\beta \ln Z_I^{\text{vibr}}] = -\frac{N}{Z_I^{\text{vibr}}} \partial_\beta Z_I^{\text{vibr}} = -\frac{N}{Z_I^{\text{vibr}}} \partial_\beta \left[ e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1} \right] \\ &= -\frac{N}{Z_I^{\text{vibr}}} \left[ -\frac{\hbar \omega}{2} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1} - e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \hbar \omega (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-2} e^{-\beta \hbar \omega} \right] \\ &= N \hbar \omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] \end{aligned}$$

Si studiano i comportamenti limitanti. Per temperatura piccola

$$\beta \rightarrow \infty, \quad T \rightarrow 0 \implies U^{\text{vibr}} \rightarrow \frac{1}{2} N \hbar \omega$$

le molecole si trovano nello stato fondamentale. Per temperatura grande

$$\beta \rightarrow 0, \quad T \rightarrow \infty \implies U^{\text{vibr}} \sim N \hbar \omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta \hbar \omega} \right] \sim N k_B T \implies c_{V,m} \rightarrow R$$

Questo limite si trova più correttamente dalla componente vibrazionale

$$\begin{aligned} c_V &= \partial_T U = -k_B \beta^2 N \hbar \omega \partial_\beta \left[ \frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] \\ &= -k_B \beta^2 N \hbar \omega \left[ -\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1} - \hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-2} e^{-\beta \hbar \omega} \right] \\ &= k_B N (\beta \hbar \omega)^2 \left[ \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} + \frac{e^{-2\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} \right] \\ &= k_B N (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \left[ 1 + \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] \end{aligned}$$

A questo punto, per una temperatura piccola si ha

$$\beta \rightarrow \infty, \quad T \rightarrow 0 \implies c_V^{\text{vibr}} \sim k_B N (\beta \hbar \omega)^2 \cdot 1 \rightarrow 0$$

Per una temperatura grande si ha

$$\beta \rightarrow 0, \quad T \rightarrow \infty \implies c_V^{\text{vibr}} \sim k_B N (\hbar \omega)^2 \frac{\beta^2}{\beta \hbar \omega} \left[ 1 + \frac{1}{\beta \hbar \omega} \right] \sim k_B N$$

Pertanto

$$T \rightarrow \infty \implies c_{V,m}^{\text{vibr}} \rightarrow N_A k_B = R$$

**Calore specifico rotazionale.** Si calcola il calore specifico rotazionale. Per molecole biatomiche eteronucleari si ha

$$Z_I^{\text{rot}} = \sum_k (2k+1) e^{-\beta B k(k+1)}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

Come nel caso traslazionale, si può calcolare la funzione di partizione  $Z_I^{\text{rot}}$  solamente passando al continuo. Questo è giustificato se  $Bk(k+1) \ll k_B T$  cioè  $T \rightarrow \infty$ . In tale limite si ha

$$Z_I^{\text{rot}} \sim \int_0^\infty (2x+1) e^{-\beta B(x^2+x)} dx = -\frac{e^{-\beta B(x^2+x)}}{\beta B} \Big|_0^\infty = \frac{1}{\beta B}$$

Pertanto

$$U^{\text{rot}} = -\partial_\beta \ln Z_I^N = N \partial_\beta \ln \beta = N k_B T \implies c_V^{\text{rot}} = N k_B, \quad c_{V,m}^{\text{rot}} = N_A k_B = R$$

**Osservazione.** Quando si hanno livelli discreti, per  $T \rightarrow 0$  esiste un intervallo di temperature basse tali per cui il sistema collassa nello stato fondamentale

$$\partial_T U = c_V \rightarrow 0 \implies c_V^{\text{rot}} \rightarrow 0$$

Quanto bassa debba essere la temperatura viene stabilito dalla differenza di energia  $\Delta E$  tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato. Nel caso vibrazionale, si definisce la temperatura vibrazionale

$$\theta_{\text{vibr}} = \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

Il limite  $T \rightarrow 0$  si traduce in  $T \ll \theta_{\text{vibr}}$ . Nel caso rotazionale si ha

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{2B}{k_B}$$

Il limite  $T \rightarrow 0$  si traduce in  $T \ll \theta_{\text{rot}}$ . Nel caso traslazionale si ha

$$\theta_{\text{trasl}} = \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{1}{k_B} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2} (2^2 - 1)$$

Se  $L > 1 \mu\text{m}$ , allora  $\theta_{\text{trasl}} \approx 0$ . Salvo sistemi particolari (come i quantum dots), il contributo traslazionale si può sempre trattare nel caso  $T \rightarrow \infty$  (come si è fatto).

**Andamenti.** Ricordando che la separazione tra i livelli vibrazionali è maggiore rispetto ai livelli rotazionali, si ottiene la situazione seguente [immagine]. La spaziatura tra i livelli vibrazionali è costante e non si ha degenerazione. I livelli rotazionali sono degeneri e non equispaziati. Questo porta ad una differenza qualitativa: per  $T = \theta_{\text{vibr}}$ , il calore specifico vibrazionale  $c_{V,m}^{\text{vibr}}$  è già vicino al valore limite per  $T \rightarrow \infty$ , ma ciò non accade per il calore specifico rotazionale.

La situazione totale ha l'andamento seguente [immagine]. Un gas monoatomico ha solamente il contributo traslazionale di  $\frac{3}{2}R$ . A temperature molto alte, diventano importanti i contributi anarmonici. A temperature maggiori, la molecola dissocia e si hanno due moli di gas monoatomico

$$c_V = 2 \cdot \frac{3}{2}R = 3R$$

**Funzione di partizione rotazionale.** Nel ricavare il calore specifico rotazionale si è utilizzata una funzione di partizione valida solamente per molecole biatomiche eteronucleari:

$$Z_I^{\text{rot}} = \sum_k (2k+1) e^{-\beta B k(k+1)}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

Ne si vede il motivo. Per molecole biatomiche omonucleari bisogna tenere conto dell'indistinguibilità dei nuclei quando si calcola la funzione di partizione. Ad esempio, nel caso dell'idrogeno  $H_2$ , nello stato di singoletto nucleare, gli indici  $k$  devono essere pari (dispari per lo stato di tripletto), come si vede nella spettroscopia Raman. Nello stato di singoletto si ha

$$Z_I^{\text{rot}} = \sum_{k \text{ pari}} (2k+1) e^{-\beta B k(k+1)}$$

che nel limite del continuo fornisce

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty (2x+1) e^{-\beta B(x^2+x)} dx$$

Quindi il risultato trovato per  $T \rightarrow \infty$  rimane valido. Allo stesso modo, nello stato di tripletto si ha

$$Z_I^{\text{rot}} = \sum_{k \text{ dispari}} (2k+1) e^{-\beta B k(k+1)}$$

Ancora una volta, il risultato per  $T \rightarrow \infty$  continua la propria validità.

**Interpretazione dei risultati mediante la meccanica statistica classica.** Nel limite di alte temperature, le energie medie traslazionale, vibrazionale e rotazionale sono

$$U^{\text{trasl}} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad U^{\text{vibr}} = N k_B T, \quad U^{\text{rot}} = N k_B T$$

da cui i rispettivi calori specifici molari

$$c_{V,m}^{\text{trasl}} \rightarrow \frac{3}{2} R, \quad c_{V,m}^{\text{vibr}} \rightarrow R, \quad c_{V,m}^{\text{rot}} \rightarrow R$$

Tali valori coincidono con quelli puramente classici, previsti dal teorema di equipartizione dell'energia. Infatti

- Traslazioni: l'hamiltoniana è del tipo

$$\hat{H}^{\text{trasl}} = \frac{\hat{P}_G^2}{2M}$$

[r]  $G$ ?

per ogni molecola; in totale sono presenti  $3N$  termini quadratici.

- Vibrazioni: l'hamiltoniana è del tipo

$$\hat{H}^{\text{rot}} = \frac{\hat{p}_R^2}{2m} + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$

per ogni molecola; in totale si hanno  $2N$  termini quadratici.

- Rotazioni: la situazione è più complicata. Classicamente un'asta rigida può ruotare attorno a tre assi indipendenti, ma solamente uno può essere scelto parallelo all'asta stessa. In questo modo il momento d'inerzia  $I$  corrispondente è nullo e rimangono gli altri due che forniscono un contributo quadratico ciascuno per ogni molecola. In totale si hanno  $2N$  contributi quadratici.

## 13 Spettroscopia infrarossa

Per comprendere la spettroscopia è necessario utilizzare la teoria base dell'interazione luce-materia applicata ad un sistema idrogenoide (vedere Meccanica Quantistica). Si



riassumono brevemente i risultati.

Si descrive il campo elettromagnetico (vettore) tramite i potenziali

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \partial_t\vec{A}, \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad \phi = 0, \quad \nabla \cdot \vec{A} = 0$$

dove l'ultima espressione è il gauge di Coulomb (per cui  $\vec{E} = -\partial_t\vec{A}$ ), mentre la penultima vale in assenza di sorgenti elettriche. Si consideri un'onda elettromagnetica piana monocromatica. In termini del potenziale vettore si ha

$$\vec{A} = \hat{\varepsilon} A_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)$$

dove  $\hat{\varepsilon}$  è il versore di polarizzazione. Dal gauge di Coulomb si ha

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \implies \vec{k} \cdot \hat{\varepsilon} = 0$$

cioè la polarizzazione dell'onda è ortogonale alla direzione di propagazione. Senza perdita di generalità, si consideri l'elettrone di un sistema idrogenoide. L'elettrone si trova nell'auto-stato  $|a\rangle$ . A partire dall'istante  $t = 0$ , esso interagisce con l'onda elettromagnetica: secondo la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, la probabilità che all'istante  $t$  l'elettrone sia transitato allo stato  $|b\rangle$  è data da:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_0 t'} \langle b | \hat{H}(t') | a \rangle dt' \right|^2, \quad \omega_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}, \quad \hat{H}(t) = \frac{e}{m_e} \hat{A}(r) \cdot \hat{p}$$

dove si ha

$$E_a = \langle a | \hat{h}_0 | a \rangle, \quad E_b = \langle b | \hat{h}_0 | b \rangle$$

Pertanto, la probabilità diventa

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left| \frac{eA_0}{i\hbar m_e} \int_0^t e^{i\omega_0 t'} \langle b | \hat{\varepsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) \cdot \hat{p} | a \rangle dt' \right|^2$$

Si ipotizza che la lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione (legata alla pulsazione  $\omega$  da  $\lambda\nu = c$ ,  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ ) sia molto maggiore delle dimensioni atomiche o molecolari. In tal modo si può trascurare la dipendenza del potenziale vettore  $\vec{A}$  dalla coordinata spaziale  $x$ :

$$kx = \frac{2\pi}{\lambda}x \ll 1 \implies \vec{A} \approx \hat{\varepsilon} A_0 \cos(\omega t)$$

Questa è l'approssimazione di dipolo elettrico. Viene detto "elettrico" perché se  $\vec{A}$  non dipende da  $x$  allora

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = 0$$

e l'unico campo non nullo è quello elettrico. Si vede perché viene detto "dipolo":

$$\vec{k} \cdot \vec{x} \ll 1 \implies P_{a \rightarrow b}(t) \approx \left[ \frac{eA_0}{\hbar m_e} \right]^2 \left| \hat{\varepsilon} \langle b | \hat{p} | a \rangle \right|^2 \left| \int_0^t e^{i\omega_0 t'} \cos(\omega t') dt' \right|^2$$

dove si ha

$$\left| \int_0^t e^{i\omega_0 t'} \cos(\omega t') dt' \right|^2 = \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2} \sin^2 \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \right]$$

Ci si concentra sul fattore  $\hat{\varepsilon} \cdot \langle b | \hat{p} | a \rangle$ . Per qualunque hamiltoniana

$$\hat{h}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{x})$$

vale

$$\hat{p}_j = \frac{im_e}{\hbar} [\hat{h}_0, \hat{x}_j] \implies \hat{\varepsilon} \langle b | \hat{p} | a \rangle = \frac{im_e}{\hbar} \hat{\varepsilon} \langle b | (\hat{h}_0 \hat{r} - \hat{r} \hat{h}_0) | a \rangle = im_e \omega_0 \hat{\varepsilon} \langle b | \hat{r} | a \rangle$$

ricordando che

$$\hat{h}_0 |j\rangle = E_j |j\rangle = \hbar\omega_j |j\rangle, \quad \omega_0 \hbar = E_b - E_a$$

Dunque si può scrivere

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left[ \frac{A_0 \omega_0}{\hbar} \right]^2 \left| \hat{\epsilon} \langle b | -e\hat{r} | a \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \right]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$

dove  $-e\hat{r}$  è l'operatore di dipolo.

**Osservazione.** Se  $\vec{E} = -\partial_t \vec{A}$  e  $\vec{A} \approx A_0 \hat{\epsilon} \cos(\omega t)$ , allora  $\vec{E} = \omega \vec{A}$ . Posto

$$\hat{H} = -(-e\hat{r}) \cdot \vec{E} = e\omega A_0 \cos(\omega t) \hat{r} \cdot \hat{\epsilon}$$

Si ottiene

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \left[ \frac{e\omega A_0}{\hbar} \right]^2 \left| \hat{\epsilon} \langle b | -e\hat{r} | a \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \right]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$

cioè il risultato derivato sopra. L'approssimazione di dipolo elettrico corrisponde a descrivere l'accoppiamento tra un'onda elettromagnetica e l'elettrone con hamiltoniana

$$\hat{H} = -\hat{D}_{\text{elet}} \cdot \vec{E}, \quad \hat{D}_{\text{elet}} = -e\hat{r}$$

dove  $\vec{D}_{\text{elet}}$  è il momento di dipolo elettrico.

## Lezione 24

Ritornando a trattare la probabilità, se  $t \gg \frac{1}{\omega}$  allora

$$\frac{\sin^2 \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \right]}{(\omega_0 - \omega)^2} \approx 2\pi t \delta(\omega_0 - \omega)$$

pertanto, il tasso di transizione è

$$R_{a \rightarrow b}(t) = d_t P_{a \rightarrow b} \sim \langle b | \hat{D} \cdot \hat{\epsilon} | a \rangle \delta(\omega_0 - \omega)$$

Si può osservare una transizione solamente se la frequenza  $\omega$  dell'onda incidente corrisponde alla frequenza  $\omega_0$  di risonanza. Negli atomi, l'ordine di grandezza dei livelli energetici elettronici, e quindi di  $\hbar\omega$ , è dell'ordine dell'elettronvolt: si utilizza una radiazione nello spettro visibile. Si ricorda

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{E} \approx \frac{1200 \text{ nm eV}}{E}$$

Per il rosso ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ ) ed il violetto ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) si hanno energie  $E = 1.77 \text{ eV}$  e  $E = 3.1 \text{ eV}$  rispettivamente. Infine si definisce il numero d'onda  $\lambda^{-1}$ .

Lo spettro infrarosso si può dividere in tre categorie

- near infrared,  $700 \text{ nm} < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$  (0.5 eV), corrisponde alle vibrazioni;
- mid infrared,  $2.5 \mu\text{m} < \lambda < 25 \mu\text{m}$  (0.05 eV), corrisponde alle roto-vibrazioni;
- far infrared,  $25 \mu\text{m} < \lambda < 1 \text{ mm}$  (1 meV), corrisponde alle rotazioni.

Nelle molecole si può osservare una radiazione elettromagnetica nel visibile a causa dell'eccitazione dei livelli elettronici e si può osservare una radiazione infrarossa per eccitare vibrazioni e rotazioni nucleari. Se un'onda elettromagnetica investe una molecola, allora ogni elettrone e nucleo interagiscono con essa. L'onda provoca transizioni tra lo stato iniziale  $|a\rangle$  e

gio 02 mar  
2023 13:30

quello finale  $|b\rangle$  con una probabilità proporzionale a  $|\langle b|\hat{D}_{\text{tot}} \cdot \hat{\varepsilon}|a\rangle|^2$  dove  $\hat{D}_{\text{tot}}$  è l'operatore di momento di dipolo elettrico totale

$$\hat{D}_{\text{tot}} = \sum_i (-e)\vec{r}_i + \sum_{\alpha} Z_{\alpha}e\vec{R}_{\alpha}$$

Nel caso atomico non esistono moti nucleari interni: la posizione del nucleo non è una variabile e non si ha alcun contributo (si noti che anche trattando il moto ionico traslazionale, i livelli sarebbero continui; perde di senso il concetto di frequenza di risonanza quantizzata: sono fenomeni diversi).

Si studia una radiazione incidente di frequenza  $\omega$  appartenente allo spettro infrarosso. I livelli elettronici non sono eccitati: interessa studiare le transizioni tra stati rotazionali e vibrazionali diversi corrispondenti allo stesso stato elettronico. L'elemento di matrice da considerare è

$$\langle s\nu k m_k | \hat{D}_{\text{tot}} \cdot \hat{\varepsilon} | s\nu' k' m'_k \rangle, \quad |s\nu k m_k\rangle \doteq \Phi_s^{\text{elet}} \frac{u_{\nu}(R - R_0)}{R} Y_k^{m_k}(\theta, \varphi)$$

Si pone

$$\hat{D}_{\text{eff}} = \langle s | \hat{D}_{\text{tot}} | s \rangle = \langle s | \sum_i (-e)\vec{r}_i | s \rangle + \langle s | \sum_{\alpha} Z_{\alpha}e\vec{R}_{\alpha} | s \rangle$$

Si consideri una molecola biatomica omonucleare come  $\text{H}_2$  nello stato fondamentale. Segue

$$|s\rangle \doteq \Phi_g^{1s}(1)\Phi_g^{1s}(2)\chi_0^0$$

da cui

$$\begin{aligned} \langle s | \sum_i (-e)\vec{r}_i | s \rangle &= -e \langle \Phi_g(1)\Phi_g(2) | (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) | \Phi_g(1)\Phi_g(2) \rangle \\ &= -e \left[ \int |\Phi_g(1)|^2 \vec{r}_1 d^3r_1 + \int |\Phi_g(2)|^2 \vec{r}_2 d^3r_2 \right] = 0 \end{aligned}$$

Il risultato è nullo in quanto  $\vec{r}$  è dispari mentre  $|\Phi_g(j)|^2$  è pari. Questo è valido per qualunque stato elettronico di una qualunque molecola biatomica omonucleare dato che la funzione d'onda totale è sempre o gerade o ungerade. Pertanto, il suo modulo quadro è sempre pari. Si consideri il secondo contributo

$$\langle s | \sum_{\alpha} Z_{\alpha}e\vec{R}_{\alpha} | s \rangle = \sum_{\alpha} Z_{\alpha}e \langle s | \vec{R}_{\alpha} | s \rangle = Ze \langle s | (\vec{R}_A + \vec{R}_B) | s \rangle = Ze(\vec{R}_A + \vec{R}_B) = 0$$

La simmetria rispetto al centro della molecola — che caratterizza le molecole biatomiche omonucleare — fa sì che il momento di dipolo elettrico sia nullo. Le molecole come  $\text{H}_2$  o  $\text{N}_2$  sono IR-inattive. La spettroscopia infrarossa studia i livelli rotazionali e vibrazionali di molecole eteronucleari. Per semplicità si sono considerate solo quelle biatomiche. Affinché l'operatore di dipolo elettrico non sia nullo, risulta necessaria la rottura della centro-simmetria. Questo equivale ad una distribuzione di carica asimmetrica, cosa che si è vista verificarsi nelle molecole biatomiche eteronucleari: si è notato come ci sia trasferimento di carica da un nucleo all'altro (ad esempio  $\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^-$ ) che porta ad un momento di dipolo elettrico permanente. Nelle molecole, le transizioni in approssimazione di dipolo avvengono se la molecola ha un dipolo permanente.

### 13.1 Spettro di assorbimento

Si consideri una molecola biatomica eteronucleare investita da una radiazione di pulsazione  $\omega$  variabile nello spettro infrarosso. Si cerca di prevedere lo spettro di assorbimento. L'intensità di radiazione assorbita è la differenza tra l'intensità incidente e quella trasmessa:

$$I_a(\omega) = I_i(\omega) - I_t(\omega)$$

Se la radiazione appartiene allo spettro infrarosso, allora si ha assorbimento qualora  $\hbar\omega$  sia pari ad un possibile salto energetico

$$\Delta E = \left[ \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + Bk(k+1) \right] - \left[ \hbar\omega \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + Bk'(k'+1) \right]$$

tra due stati con  $\nu$  o  $k$  diversi.

**Regole di selezione.** Esistono delle regole di selezione. Si consideri l'elemento di matrice

$$\langle \nu' k' m'_k | \vec{D}_{\text{eff}} \cdot \hat{\varepsilon} | \nu k m_k \rangle, \quad \vec{D}_{\text{eff}}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \langle \Psi_s^{\text{elet}} | -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_\alpha Z_\alpha \vec{R}_\alpha | \Psi_s^{\text{elet}} \rangle$$

Per una molecola biatomica, l'unica variabile rilevante è la distanza internucleare  $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$  (per cui si passa in coordinate sferiche  $(R, \theta, \varphi)$ ). Per simmetria, il dipolo  $\vec{D}_{\text{eff}}$  deve essere parallelo all'asse internucleare. Si sviluppa  $\vec{D}_{\text{eff}}$  in un intorno di  $R = R_0 = R_{\text{eq}}$ :

$$\vec{D}_{\text{eff}}(R, \theta, \varphi) \approx \vec{D}_{\text{eff}}(R_0, \theta, \varphi) + \partial_R \vec{D}_{\text{eff}}(R_0, \theta, \varphi) \cdot (R - R_0), \quad \vec{D}_0 \equiv \vec{D}_{\text{eff}}(R_0, \theta, \varphi)$$

**Primo contributo.** Si consideri il termine di matrice  $\langle \nu' k' m'_k | \vec{D}_0 \cdot \hat{\varepsilon} | \nu k m_k \rangle$ . Dato che  $\vec{D}_0$  dipende solamente dagli angoli e le funzioni d'onda vibrazionali dipendono solo dal raggio, allora

$$\langle \nu' k' m'_k | \vec{D}_0 \cdot \hat{\varepsilon} | \nu k m_k \rangle = \langle k' m'_k | \vec{D}_0 \cdot \hat{\varepsilon} | k m_k \rangle \langle \nu | \nu' \rangle = \langle k' m'_k | \vec{D}_0 \cdot \hat{\varepsilon} | k m_k \rangle \delta_{\nu \nu'}$$

Il contributo dello sviluppo indipendente da  $R$  genera uno spettro puramente rotazionale perché il numero quantico delle vibrazione rimane identico per avere valore non nullo. L'integrale  $\hat{\varepsilon} \cdot \langle k' m'_k | \vec{D}_0 | k m_k \rangle$  è analogo a quello che si trova quando si studiano le regole di selezione per le transizioni elettroniche nell'atomo di idrogeno. Dato che  $\vec{D}_0 \parallel \vec{R}$ , si può scrivere

$$\vec{D}_0 = |\vec{D}_0| \frac{\vec{R}_0}{|\vec{R}_0|}$$

Le regole di selezione sono determinate dall'elemento  $\langle k' m'_k | \vec{R}_0 | k m_k \rangle$  che è l'equivalente, nello spazio delle coordinate relative, di quello che si trova nel caso dell'atomo di idrogeno. Pertanto, si ottengono le regole di selezione

$$\Delta k = \pm 1, \quad \Delta m_k = \begin{cases} 0, & \hat{\varepsilon} \parallel \hat{z} \\ \pm 1, & \hat{\varepsilon} \parallel \hat{x} \vee \hat{\varepsilon} \parallel \hat{y} \end{cases}$$

Se  $\Delta k = \pm 1$ , allora dallo stato fondamentale si può avere una transizione

$$\Delta E = Bk(k+1) - 0 = 2B$$

Per un generico processo di assorbimento  $\Delta k = 1$  si ha  $\Delta E = 2Bk$  dove il numero quantico  $k$  è quello di arrivo (cioè la molecola parte da  $k-1$ ). Si può pensare che lo spettro puramente rotazionale di una molecola biatomica eteronucleare sia del tipo [immagine].

I veri spettri presentano due differenze fondamentali con quello ideale riportato. Innanzitutto, i picchi non sono delle vere  $\delta$ , ma hanno una certa larghezza. Prevederla va al di là degli scopi di questo corso. Tuttavia, si può comprendere bene la seconda differenza: le intensità di riga dipendono da  $\omega$  e dalla temperatura a cui viene effettuato l'esperimento. [immagine]

Un gas di molecole

- si trova tipicamente sotto condizioni di bassa degenerazione quantistica

$$\rho = \frac{N}{V} \ll \frac{1}{V_Q} = \frac{1}{\lambda_T^3}$$

- può essere in buona approssimazione considerato come non interagente.

L'unione di questi due punti permette di stabilire la probabilità di occupazione di un certo stato utilizzando la distribuzione di Boltzmann:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_I}, \quad Z_I = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Per una molecola biatomica, lo spettro è dato da

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{rot}} + \varepsilon^{\text{vibr}} + \varepsilon^{\text{elet}} + \varepsilon^{\text{trasl}}$$

per cui

$$\begin{aligned} Z_I &= \sum_{\forall \text{ indici}} e^{-\beta(\varepsilon^{\text{rot}} + \varepsilon^{\text{vibr}} + \varepsilon^{\text{elet}} + \varepsilon^{\text{trasl}})} \\ &= \left( \sum_{\text{ind. rot.}} e^{-\beta \varepsilon^{\text{rot}}} \right) \left( \sum_{\text{ind. vib.}} e^{-\beta \varepsilon^{\text{vib}}} \right) \left( \sum_{\text{ind. elet.}} e^{-\beta \varepsilon^{\text{elet}}} \right) \left( \sum_{\text{ind. trasl.}} e^{-\beta \varepsilon^{\text{trasl}}} \right) \end{aligned}$$

Dunque

$$P_{\forall \text{ indici}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon^{\text{rot}}}}{Z_{\text{rot}}} \frac{e^{-\beta \varepsilon^{\text{vibr}}}}{Z_{\text{vibr}}} \frac{e^{-\beta \varepsilon^{\text{elet}}}}{Z_{\text{elet}}} \frac{e^{-\beta \varepsilon^{\text{trasl}}}}{Z_{\text{trasl}}}$$

Per studiare uno spettro puramente rotazionale, interessano solo gli stati rotazionali. Per questo si sommano su tutti gli altri stati:

$$P_{\text{rot}} = \sum_{\text{ind. vi, el, tr}} P_{\forall \text{ ind.}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon^{\text{rot}}}}{Z_{\text{rot}}}$$

Esplicitando gli indici ed in termini di probabilità di occupazione dei livelli si ha rispettivamente

$$P_{k, m_k} = \frac{e^{-\beta B k(k+1)}}{\sum_{k, m_k} e^{-\beta B k(k+1)}}, \quad P_k = \frac{(2k+1)e^{-\beta B k(k+1)}}{\sum_k (2k+1)e^{-\beta B k(k+1)}}$$

Le intensità di riga sono modulate perché la popolazione dei livelli di partenza è modulata da

$$P_k = C(2k+1)e^{-\beta B k(k+1)}$$

Trattando  $k$  come una variabile continua, si può cercare il massimo di  $P_k$  imponendo

$$d_k P_k = 0 \implies \frac{2}{\beta B} = (2k+1)^2 \implies k = \frac{1}{\sqrt{2\beta B}} - \frac{1}{2}$$

Questa è una relazione importante. Ad esempio, essa permette di determinare la temperatura ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ) di un gas di molecole localizzando il massimo di intensità delle righe. Per la molecola di monossido di carbonio CO si ha

$$B \approx 1924 \text{ cm}^{-1}, \quad T = 300 \text{ K} \implies k_{\text{max}} = 6.88$$

**Secondo contributo.** Si consideri l'altro contributo

$$\hat{\varepsilon} \cdot \langle \nu' k' m'_k | \partial_R \vec{D}_{\text{eff}}(R_0) \cdot (R - R_0) | \nu k m_k \rangle$$

Dato che

$$|\nu k m_k\rangle = |\nu\rangle |k m_k\rangle$$

si ha

$$\hat{\varepsilon} \cdot \langle \nu' k' m'_k | \partial_R \vec{D}_{\text{eff}}(R_0) \cdot (R - R_0) | \nu k m_k \rangle = \hat{\varepsilon} \cdot \langle \nu' | (R - R_0) | \nu \rangle \langle k' m'_k | \partial_R \vec{D}_{\text{eff}}(R_0) | k m_k \rangle$$

Si studiano i due fattori.

- Primo fattore. Ricordando che la funzione d'onda vibrazionale è del tipo  $\frac{O_\nu(R-R_0)}{R}$  dove  $O_\nu$  è la funzione d'onda dell'oscillatore armonico. Si trova  $\Delta\nu = \pm 1$ . Per calcolare tali regole di selezione si utilizzano gli operatori distruttore e creatore dell'oscillatore armonico.
- Secondo fattore. Si è detto che il momento di dipolo elettrico  $\vec{D}_{\text{eff}}$  è parallelo all'asse internucleare  $\vec{R}$ . Pertanto, anche tutti i termini di sviluppo in serie di Taylor sono ad esso parallelo. Quindi

$$\partial_R \vec{D}_{\text{eff}} = \beta \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}$$

con  $\beta$  costante e si ritorna nel caso già visto trovando le regole

$$\Delta k = \pm 1, \quad \Delta m_k = 0, \pm 1$$

**Spettro roto-vibrazionale.** Da questi due contributi, sono possibili transizioni che verificano simultaneamente

$$\Delta\nu = \pm 1, \quad \Delta k = \pm 1, \quad \Delta m_k = 0, \pm 1$$

Si parla di spettro roto-vibrazionale. Per studiare lo spettro di assorbimento interessa  $\Delta\nu = 1$ . Le transizioni possibili sono

$$\Delta k = \pm 1 \implies \Delta E = \hbar\omega_{\text{vibr}} \pm 2Bk$$

con  $k$  indice di arrivo (da  $k-1$  a  $k$ ) [immagine].

Rimane la modulazione legata all'occupazione dei livelli rotazionali. Il tipico valore energetico è determinato da  $\hbar\omega_{\text{vibr}}$ . Si noti che non si vede una riga corrispondente a  $\hbar\omega_{\text{vibr}}$  perché richiede  $\Delta k = 0$  e le transizioni puramente vibrazionali sono proibite.

Uno spettro roto-vibrazionale è quello del monossido di carbonio CO a 300 K. L'insieme di righe con numeri d'onda minori è detto branca  $P$ , quello con numeri d'onda maggiori è detto branca  $R$ . Lo spettro del monossido di azoto NO è molto simile, ma mostra anche la riga puramente vibrazionale centrale. La singola riga puramente vibrazionale è detta branca  $Q$ . La teoria sviluppata non la prevede perché identificare le funzioni d'onda rotazionali con le armoniche sferiche — che portano alla regola di selezione  $\Delta k = \pm 1$  escludendo la branca  $Q$  — è corretto solo per stati  $\Sigma$ . Lo stato fondamentale elettronico del monossido di azoto NO non è  $\sigma$  e si può dimostrare che la teoria completa prevede regole di selezione

$$\Delta k = \begin{cases} -1, & P \\ 0, & Q \\ 1, & R \end{cases}$$

## Lezione 25

### 13.2 Spettroscopia Raman

Si è visto che la spettroscopia infrarossa può fornire informazioni sui livelli roto-vibrazionali di molecole eteronucleari. L'assenza di un momento di dipolo impedisce di applicare tale tecnica allo studio delle molecole omonucleari che si possono affrontare utilizzando la spettroscopia Raman. Essa si basa sull'analisi dello scattering anelastico subito da fotoni incidenti su un gas di molecole. Grazie a tale teoria si dimostra che le regole di selezione sono

$$\Delta\nu = \pm 1, \quad \Delta k = \pm 2$$

lun 06 mar  
2023 15:30

**Idrogeno molecolare.** Inoltre è possibile studiare lo spettro puramente rotazionale dell'idrogeno molecolare  $H_2$ . Si vede il risultato della teoria. Sull'asse orizzontale di uno spettro Raman sono riportati le traslazioni in frequenza, legate allo scattering anelastico, ma qualitativamente lo spettro è analogo a quello infrarosso con la differenza che le transizioni tra stati con  $k$  dispari (la regola di selezione  $\Delta k = \pm 2$  implica transizioni tra stati con stessa parità) hanno intensità di riga tre volte superiori a transizioni tra stati con  $k$  pari [immagine]. Per capire la motivazione, bisogna considerare che in  $H_2$  i nuclei sono due protoni cioè fermioni identici con spin  $S = \frac{1}{2}$ . La funzione d'onda molecolare totale deve essere anti-simmetrica per scambio di nuclei. Tale funzione d'onda può essere scritta come

$$\Psi_{\text{elet}}^{s,m_s}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \Psi_{\text{trasl}}(\vec{x}_{\text{CM}}) \Psi_{\text{vibr}}(\vec{R}) Y_k^{m_k}(\theta, \varphi) \chi_{\text{nucleare}}^{\text{spin}}$$

Non si è mai esplicitata la dipendenza dalle variabili nucleare  $\chi_{\text{nucleare}}^{\text{spin}}$  perché finora irrilevante. Per nuclei fermionici con spin semi-unitario lo spin può assumere stati di singoletto (anti-simmetrico,  $S = 0$ ,  $M_S = 0$ ) o tripletto (simmetrico,  $S = 1$ ,  $M_S = 0, \pm 1$ ). Scambiando i due nuclei, le funzioni d'onda  $\Psi_{\text{trasl}}$  e  $\Psi_{\text{vibr}}$  non cambiano perché dipendono rispettivamente da  $\vec{x}_{\text{CM}}$  e  $\vec{R}$ , pertanto sono funzioni d'onda simmetriche.

Si studia il contributo rotazionale. Nella funzione d'onda  $\Psi_{\text{rot}} = Y_k^{m_k}(\theta, \varphi)$  gli angoli sono coordinate nello spazio delle coordinate relative. Per scambio dei nuclei si ha

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B \implies \vec{R} \rightarrow -\vec{R} \implies (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$$

L'armonica sferica costante  $Y_0^0$  non cambia e così tutte le armoniche  $Y_{2n}$  danno contributo pari. Le armoniche  $Y_{2n+1}$  forniscono un contributo dispari. La parità delle funzioni d'onda rotazionali  $Y_k^{m_k}$  è determinata da  $(-1)^k$ .

Si studia la trasformazione della funzione d'onda elettronica per scambio dei nuclei. La funzione d'onda elettronica dello stato fondamentale di  $H_2$  è del tipo

$$\Psi_{\text{elet}} = \chi_0^0 \Psi_g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R})$$

Si considerino due nuclei ed un elettrone. Si scambino i due nuclei. Si vedono quali trasformazioni collegano le due situazioni:

- si ruota l'intera molecola lungo la perpendicolare ad piano contenente i due nuclei, la funzione d'onda rimane identica;
- si riflette la funzione d'onda elettronica attraverso l'origine, se la funzione d'onda è gerade, questa operazione lascia la funzione invariata, altrimenti se è ungerade si cambia segno;
- infine, bisogna riflettere rispetto al piano che si è utilizzato per la rotazione, se la funzione d'onda elettronica ha simmetria di tipo + allora questa operazione la lascia invariata, altrimenti se è di tipo - si cambia segno.

Pertanto, se lo stato elettronico è di tipo  $\Sigma_g^+$ , come in  $H_2$ , allora lo scambio di nuclei lascia invariata la funzione d'onda elettronica. Lo stesso accade se è di tipo  $\Sigma_u^-$ . D'altra parte, se la funzione d'onda elettronica è di tipo  $\Sigma_g^-$  oppure  $\Sigma_u^+$ , allora lo scambio di nuclei porta ad un segno negativo.

Si unisce tutto quanto. Se lo spin nucleare si trova in uno stato di tripletto (+), allora i numeri quantici  $k$  rotazionali devono essere dispari in quanto i contributi traslazionali, vibrazioni ed elettronici sono di tipo + (si confronti l'espressione della funzione d'onda totale). Viceversa, se lo spin nucleare è nello stato di singoletto (-), allora l'unico modo per avere una funzione d'onda anti-simmetrica per scambio di nuclei è dei numeri quantici  $k$  vibrazionali pari. Si consideri un gas di idrogeno molecolare  $H_2$ . Dato che l'hamiltoniana non dipende dallo stato di spin nucleare ( $S_N$ ,  $M_{S_N}$ ), tutti i quattro stati di spin sono equiprobabili. Questo implica che la probabilità di trovare una molecola con  $S_N = 1$ , caratterizzata da  $k$  rotazionali dispari, è tre volte più grande della probabilità di trovare una molecola con  $S_N = 0$ , caratterizzata da  $k$  rotazionali pari. Questo

spiega l'intensità relativa delle righe nello spettro di Raman.

L'espressione utilizzata in precedenza per distinguere l'occupazione dei livelli

$$P_k = C(2k+1)e^{-\beta Bk(k+1)}$$

rimane ancora valida per spin nucleare fissato. Può essere utile generalizzarla

$$P_{k,S_N} = C(2S_N+1)(2k+1)e^{-\beta Bk(k+1)}$$

Questo legame tra spin nucleare e livelli rotazionali scompare nelle molecole eteronucleari in cui i due nuclei sono distinguibili.

## Lezione 26

mer 08 mar  
2023 15:30

## Parte IV

# Stato solido

## 14 Reticolo di Bravais

Un reticolo ("lattice" in inglese) di Bravais è un insieme di vettori dati dalla combinazione lineare

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad n_j \in \mathbb{Z}$$

dove i vettori  $\vec{a}_j$  formano la terna primitiva del reticolo e sono linearmente indipendenti. In molti solidi cristallini, gli atomi occupano le posizioni  $\{\vec{R}\}$  di un particolare reticolo di Bravais.

**Reticolo bidimensionale.** Si considera il caso bidimensionale per familiarizzare con alcune proprietà dei reticoli di Bravais. Un reticolo bidimensionale è costituito dai vettori

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$$

con  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  vettori bidimensionali linearmente indipendenti detti coppia generatrice. Se tali vettori sono

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

si ha un reticolo quadrato. In un reticolo di Bravais, tutti i punti (che sono individuati dai vettori  $\vec{R}$ ) sono equivalenti. Un concetto importante nello studio dei reticoli è quello di vicinanza. I primi vicini (nearest neighbours, nn) sono i punti più vicini ad un punto dato, per esempio l'origine. In un reticolo bidimensionale, ogni punto ha quattro primi vicini che si trovano a distanza  $d_{nn} = a$ . Allo stesso modo si possono individuare i secondi vicini (second neighbours, sn). Nel reticolo sopra sono quattro tutti a distanza  $d_{sn} = a\sqrt{2}$ . Poi si individuano i terzi vicini e così via. Un altro esempio di reticolo è dato da

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

In questa simmetria rettangolare, i primi vicini sono solo due a distanza  $d_{nn} = \frac{a}{2}$ . Pure i secondi vicini sono solo due a distanza  $d_{sn} = a$ .



**Esempio.** Un altro esempio è

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{R} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 2n_1 + n_2 \\ n_2 \end{pmatrix}$$

Si hanno quattro primi vicini a distanza

$$d_{nn} = \frac{a}{2} \sqrt{(2n_1 + n_2)^2 + n_2^2} = \frac{a}{2} \sqrt{(2 \cdot 0 + 1)^2 + 1} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Si hanno quattro secondi vicini a distanza

$$d_{sn} = \frac{a}{2} \sqrt{(2 \cdot 1 + 0)^2 + 0} = a$$

Il reticolo è formato da parallelogrammi.

**Esempio.** Un altro esempio è

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{R} = \frac{a}{3} \begin{pmatrix} 3n_1 + n_2 \\ n_2 \end{pmatrix}$$

I primi vicini sono due a distanza

$$d_{nn} = \frac{a}{3} \sqrt{(3 \cdot 0 + 1)^2 + 1} = \frac{\sqrt{2}}{3} a$$

Il punto individuato da  $\vec{a}_1$  ha distanza  $d = a$  dall'origine, ma non è il secondo vicino. Esistono quattro secondi vicini a distanza

$$d_{sn} = \frac{a}{3} \sqrt{(3 \cdot 1 - 1)^2 + (-1)^2} = \frac{\sqrt{5}}{3} a < a$$

Inoltre, la scelta dei vettori primitivi non è unica.

**Definizione.** La cella unitaria di un reticolo è una regione che copre l'intero reticolo (senza lasciare spazi vuoti) se traslata lungo tutti i vettori del reticolo.

## 14.1 Packing fraction

Si immagini ad ogni punto  $\vec{R}$  del reticolo essere presente un atomo. Risulta intuitivo associarvi un cerchio (o una sfera a seconda delle dimensioni spaziali) con raggio  $\frac{1}{2}d_{nn}$ . Se il raggio fosse maggiore, allora si avrebbe sovrapposizione. La scelta del cerchio (o della sfera) rispetta la simmetria sferica degli atomi.

Osservando i reticoli negli esempi precedenti, risulta evidente come all'interno di una cella unitaria, il rapporto tra il volume di pertinenza totale ed il volume della cella unitaria dipenda dal tipo di reticolo. Tale rapporto prende il nome di packing fraction (PF).

**Reticolo quadrato.** Si calcola la packing fraction per un reticolo quadrato. Il volume della cella unitaria è  $a^2$ . Per calcolare il volume di pertinenza totale (detto anche volume pieno) conviene seguire il modo seguente: la cella unitaria contiene quattro atomi, ma ogni atomo contribuisce solo un quarto perché appartiene a quattro celle diverse, dunque il volume occupato è

$$4 \cdot \frac{1}{4} \cdot \pi \frac{d_{nn}^2}{4} = \frac{\pi}{4} a^2, \quad d_{nn} = a$$

La packing fraction è data

$$PF = \frac{\frac{\pi}{4} a^2}{a^2} = \frac{\pi}{4}$$

Maggiore è la PF e minore è il volume non occupato detto anche zona vuota del reticolo. Un reticolo con una PF elevata si dice close-packed.

**Reticolo rettangolare.** Si calcola la PF del reticolo rettangolare. Esso risulta essere meno close-packed rispetto a quello quadrato. Si utilizzano le dimensioni dell'esempio fatto in precedenza:  $a_1 = \frac{a}{2}$  e  $a_2 = a$ . Il volume della cella unitaria è

$$V_c = \frac{1}{2}a^2$$

Ogni cella contiene quattro atomi che contribuiscono un quarto perché appartenenti a quattro celle diverse

$$\text{PF} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} \cdot \pi \frac{d_{\text{nn}}^2}{4}}{\frac{1}{2}a^2} = \frac{\pi}{8}, \quad d_{\text{nn}} = \frac{1}{2}a$$

Da questo risulta chiaro che la PF del reticolo rettangolare è inferiore a quella del reticolo quadrato. [r] cambiare esempi con  $\frac{1}{2}$  ed  $\frac{1}{3}$  in 2 e 3 per convenienza?

## 14.2 Cella unitaria e cella primitiva

Si consideri un reticolo quadrato ed una cella unitaria che copre nove atomi. Se traslata, allora ricopre il reticolo (quindi è unitaria), ma con sovrapposizioni a differenza di quella più piccola (che copre quattro atomi). Una cella unitaria che ricopre l'intero reticolo senza sovrapposizioni si dice cella primitiva del reticolo.

**Osservazione.** La scelta della cella primitiva non è unica, ma tutte le celle primitive hanno lo stesso volume  $V_p$ . Tenendo fissi gli atomi del reticolo, si può traslare una cella unitaria di modo che sia chiara la corrispondenza biunivoca tra atomi e celle unitarie. Questo implica che

$$V_p = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$$

cioè è pari al volume per atomo. Questa formula è ben definita anche nel limite  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$ . Tale volume è indipendente dalla scelta della cella primitiva.

**Cella di Wigner-Seitz.** Tramite la decomposizione di Voronoi, si può definire la cella primitiva di Wigner-Seitz:

- si sceglie un punto del reticolo come origine (ogni punto è equivalente ad ogni altro);
- si determina il luogo dei punti dello spazio tali per cui la distanza dall'origine è inferiore alla distanza con tutti gli altri punti del reticolo;
  - ◊ si unisce l'origine a tutti i punti del reticolo (in pratica basta unirla solo ad un sottoinsieme di punti),
  - ◊ si tracciano le rette (piani in tre dimensioni) perpendicolari ai segmenti che uniscono l'origine ai vari punti passanti per i punti medi (cioè gli assi dei segmenti che uniscono l'origine ai punti);
  - ◊ si traccia l'involuppo totale.

[immagine] Si noti che aggiungere segmenti che uniscono l'origine con punti più lontano non cambia la cella primitiva trovata che, in questo esempio è un rettangolo. In altri casi, la cella di Wigner-Seitz è meno intuitiva.

## 14.3 Reticoli in tre dimensioni – reticolo cubico semplice

Si consideri un reticolo definito dai vettori primitivi

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z}$$

I primi vicini sono sei a distanza  $d_{nn} = a$ . Pochi sistemi in natura cristallizzano in un reticolo cubico semplice. Un esempio importante è il sale NaCl in cui ogni atomo di sodio ha sei atomi di cloro vicini e viceversa. Tuttavia, essendo composto da due elementi diversi, il cloruro di sodio è meglio descritto utilizzando la nozione di reticolo con base.

Il vero interesse del reticolo cubico semplice risiede nell'essere la struttura base a partire da cui ne si possono costruire di più complesse corrispondenti al tipo di cristallo che caratterizza vari elementi o composti. Si vedono due esempi importanti.

**Reticolo body-centered cubic.** Il reticolo cubico a corpo centrato (bcc), si ottiene costruendo un reticolo cubico semplice aggiungendo un ulteriore punto al centro di ogni cubo. Una possibile terna primitiva è data da

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

Ogni atomo ha otto primi vicini a distanza  $d_{nn} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ . Risulta conveniente generale il reticolo bcc a partire da una terna simmetrica

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Materiali che cristallizzano in un reticolo bcc sono il ferro (o il cromo) con tutti gli elementi alcalini.

**Reticolo face-centered cubic.** Il reticolo cubico a facce centrate (fcc) è un altro tipo di reticolo cubico. Esso si può ottenere a partire da un reticolo cubico semplice a cui si aggiunge un punto in mezzo ad ogni delle sei facce del cubo. Una terna primitiva conveniente è

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

Il numero di primi vicini è dodici. Per visualizzare bene i vicini conviene concentrarsi sul punto  $P$  appartenente alla faccia superiore del cubo. Quattro primi vicini hanno  $z = z_P$ , altri quattro con  $z = z_P - \frac{1}{2}a$  e altri quattro ancora con  $z = z_P + \frac{1}{2}a$ . In totale dodici con distanza

$$d_{nn} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

**Osservazione.** Il volume della cella primitiva di un reticolo di Bravais generato dalla terna  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  può essere calcolato come

$$V_p = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$$

## 14.4 Reticoli con base

Si consideri la disposizione esagonale regolare simile al favo delle api. Esso equivale a due reticoli triangolari [immagine]. Questo non si tratta di un reticolo di Bravais: punti su reticoli triangolari diversi non sono equivalenti e non si trovano  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  tali che

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$$

Risulta evidente che i soli punti rossi ed i soli punti neri sono un reticolo di Bravais. Siano  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  la coppia generatrice dei punti rossi  $\{\vec{R}\}$ . Per ottenere i punti neri, e quindi l'intero insieme di punti originale, basta aggiungere all'insieme dei punti rossi  $\{\vec{R}\}$  tutti i vettori individuati dalla somma con  $\vec{b}$  cioè l'insieme  $\{\vec{R} + \vec{b}\}$ . Il reticolo esagonale è un reticolo con base, dove la base è composta da due elementi:  $\{\vec{0}, \vec{b}\}$  dove  $\vec{0}$  è il vettore origine. Un reticolo come base può essere completamente identificato dalla terna (o coppia in due dimensioni) generatrice del reticolo di Bravais sottostante e dai vettori della base. Si noti che un reticolo di Bravais è anche un reticolo con base in cui la base è composta da un unico elemento  $\{\vec{0}\}$ .

Lo stesso reticolo di Bravais può essere visto come un diverso reticolo con base. Ad esempio, il reticolo bcc si può intendere come reticolo di Bravais cubico semplice con base di due vettori  $\{\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$ . Parimenti, un reticolo fcc si può vedere come un reticolo cubico semplice con base di quattro vettori

$$\left\{ \vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \right\}$$

In questo modo si evidenzia la stretta relazione tra i reticoli cubico semplice, bcc e fcc: tutti e tre cubici. Tale relazione si estende anche al reticolo a diamante (in cui cristallizzano C, Si, Ge, As, etc) che non è un reticolo di Bravais, ma è un reticolo fcc con base composta da due vettori

$$\left\{ \vec{0}, \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right\}$$

Esso è formato da due reticoli fcc, il secondo dei quali traslato lungo la diagonale principale.

## 15 Reticolo reciproco

Sia  $\{\vec{R}\}$  un insieme infinito di punti di un reticolo di Bravais. Sia  $\vec{r}$  un vettore posizione in  $\mathbb{R}^3$  e  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  un'onda piana con la seguente proprietà

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}, \quad \forall \vec{r}, \vec{R}$$

L'onda piana  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  ha la periodicità del reticolo. Questa proprietà implica

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1, \quad \forall \vec{R}$$

Tale relazione seleziona dei valori particolari di  $\vec{k}$ .

### Lezione 27

**Esempio.** Si determinano i valori di  $\vec{k}$  che soddisfano la proprietà precedente per un reticolo di Bravais quadrato

gio 09 mar  
2023 13:30

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$$

Si pone

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2$$

con coefficienti e vettori da determinare. Se  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , soddisfatto quando

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

allora

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi n_1 k_1 + 2\pi n_2 k_2 \implies e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = e^{2\pi i n_1 k_1} e^{2\pi i n_2 k_2} = 1$$

Questo accade se

$$\cos(2\pi n_1 k_1) = \cos(2\pi n_2 k_2) = 1 \implies n_i k_i \in \mathbb{Z} \implies k_i \in \mathbb{Z}$$

**Reticolo reciproco.** I vettori  $\vec{G}$  che soddisfano la relazione di periodicità  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$  per ogni  $\vec{R}$  costituiscono un reticolo di Bravais detto reticolo reciproco del reticolo diretto  $\{\vec{R}\}$ . Si è visto un reticolo reciproco in modo costruttivo per il reticolo quadrato, ma la metodologia è facilmente generalizzabile: dato il reticolo diretto  $\{\vec{R}\}$  generato dalla terna  $\vec{a}_i$ , i vettori  $\vec{G}$  tali per cui vale la relazione di periodicità definiscono un reticolo di Bravais detto reticolo reciproco. Tale reticolo può essere generato da una terna  $\vec{b}_i$  per cui vale  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

**Osservazione.** Considerato il caso semplice di un reticolo quadrato, si è trovato

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Il reticolo reciproco di un reticolo quadrato di passo reticolare  $a$  è un reticolo quadrato di passo reticolare  $\frac{2\pi}{a}$ .

**Osservazione.** La relazione di periodicità

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{R} \cdot \vec{G}} = 1$$

afferma che il reticolo reciproco del reticolo reciproco è il reticolo diretto di partenza.

## 15.1 Costruzione

Si vede il metodo esplicito di costruzione del reticolo reciproco.

**Proposizione.** Dato il reticolo di Bravais

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Il reticolo reciproco ad esso associato si può generare tramite la terna generatrice

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_p}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_p}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_p}, \quad V_p = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

**Dimostrazione.** Si consideri

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad m_i, n_j \in \mathbb{Z}$$

Se  $\vec{G}$  appartiene al reticolo reciproco, allora vale

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1, \quad \forall \vec{R}$$

Questo è garantito dalla condizione  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ . Senza perdita di generalità, ci si limita a dimostrare che  $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi$  e  $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0$ . Infatti

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_p} \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = 2\pi$$

Analogamente

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_p} \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = 0$$

perché  $\vec{a}_3 \times \vec{a}_1$  è perpendicolare a  $\vec{a}_1$ .

**Reticolo cubico semplice.** Si sfrutta il metodo esplicito per trovare il reticolo reciproco associato ai tre reticoli cubici visti. Un reticolo cubico semplice ha terna primitiva data da

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad V_p = a^3$$

Il reticolo reciproco ha terna

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Il reticolo reciproco di un reticolo cubico semplice di parametro reticolare  $a$  è un reticolo cubico semplice di lato  $\frac{2\pi}{a}$ . Si noti che la cella primitiva del reticolo reciproco è un cubo di lato  $\frac{2\pi}{a}$ , dunque il suo volume è

$$\frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{V_p} = V_{PR}$$

dove PR sta per “primitiva reciproco”. Questo risultato si può dimostrare valido per ogni reticolo di Bravais.

**Reticolo fcc.** La terna primitiva è

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad V_p = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4}$$

Il volume della cella primitiva è un quarto della cella cubica convenzionale. Infatti, la cella cubica contiene quattro atomi ed il suo volume deve essere quattro volte quello della cella fcc primitiva. Noto il volume  $V_p$  si può trovare il reticolo reciproco

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}}{2}, \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}}{2}, \quad \vec{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}}{2}$$

cioè il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un reticolo bcc con cella cubica convenzionale di lato  $\frac{4\pi}{a}$ .

**Reticolo bcc.** La terna primitiva è data

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Si dimostra che il reticolo reciproco di un reticolo bcc con lato della cella cubica convenzionale pari ad  $a$  è un reticolo fcc con cella cubica convenzionale di lato  $\frac{4\pi}{a}$ .

**Definizione.** Dato un reticolo  $\{\vec{R}\}$  ed il suo reciproco  $\{\vec{G}\}$ , la cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco si chiama prima zona di Brillouin (IBZ) del reticolo  $\{\vec{R}\}$ .

Ad esempio, la prima zona di Brillouin di un reticolo bcc è un dodecaedro rombico (in quanto cella di Wigner-Seitz di un reticolo fcc il quale è il reticolo reciproco di un reticolo bcc). La prima zona di Brillouin di un reticolo cubico semplice è un cubo. La prima zona di Brillouin di un reticolo fcc è un ottaedro troncato.

**Osservazione.** La prima zona di Brillouin di un diamante non è ben definita perché il diamante non è un reticolo di Bravais: il suo reticolo reciproco non è definito. Quando si tratta del reticolo reciproco del diamante, si dà per scontato che il diamante possa essere visto come un reticolo fcc con base e si associa il reticolo reciproco del fcc (e la sua prima zona di Brillouin).

## 16 Piani reticolari, diffrazione e piani di Bragg

### 16.1 Piani reticolari

Si consideri un reticolo di Bravais  $\{\vec{R}\}$ . Si definisce piano reticolare un piano che passi per almeno tre punti non collineari del reticolo. Se il reticolo è infinito, allora questo implica che il piano passa per infiniti punti del reticolo.

**Osservazione.** Risulta sempre possibile associare tutti i punti del reticolo a famiglie di piani reticolari paralleli. Si noti che maggiore è la densità di punti lungo un piano e maggiore è la distanza tra piani paralleli consecutivi.

**Teorema.** Si consideri una qualunque famiglia di piani reticolari e sia  $d$  la distanza tra due piani successivi. Esistono dei vettori del reticolo reciproco perpendicolari ai piani della famiglia. Quello con lunghezza minore ha modulo  $\frac{2\pi}{d}$ .

Viceversa, scelto un qualunque vettore  $\vec{G}$  del reticolo reciproco, esiste una famiglia di piani reticolari separati da una distanza  $d$  qualora  $\frac{2\pi}{d}$  sia la lunghezza minima tra tutti i vettori del reticolo reciproco paralleli a  $\vec{G}$ .

**Dimostrazione.** Si dimostra solamente l'implicazione diretta. [immagine] Sia  $\hat{n}$  il vettore normale ai piani e sia

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{d} \hat{n}$$

Se  $\vec{r}$  appartiene ad un piano perpendicolare a  $\vec{G}$  allora  $\vec{G} \cdot \vec{r}$  è indipendente da  $\vec{r}$  e quindi pure la quantità  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ . Il prodotto scalare dipende dallo specifico piano perpendicolare a  $\vec{G}$ . Presi due piani perpendicolari a  $\vec{G}$  (quindi tra loro paralleli), se sono distanti  $d = |\vec{d}|$  con  $\vec{d} \parallel \hat{n}$ , allora

$$e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{d})} = e^{i\frac{2\pi}{d} \hat{n} \cdot (\vec{r} + \vec{d})} = e^{i\frac{2\pi}{d} \hat{n} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Pertanto  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$  assume lo stesso valore su qualunque piano della famiglia considerata. Uno di tali piani contiene l'origine in quanto la famiglia di piani passa per tutti i punti del reticolo tra cui  $\vec{R} = \vec{0}$ : quindi  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{0}} = 1$ . Per quanto detto

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1, \quad \forall \vec{R}$$

Dunque  $\vec{G}$  è un vettore del reticolo reciproco. Si può arrivare alla conclusione  $e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{d})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$  considerando multipli interi

$$\vec{G} = m \frac{2\pi}{d} \hat{n}, \quad m \in \mathbb{Z}, \quad m \neq 0$$

ma si richiede  $|m| \geq 1$  affinché  $\vec{G}$  sia il vettore di modulo minore.

**Indici di Miller.** Solitamente un piano è individuato dalla propria normale. Nella teoria dei cristalli, la convenzione è descrivere un piano reticolare tramite il vettore del reticolo reciproco di lunghezza minore perpendicolare al piano. Se tale vettore è del tipo

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

allora  $h$ ,  $k$  ed  $l$  sono gli indici di Miller ed il piano si indica dalla terna  $(h, k, l)$ . Per i reticoli cubici, gli indici di Miller sono equivalenti alle componenti della normale al piano.

Ad esempio, si consideri un reticolo cubico semplice. Si vuole descrivere il piano parallelo al piano  $\vec{a}_1\vec{a}_3$ . Il reticolo reciproco di un reticolo cubico semplice è un reticolo cubico semplice a sua volta di lato  $\frac{2\pi}{a}$ . Il vettore del reticolo reciproco di lunghezza minore tra quelli perpendicolari al piano ha componenti  $(0, \frac{2\pi}{a}, 0)$  rispetto la base  $\vec{a}_j$  e  $(0, 1, 0)$  rispetto a  $\vec{b}_j$ . Quest'ultima terna costituisce gli indici di Miller. Si potrebbe arrivare alla stessa terna senza considerare il reticolo reciproco, ma trovando le componenti della normale al piano nello spazio (diretto). Una volta nota la corrispondenza, indicizzare i piani di un cubo semplice diventa immediato. Sovente si utilizza una scrittura senza virgole, dove il segno negativo è sostituito da una soprallineatura

$$(111), \quad (100), \quad (011), \quad (1\bar{1}1)$$

La scrittura con le parentesi graffe  $\{100\}$  indica il piano (100) e quelli equivalenti per simmetria come

$$(010), \quad (001), \quad (\bar{1}00), \quad \dots$$

Le parentesi quadre indicano direzioni in un cristallo: la normale al piano (001) è parallela alla direzione [001] che è equivalente alle direzioni

$$[010], \quad [001], \quad [\bar{1}00], \quad \dots$$

indicate globalmente come  $\langle 100 \rangle$ .

**Osservazione.** Ogni piano reticolare di un reticolo fcc o bcc è anche un piano reticolare del reticolo cubico semplice sottostante. Grazie a ciò, anche nei reticoli bcc e fcc indicizzare i piani atomici con gli indici di Miller non richiede di considerare il reticolo reciproco.

## 16.2 Diffrazione da cristalli

La distanza tra atomi vicini in un cristallo è dell'ordine di qualche angstrom. Se un cristallo viene investito da una radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda confrontabile (corrispondente ad un'energia dell'ordine dei keV cioè raggi X), allora è possibile osservare delle immagini di diffrazione. Lo stesso effetto si può ottenere usando particelle come elettroni, o neutroni, di energia tale da determinare una lunghezza d'onda di de Broglie confrontabile con il passo cristallino.

Si consideri lo strato più esterno di un cristallo investito da una radiazione X. La radiazione incidente può

- oltrepassare lo stato atomico,
- subire scattering elastico,
- subire scattering anelastico.

Questo ultimo processo è il meno probabile e si può trascurare. Per effetto dei primi due processi, all'interno del cristallo, due atomi vicini danno luogo alla configurazione in figura [immagine].

La distanza tra due raggi è  $\vec{d}$ . La differenza tra i **cammini ottici** è pari a

$$\Delta = |\hat{k} \cdot \vec{d}| + |\hat{k}' \cdot \vec{d}| = \hat{k} \cdot \vec{d} - \hat{k}' \cdot \vec{d} = \vec{d} \cdot (\hat{k} - \hat{k}'), \quad \hat{k} = \frac{\vec{k}}{k}, \quad \hat{k}' = \frac{\vec{k}'}{k'}$$

La condizione di interferenza costruttiva è

$$\Delta = m\lambda = \frac{2\pi m}{k} = \vec{d} \cdot (\hat{k} - \hat{k}') \implies 2\pi m = \vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')$$

Si scelga l'origine del reticolo in corrispondenza di uno dei due atomi considerati. La distanza  $\vec{d}$  corrisponde ad un vettore  $\vec{R}$  del reticolo e la condizione di interferenza costruttiva diventa

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \implies e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = e^{2\pi i m} = 1$$

Imponendo l'interferenza costruttiva con tutti gli atomi (cioè per ogni  $\vec{R}$ ) si ottiene

$$e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1, \quad \forall \vec{R}$$

Si ha la condizione di interferenza costruttiva quando  $\vec{k} - \vec{k}'$  è un vettore del reticolo reciproco. La condizione

$$e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1$$

viene detta condizione di Laue e permette, variando in modo sistematico gli angoli di incidenza della radiazione e di osservazione — e registrando i massimi di intensità —, di ricostruire l'intero reticolo reciproco e quindi quello diretto. La diffrazione dei raggi X è una tecnica sperimentale di fondamentale importanza per lo studio della struttura cristallina dei solidi.

**Piani di Bragg.** Esiste un modo più conveniente della condizione di Laue di formulare l'interferenza costruttiva. Sia  $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$ . Se la condizione di Laue è verificata, allora  $\vec{G}$  è un vettore del reticolo reciproco. Quindi

$$\begin{aligned} \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G} &\implies |\vec{k}'| = |\vec{k} - \vec{G}| = |\vec{k}| \implies |\vec{k}|^2 = |\vec{k} - \vec{G}|^2 = |\vec{k}|^2 + |\vec{G}|^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} \\ &\implies \frac{1}{2}|\vec{G}|^2 = \vec{k} \cdot \vec{G} = (\vec{k} \cdot \hat{G})|\vec{G}| \implies \frac{1}{2}|\vec{G}| = \vec{k} \cdot \hat{G} \end{aligned}$$



L'ultima uguaglianza è la condizione di Bragg. Illuminando un cristallo con una radiazione  $X$  di vettore d'onda  $\vec{k}$ , si ha la condizione di interferenza costruttiva quando esiste un vettore  $\vec{G}$  del reticolo reciproco tale per cui la proiezione di  $\vec{k}$  lungo  $\vec{G}$  è pari a  $\frac{1}{2}|\vec{G}|$ . Questo significa che la punta del vettore  $\vec{k}$  appartiene ad un piano perpendicolare a  $\vec{G}$  passante per il punto medio del segmento  $\overline{OG}$ . Tale piano si dice piano di Bragg.

Le condizioni di Laue e di Bragg sono equivalenti, ma la seconda ha il vantaggio di dipendere solo da  $\vec{k}$ .

**Osservazione.** Si è definita la prima zona di Brillouin essere la cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco. Per costruirla bisogna utilizzare la decomposizione Voronoi. In particolare, i piani perpendicolari ai segmenti sono i piani di Bragg. Si può dare una nuova definizione della prima zona di Brillouin come quella regione dello spazio  $\vec{k}$  (cioè spazio reciproco) raggiungibile dall'origine senza attraversare alcun piano di Bragg. Si può definire la seconda zona di Brillouin (e così le successive) come quella regione dello spazio  $\vec{k}$  raggiungibile dall'origine attraversando solamente un piano di Bragg. La zona  $n$ -esima di Brillouin è raggiungibile dall'origine attraversando esattamente  $n - 1$  piani di Bragg.

## 17 Teorema di Bloch e cristalli finiti

L'hamiltoniana di un solido è costituita dalla somma degli stessi termini visti caratterizzare l'hamiltoniana molecolare

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} + \dots$$

dove si trascurano i termini legati allo spin. I termini  $\hat{T}$  rappresentano l'energia cinetica ( $e$  per elettronica e  $n$  per nucleare), mentre  $\hat{V}$  rappresenta le interazioni tra le particelle specificate. Anche nello studio dei solidi si può sfruttare l'approssimazione adiabatica separando il problema elettronico da quello nucleare. Per assegnate le posizioni nucleari  $R$ , l'hamiltoniana elettronica è del tipo

$$\hat{H}_{\text{elet}} = \hat{T}_{\text{elet}} + \hat{V}_{e-n}(R) + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}(R), \quad \hat{H}_{\text{elet}}\chi_{\text{elet}}(r|R) = E_{\text{elet}}\chi_{\text{elet}}(r|R)$$

dove  $\hat{V}_{n-n}(R)$  è costante, la scrittura  $(r|R)$  indica "dato  $R$ " o "per  $R$  assegnato", la variabile  $r$  indica tutte le posizioni elettroniche ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ ), la variabile  $R$  indica tutte le posizioni nucleari ( $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots$ ). Si studia solamente lo stato elettronico fondamentale: come nel caso atomico e molecolare, anche nei solidi considerare gli elettroni congelati nello stato fondamentale è un'ottima approssimazione. L'equazione

$$\hat{H}_{\text{elet}}\chi_{\text{elet}}^0 = E_{\text{elet}}^0\chi_{\text{elet}}^0$$

rimane complessa da risolvere a causa del termine  $\hat{V}_{e-e}$  che non permette la scrittura

$$\hat{H}_{\text{elet}} = \sum_i \hat{h}(i)$$

dove  $\hat{h}(i)$  è l'hamiltoniana di singolo elettrone. Si presuppone essere possibile introdurre un opportuno potenziale efficace a singola particella tale per cui

$$\hat{H}_{\text{elet}} \approx \sum_i \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i)$$

dove  $U(\vec{r}_i)$  descrive sia l'interazione tra gli elettroni ed i nuclei fissi sia l'interazione elettrone-elettrone seppur in modo approssimato. Si noti che, in assenza di quest'ultima, la scrittura

$$\hat{H}_{\text{elet}} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i)$$

sarebbe esatta con il potenziale pari a

$$U(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}$$

Una volta risolta l'equazione di Schrödinger a particella singola

$$\hat{h}\Psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\vec{r})$$

l'energia totale dello stato fondamentale di tutti gli elettroni del sistema può essere determinata riempiendo i livelli di singola particella a partire dal più basso, tenendo conto del principio di esclusione di Pauli. La funzione d'onda elettronica corrispondente è costruita come determinante di Slater delle funzioni d'onda a singola particella corrispondenti ai livelli occupati.

Da quanto detto emerge l'importanza dell'equazione di Schrödinger a singolo elettrone

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r})$$

Per semplicità, si evita di specificare la dipendenza del potenziale  $U$ , e quindi delle funzioni d'onda  $\Psi$  e dei livelli  $\varepsilon$ , dalle posizioni nucleari  $R$  assegnate. L'equazione sopra è una generale equazione di Schrödinger a singola particella: per comprendere le sue previsioni è necessario fornire maggiori informazioni sul potenziale  $U(\vec{r})$ .

Finora si è considerato un qualunque sistema composto da nuclei ed elettroni. Ci si concentra su di un solido cristallino. Ci si concentra sui solidi cristallini in cui le posizioni dei nuclei  $R$  corrispondono ai punti  $\{\vec{R}\}$  di un reticolo di Bravais. Indipendentemente dalla precisa forma del potenziale  $U$ , risulta evidente valere

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

Essendo tutti i punti di un reticolo equivalenti, è chiaro che un elettrone è soggetto allo stesso potenziale in posizioni equivalenti.

**Definizione.** Dato un reticolo di Bravais  $\{\vec{R}\}$ , se  $f$  è una funzione tale per cui

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

allora si dice che  $f$  ha la periodicità del reticolo.

## 17.1 Teorema di Bloch

**Teorema.** Considerato un reticolo di Bravais  $\{\vec{R}\}$  e un'hamiltoniana a particella singola

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}), \quad U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

allora le auto-funzioni di  $\hat{h}$ , soluzioni dell'equazione  $\hat{h}\Psi = \varepsilon\Psi$ , possono essere scritte come prodotto tra un'onda piana ed una funzione con la periodicità del reticolo

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad f_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = f_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

Non si dimostra il teorema di Bloch, ma si analizzano alcune conseguenze.

**Prima conseguenza.** Le auto-funzioni  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  non hanno la periodicità del reticolo a causa di un fattore di fase

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} f_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Talvolta, il teorema di Bloch è enunciato in modo equivalente come: alle auto-funzioni di  $\hat{h}$  si può associare un vettore  $\vec{k}$  tale per cui

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

**Seconda conseguenza.** Da tale relazione deriva

$$\left| \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \right|^2 = \left| \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2$$

Dunque la densità di probabilità di trovare un elettrone in un certo punto ha la periodicità del reticolo, come da intuizione.

## Lezione 28

**Terza conseguenza.** Si inserisce la soluzione

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f_{\vec{k}}(\vec{r})$$

nell'equazione di Schrödinger

$$\hat{h} \Psi_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}$$

Per semplicità, si considera il caso monodimensionale

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + U(x) \right] e^{ikx} f_{\vec{k}}(x) &= \varepsilon_{\vec{k}} e^{ikx} f_{\vec{k}}(x) \\ \frac{\hbar^2}{2m} [-i \partial_x + k]^2 f_{\vec{k}}(x) + U(x) f_{\vec{k}}(x) &= \varepsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(x) \end{aligned}$$

In tre dimensioni si ha

$$\frac{\hbar^2}{2m} [-i \nabla + \vec{k}]^2 f_{\vec{k}}(\vec{r}) + U(\vec{r}) f_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\vec{r})$$

cioè l'equazione agli autovalori per l'operatore hermitiano

$$\hat{H}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} [-i \nabla + \vec{k}]^2 + U(\vec{r}), \quad f_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = f_{\vec{k}}(\vec{r})$$

la condizione al contorno (la seconda) ricorda il problema di una particella confinata in una buca tridimensionale con condizioni periodiche: risulta intuitivo comprendere che l'equazione di Schrödinger sopra ammette spettro discreto  $\varepsilon_{\vec{k},n}$  indicizzato da  $n$ : un numero intero detto indice di banda. Si noti che  $\hat{H}_{\vec{k}}$  dipende dal parametro  $\vec{k}$ : variandolo con continuità, si variano con continuità anche gli autovalori  $\varepsilon_{\vec{k},n}$ . Per distinguere la dipendenza continua da  $\vec{k}$  da quella discreta da  $n$ , gli autovalori dell'equazione di Schrödinger vengono indicati con  $\varepsilon_n(\vec{k})$ .

**Teorema.** Considerando anche l'indice di banda, il teorema di Bloch si può riformulare nel modo seguente. Considerato un reticolo di Bravais  $\{\vec{R}\}$  ed un'hamiltoniana a particella singola

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}), \quad U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

allora le auto-funzioni e gli autovalori di  $\hat{h}$  sono della forma

$$\hat{h} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \Psi_{n,\vec{k}}$$

dove  $n$  è un indice discreto e  $\vec{k}$  un indice continuo con

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad f_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = f_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

**Quarta conseguenza.** Si consideri un vettore  $\vec{k}$  generico nello spazio  $\vec{k}$  in cui si rappresenta anche il reticolo reciproco. Si hanno due possibilità:  $\vec{k}$  appartiene o meno alla prima zona di Brillouin.

Se  $\vec{k}$  non appartiene alla prima zona di Brillouin, allora esiste un vettore  $\vec{G}$  del reticolo reciproco tale per cui

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$$

con  $\vec{k}'$  nella prima zona di Brillouin (cioè si trasla la zona di Brillouin che è una cella primitiva). Si consideri la funzione d'onda di Bloch corrispondente a  $\vec{k}$ . Si utilizza la seconda formulazione del teorema di Bloch

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

In realtà, l'indice  $\vec{k}$  è dato dal termine  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ . Se

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r})$$

allora l'indice giusto per la funzione d'onda  $\Psi$  è  $\vec{k}'$  da cui  $\Psi_{n\vec{k}'}$ . Tuttavia, gli indici  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  sono equivalenti, descrivono la stessa soluzione. Nel descrivere un elettrone in un cristallo, i vettori  $\vec{k}$ , che caratterizzano le funzioni di Bloch  $\Psi_{n\vec{k}}$ , possono essere confinati nella prima zona di Brillouin. Estendendo la descrizione a tutto lo spazio  $\vec{k}$ , sia le  $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  sia i corrispondenti livelli energetici  $\varepsilon_n(\vec{k})$  hanno la periodicità del reticolo reciproco

$$\Psi_{n(\vec{k}+\vec{G})}(\vec{r}) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}) = \varepsilon_n(\vec{k}), \quad \forall \vec{G}$$

**Velocità media su di un auto-stato di Bloch.** Si veda Ashcroft & Mermin, appendice E. Si consideri fissato l'indice  $n$  di banda. Sia  $|\vec{q}| \approx 0$ , si sviluppa lo spettro al secondo ordine

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{q}) \approx \varepsilon_n(\vec{k}) + \sum_{i=1}^3 [\partial_{k_i} \varepsilon_n(\vec{k})] q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} [\partial_{k_i k_j}^2 \varepsilon_n(\vec{k})] q_i q_j$$

Come visto in precedenza, i livelli  $\varepsilon_n(\vec{k})$  non solo sono gli autovalori di

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$$

corrispondenti alle auto-funzioni

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

ma possono essere visti come autovalori dell'operatore

$$\hat{H}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} - i\nabla]^2 + U$$

relativi alle auto-funzioni  $f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ :

$$\hat{H}_{\vec{k}} f_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) f_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Segue che  $\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{q})$  sono autovalori di

$$\hat{H}_{\vec{k}+\vec{q}} = \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} + \vec{q} - i\nabla]^2 + U$$

Al prim'ordine in  $|\vec{q}|$  si ha

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\vec{k}+\vec{q}} &\approx \frac{\hbar^2}{2m} [|\vec{k}|^2 - \nabla^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{q} - 2i\vec{k} \cdot \nabla - 2i\vec{q} \cdot \nabla] + U \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} - i\nabla]^2 + \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot [\vec{k} - i\nabla] + U \\ &= \hat{H}_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot (\vec{k} - i\nabla) = \hat{H}_{\vec{k}} + \hat{H}_I \end{aligned}$$

dove  $\hat{H}_I$  è una perturbazione non dipendente dal tempo. Tramite la teoria delle perturbazioni al prim'ordine, l'effetto dell'hamiltoniana  $\hat{H}_I$  è quello di modificare i livelli  $\varepsilon_n(\vec{k})$  di  $\hat{H}_{\vec{k}}$  in

$$\varepsilon_n(\vec{k}) + \langle f_n(\vec{k}) | \hat{H}_I | f_n(\vec{k}) \rangle \equiv \varepsilon_n^I(\vec{k})$$

Si nota valere

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n\vec{k}} | \vec{q} \cdot (-i\nabla) | \Psi_{n\vec{k}} \rangle &= \langle \Psi_{n\vec{k}} | \vec{q} \cdot (-i\nabla) | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f_{n\vec{k}} \rangle \\ &= \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f_{n\vec{k}} | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{q} \cdot (\vec{k} - i\nabla) f_{n\vec{k}} \rangle = \langle f_{n\vec{k}} | \vec{q} \cdot (\vec{k} - i\nabla) | f_{n\vec{k}} \rangle \end{aligned}$$

Pertanto, al primo ordine della teoria perturbativa si ha

$$\varepsilon_n^I(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}) + \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2}{m} q_i \langle \Psi_{n\vec{k}} | (-i\nabla) | \Psi_{n\vec{k}} \rangle$$

che confrontata con

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{q}) \approx \varepsilon_n(\vec{k}) + \sum_{i=1}^3 [\partial_{k_i} \varepsilon_n(\vec{k})] q_i$$

fornisce la relazione

$$\partial_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m} \langle \Psi_{n\vec{k}} | (-i\nabla) | \Psi_{n\vec{k}} \rangle \implies \frac{1}{\hbar} \partial_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = \vec{v}_n(\vec{k})$$

dove  $\vec{v}_n(\vec{k})$  rappresenta la velocità media di un elettrone in uno stato di Bloch

$$\vec{v}_n(\vec{k}) \equiv \langle \Psi_{n\vec{k}} | \frac{-i\hbar\nabla}{m} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle$$

Dal teorema di Ehrenfest, la velocità media è

$$d_r \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\vec{r}}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\vec{r}}, \hat{p}^2] \rangle \frac{1}{2m} = \frac{1}{m} \langle \hat{\vec{p}} \rangle$$

L'espressione

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \partial_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

risulta essere interessante. Essa afferma che un elettrone in un auto-stato di Bloch ha una velocità media non nulla, indipendente dal tempo. Intuitivamente, si potrebbe pensare che un elettrone in movimento in un cristallo subisca degli urti con i nuclei che ne alterano la velocità. Tuttavia, i nuclei sono già inclusi nel calcolo di  $\vec{v}_n(\vec{k})$ : l'intuizione è errata. Ad alterare il moto elettronico sono eventuali difetti nel cristallo che rompono la simmetria, e le vibrazioni termiche dei nuclei attorno alle proprie posizioni di equilibrio. Un reticolo ideale non frena il moto elettronico.

## 17.2 Modello cristallo quasi-vuoto – quasi-empty lattice

L'elettrone libero rientra nel teorema di Bloch nel caso estremo in cui

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) = 0$$

Per l'elettrone libero vale

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Successivamente, si concilia tale forma con quella prevista dal teorema di Bloch  $\varepsilon = \varepsilon_n(\vec{k})$ , in particolare cosa rappresenta l'indice di banda. Inoltre, si vede in che modo confinare i vettori  $\vec{k}$  nella prima zona di Brillouin e continuare a descrivere tutte le soluzioni. Bisogna presupporre che l'elettrone, per quanto libero, si trovi all'interno di un reticolo di Bravais assegnato, ma con

$U \approx 0$  (modello quasi-empty lattice). Per semplicità, si presuppone che il reticolo sia un reticolo cubico semplice. I livelli

$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

sono funzioni di tre variabili. Nello studio delle proprietà elettroniche dei reticoli, si ricorre a grafici bidimensionali rappresentando  $\varepsilon(\vec{k})$  con un vettore  $\vec{k}$  libero di variare lungo una specifica direzione cristallina.

Ad esempio, la direzione  $[100]$  lungo la quale  $k_y = k_z = 0$  si ha

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e}k^2$$

Per dare una descrizione secondo il teorema di Bloch di tale relazione, basta considerare il comportamento quadratico dei livelli  $\varepsilon$  in funzione di  $\vec{k}$  solo per  $\vec{k}$  appartenente alla prima zona di Brillouin (cioè  $|k| \in [0, \frac{\pi}{a}]$ ) e assegnare l'indice di banda  $n = 1$  a tale tratto.

Si consideri la curva nell'intervallo  $-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a}$  e la si trasli del vettore del reticolo reciproco  $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ . Analogamente, si consideri la curva per  $\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}$  e la si trasli del vettore del reticolo reciproco  $(-\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ . L'unione dei due tratti fornisce la banda  $n = 2$  [immagine]. Continuando a procedere in tal modo (e trasformando via via per vettori del reticolo reciproco di lunghezza maggiore) si può rappresentare tutta la parabola nella prima zona di Brillouin associando i vari indici di banda.

Per rappresentare bene la complessa dipendenza dello spettro  $\varepsilon$  da  $\vec{k}$ , vengono riportati i livelli  $\varepsilon(\vec{k})$  lungo diverse direzioni nello spazio  $\vec{k}$ .

Si consideri il reticolo fcc [immagine]. Tutte le curve che si possono disegnare sono rami di parabola ottenuti inserendo l'appropriata relazione tra  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  lungo una determinata direzione all'interno di

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Ad esempio, dato che

$$\Gamma = (0, 0, 0), \quad L = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$$

Allora

$$k_x = k_y = k_z = k \implies \varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}3k^2$$

Ovviamente, gli elettroni in un solido cristallino non sono liberi e la struttura a banda sopra rappresentata è troppo semplice. Successivamente, si vede come alcune bande non sono, almeno per alcuni tratti, così dissimili da quelle dell'elettrone (quasi) libero. Prima di studiare un metodo adatto al calcolo delle bande e di analizzare le vere bande di alcuni materiali, è bene considerare l'effetto della finitezza di ogni cristallo reale (d'altra parte, i reticoli di Bravais sono infiniti).

## Lezione 29

### 17.3 Cristalli finiti

Il teorema di Bloch richiede che

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

del reticolo di Bravais. Di conseguenza, in linea di principio, il teorema di Bloch si applica solo a sistemi infiniti. Nella realtà, i cristalli sono finiti. La rottura della simmetria del cristallo introdotta dalle superfici che delimitano il cristallo stesso porta ad effetti molto interessanti ed importanti nello studio di sistemi con elevato rapporto superficie, volume (quantum dots, nanowires, nanoparticelle, etc). Se si è interessati a dimensioni macroscopiche, allora gli effetti di bulk dominano. La situazione si può schematizzare nel modo seguente: gli effetti di superficie importanti e gli effetti interni di bulk per cui il cristallo si comporta come se fosse infinito.

mer 15 mar  
2023 15:30

Si consideri un cubo di lato  $L$  e volume  $V = L^3$ . Si studiano solo le proprietà di bulk imponendo opportune condizioni periodiche al contorno dette Born-von Karman. In particolare, se il cristallo è del tipo

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_j \in \{1, 2, \dots, N_j\}$$

e quindi è formato da un numero finito di atomi  $N = N_1 N_2 N_3$ , allora basta imporre

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3$$

cioè condizioni analoghe a quelle che si impongono quando si studia la particella nella buca con condizioni periodiche al contorno. Si noti che la condizione precedente ristabilisce la simmetria traslazionale del cristallo: si ha una ciclicità. Essa è legittima quanto si considerano fissi i nuclei nelle proprie posizioni di equilibrio. Inoltre, permette di calcolare le bande teoriche (tramite tecniche numeriche) considerando solo pochi atomi (al limite solo uno).

**Conseguenze.** Si studiano le conseguenze di tale condizione quando combinata con il teorema di Bloch. Risulta comodo scrivere il vettore  $\vec{k}$  nella base  $\{\vec{b}_i\}$  del reticolo reciproco caratterizzato dalla relazione  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ :

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3, \quad k_i \in \mathbb{R}$$

Il teorema di Bloch prevede che

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = e^{i\vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{2\pi i N_j k_j} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Dalla condizione precedente segue

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

che, confrontata con l'espressione sopra, porta alla condizione

$$e^{2\pi i N_j k_j} = 1 \implies 2\pi N_j k_j = 2\pi m_j \implies k_j = \frac{m_j}{N_j}, \quad m_j \in \mathbb{Z}$$

Per un cristallo finito composto da  $N = N_1 N_2 N_3$  atomi, i vettori  $\vec{k}$  di Bloch sono della forma

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3$$

Le componenti del vettore  $\vec{k}$  nella base  $\{\vec{b}_i\}$  sono numeri razionali.

**Vettori corrispondenti a soluzioni distinte.** Si studia quanti vettori  $\vec{k}$  corrispondenti a soluzioni distinte esistono per il caso del reticolo cubico semplice con  $N_1 = N_2 = N_3 = N_{1D}$ ,  $N = N_{1D}^3$ . Il risultato trovato ha validità generale. Il volume della cella primitiva è  $V_p = a^3$  e deve valere  $V = N V_p$  dove  $V$  è il volume totale occupato dal cristallo. Inoltre, scegliendo come terna generica i vettori

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z}$$

allora

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{k}_x, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{k}_y, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{k}_z$$

Il volume della cella primitiva del reticolo reciproco è

$$V_{PR} = \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{V_p} = (2\pi)^3 \frac{N}{V}$$

Dunque

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_{1D}} \frac{2\pi}{a} \hat{k}_x + \frac{m_2}{N_{1D}} \frac{2\pi}{a} \hat{k}_y + \frac{m_3}{N_{1D}} \frac{2\pi}{a} \hat{k}_z$$

Al variare dei numeri interi relativi  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$ , i vettori  $\vec{k}$  formano un reticolo cubico semplice di lato  $\frac{2\pi}{aN_{1D}}$  nello spazio  $k$ . Ad ogni cubo di tale lato corrisponde un valore distinto di  $\vec{k}$ . Dividendo il volume della prima zona di Brillouin (cioè  $V_{PR}$ ) per il volume del cubo

$$\left[ \frac{2\pi}{aN_{1D}} \right]^3 = \frac{V_{PR}}{N}$$

si ottiene il numero totale di  $\vec{k}$  distinti, pari ad  $N$ . Ogni  $\vec{k}$  diverso può ospitare due elettroni, uno con spin up e l'altro con spin down.

Sebbene si sia ricavato questo risultato per un reticolo cubico semplice, esso ha validità generale così pure l'associazione di un determinato  $\vec{k}$  con il volume del cubo sopracitato. Un risultato utile successivamente è

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V_p N} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Il risultato del numero di  $\vec{k}$  distinti pari ad  $N$  vale per  $n$  fissato, cioè per una sola banda.

Si consideri un reticolo di Bravais finito in cui ogni atomo degli  $N$  totali contribuisca con  $Z$  elettroni al numero totale di elettroni  $N_{el} = ZN$ . Si ipotizzi esistere una sola banda. Allora tale banda può ospitare al massimo  $2N$  elettroni. Solamente per  $Z = 2$  è possibile riempire la banda. In generale, solo se gli atomi del reticolo hanno un numero pari di elettroni è possibile che tutte le bande (non vuote) siano completamente piene. La condizione è solo necessaria (ovvero se tutte le bande non vuote sono completamente piene, allora gli atomi del reticolo hanno un numero pari di elettroni; l'equivalente in logica è  $p \implies q$  dove  $p$  e  $q$  sono vere). Infatti, esistono solidi cristallini composti da atomi con un numero pari di elettroni che non hanno tutte le bande (non vuote) completamente piene ( $p$  è falsa,  $q$  è vera, l'implicazione è vera).

## 18 Tight binding e bande reali

Il modello quasi-empty lattice permette di comprendere una tipica struttura a bande, ma pone  $U = 0$  e considerare la legge di dispersione degli elettroni liberi è un'approssimazione estrema. Si vede il metodo tight binding (TB) per costruire bande più realistiche. Questo metodo è il LCAO, già visto per le molecole, applicato ai solidi cristallini. Essendo basato su combinazioni lineari di orbitali atomici, ci si aspetta che questo approccio descriva elettroni localizzati sugli atomi e quindi in una situazione opposta rispetto all'elettrone libero. Tuttavia, il metodo tight binding fornisce anche una discreta descrizione di alcuni metalli come gli alcalini o l'alluminio in cui gli elettroni sono quasi liberi.

Nel modello di Hückel applicato alle molecole poliatomiche si utilizza una funzione di prova del tipo

$$\Psi^T = \sum_i c_i \phi_i$$

dove  $\phi_i$  sono le funzioni d'onda atomiche (relative agli stessi numeri quantici) centrate sul nucleo  $i$ -esimo. Nel metodo tight binding si ha

$$\Psi^T(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

cioè una scrittura equivalente in cui si è sostituita la somma sui nuclei con la somma su tutti i vettori  $\vec{R}$  del reticolo reciproco (che sono in numero pari ad  $N$  finito) ipotizzando di lavorare con un cristallo finito e condizioni periodiche di Born-von Karman. Come già visto nel caso delle molecole, al fine di fornire una buona stima del livello elettronico più basso, è bene richiedere che la funzione  $\Psi^T$  abbia le stesse proprietà di simmetria dell'auto-funzione esatta. Nel caso di un reticolo, questo equivale a richiedere che la funzione soddisfi la proprietà di Bloch

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$



Si vede come la funzione d'onda soddisfa la proprietà precedente. Si impone  $c_{\vec{R}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  e quindi

$$\Psi_{\vec{k}}^T(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

Dunque

$$\Psi_{\vec{k}}^T(\vec{r} + \vec{R}') = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r} + \vec{R}' - \vec{R})$$

Posto  $\vec{R}'' \equiv \vec{R} - \vec{R}'$  si nota che per ogni  $\vec{R}'$  fissato, risulta essere equivalente sommare su tutti i possibili valori di  $\vec{R}$  oppure di  $\vec{R}''$ : si somma su tutto il reticolo. Pertanto

$$\Psi_{\vec{k}}^T(\vec{r} + \vec{R}') = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' + \vec{R}'')} \phi(\vec{r} - \vec{R}'') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \phi(\vec{r} - \vec{R}'') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \Psi_{\vec{k}}^T(\vec{r})$$

cioè la proprietà di Bloch.

### Lezione 30

gio 16 mar  
2023 13:30

**Osservazione.** Non si è utilizzato l'indice di banda  $n$ . Nel metodo tight binding, ad ogni stato atomico  $\phi$  (ad esempio  $\phi_{1s}$ ,  $\phi_{2s}$ ,  $\phi_{2p}$ , etc) corrisponde una bande (in verità  $2l + 1$  bande). Di seguito si studia una banda  $s$  originata da stati atomici  $|nlm\rangle = |n00\rangle$ . La trattazione si può estendere a stati con  $l > 0$ , ma risulta essere più complicata a causa della degenerazione in  $n$  che porta alla formazione di  $2l + 1$  bande.

**Osservazione.** Il modello di Hückel applicato a molecole cicliche si può intendere come applicazione ad un reticolo monodimensionale toroidale. Infatti, si sono cercate soluzioni  $c_n = Ae^{2\pi i n \frac{k}{N}}$  di forma equivalente.

**Livelli energetici.** Si valutano i livelli energetici

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\text{Num}}{\text{Den}} = \frac{\langle \Psi_{\vec{k}}^T | \hat{h} | \Psi_{\vec{k}}^T \rangle}{\langle \Psi_{\vec{k}}^T | \Psi_{\vec{k}}^T \rangle}, \quad \hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U, \quad U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad \forall \vec{R}$$

Il denominatore risulta essere

$$\begin{aligned} \text{Den} &= \left\langle \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \phi(\vec{r} - \vec{R}') \left| \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \right. \right\rangle = \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}') | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ &= \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} = \sum_{\vec{R}} 1 = N \end{aligned}$$

L'ultimo braket costituisce gli integrali di sovrapposizione del modello di Hückel. Come fatto per le molecole, si impone che siano nulli qualora  $\vec{R} \neq \vec{R}'$ .

Il numeratore è pari a

$$\text{Num} = \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{h} | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

Dato che il potenziale  $U$  ha la periodicità del reticolo, è evidente che

$$\sum_{\vec{R}} \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{h} | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

non dipende dal valore specifico di  $\vec{R}'$  (ogni punto del reticolo è equivalente ad ogni altro). Lo stesso vale per la sommatoria

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{h} | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

Si può porre  $\vec{R}' = \vec{0}$  e operare la sostituzione

$$\sum_{\vec{R}'} f(\vec{R}') \rightarrow N f(\vec{0})$$

da cui si ha

$$\text{Num} = N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \hat{h} | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

In questo modo si sottolinea il ruolo dell'atomo posizionato nell'origine. Così si è portati a scrivere il potenziale  $U(\vec{r})$  come

$$U(\vec{r}) = U_{\text{atomo}}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r})$$

dove  $U_{\text{atomo}}$  è il potenziale di un elettrone se non ci fosse il cristallo, ma solamente un nucleo atomico posizionato nell'origine. Si studia meglio quanto detto. Lungo una retta che passa attraverso i nuclei del reticolo, ci si aspetta che il potenziale  $U$  abbia un grafico simile a  $-\sin^{-2}(x)$  (dove i nuclei sono posizionati in  $x = k\pi$ ,  $k \in \mathbb{Z}$ ) con la relazione  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ . D'altra parte il potenziale di un elettrone in presenza di un solo nucleo dell'origine è simile a quello di un atomo idrogenoide  $-|r|^{-1}$ . Il termine  $\Delta U$  risulta essere la differenza tra i due [immagine].

Scrivendo

$$\hat{h} = \hat{h}_{\text{atm}} + \Delta U, \quad \hat{h}_{\text{atm}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{\text{atm}}(\vec{r})$$

segue

$$\text{Num} = N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[ \langle \phi(\vec{r}) | \hat{h}_{\text{atm}} | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \right]$$

Il primo addendo fornisce

$$\begin{aligned} \text{Num}_1 &= N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \hat{h}_{\text{atm}} | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = N \varepsilon_s \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ &= N \varepsilon_s \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \delta_{\vec{R}, \vec{0}} = N \varepsilon_s \end{aligned}$$

dove si è applicata l'hamiltoniana al bra e  $\varepsilon_s$  è l'energia del livello atomi  $s$ . Nel secondo addendo conviene esplicitare i due casi  $\vec{R} = \vec{0}$  e  $\vec{R} \neq \vec{0}$ . Si ha

$$\begin{aligned} \text{Num}_2 &= N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ &= N \left[ \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r}) \rangle + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \right] \end{aligned}$$

Il primo addendo

$$\alpha \equiv \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r}) \rangle = \int |\phi(\vec{r})|^2 \Delta U(\vec{r}) d^3r < 0$$

viene detto termine on-site. Nel calcolo del secondo addendo, coerentemente con quanto fatto nel modello di Hückel, ci si limita a considerare il contributo dei primi vicini  $\vec{R}$  dell'origine. Si indica tale addendo come

$$\sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \equiv \sum'_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

Ci si limita a considerare i primi vicini dell'origine. Date le proprietà di simmetria del cristallo, i primi vicini sono tutti equivalenti perché alla stessa distanza dall'origine. Dunque

$$\langle \phi(\vec{r}) | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \gamma$$

indipendentemente dal vicino scelto. Questo è l'integrale di hopping

$$\gamma = \int \phi(\vec{r}) \Delta U \phi(\vec{r} - \vec{R}) d^3r < 0$$

Unendo i risultati trovati si ottiene

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s + \alpha + \gamma \sum'_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

Per tracciare l'andamento, bisogna specificare i vettori  $\vec{R}$  nella sommatoria e quindi il tipo di reticolo. Ad esempio, un reticolo cubico semplice presenta sei primi vicini all'origine

$$\vec{R} = (\pm a, 0, 0), \quad \vec{R} = (0, \pm a, 0), \quad \vec{R} = (0, 0, \pm a)$$

da cui si ha

$$\begin{aligned} \sum'_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} &= e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \\ &= 2[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \end{aligned}$$

Nel limite  $|\vec{k}| \rightarrow 0$  (cioè lontano dal bordo della prima zona di Brillouin) si ha  $k_x, k_y, k_z \rightarrow 0$  così come

$$\sum'_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \rightarrow 2 \left[ 3 - \frac{1}{2} a^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right]$$

Pertanto si ottiene la legge di dispersione quadratica (simile a quella dell'elettrone libero)

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon_s + \alpha + 6\gamma - \gamma a^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Per rappresentare graficamente i livelli  $\varepsilon(\vec{k})$  bisogna scegliere una direzione. Ad esempio, lungo  $[100]$  si ha  $k_x = k$ ,  $k_y = k_z = 0$  da cui

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_s + \alpha + 2\gamma[2 + \cos(ka)] = \varepsilon_s + \alpha + 4\gamma + 2\gamma \cos(ka)$$

Come ci si aspetta, la banda  $\varepsilon(\vec{k})$  è completamente descritta nella prima zona di Brillouin  $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ . Al di fuori, la banda si ripete periodicamente.

**Osservazione.** Una caratteristica comune alle bande  $s$  in qualunque reticolo (fcc, bcc, etc) è possedere un minimo in corrispondenza di  $\Gamma$ , cioè l'origine  $\vec{0}$ . Le bande  $p$  hanno un massimo in  $\Gamma$ .

## 18.1 Bande reali

Si vedono alcune bande più realistiche di alcuni solidi di interesse, calcolate con metodi più sofisticati del tight binding in banda  $s$ . I solidi alcalini sono esempi di solidi in cui la banda  $s$  ha un ruolo fondamentale.

**Potassio.** Ad esempio, il potassio ( $Z = 19$ ) ha configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Le bande risultano essere fatte nel modo seguente [immagine]. Le subshell piene danno luogo a bande ad energia più bassa, non riportate in figura. Nel calcolo è riportato anche il valore dell'energia di Fermi  $\varepsilon_F$ , corrispondente al livello elettronico occupato di energia massima. Spostandosi da  $\Gamma$ , si osserva un chiaro comportamento di tipo banda  $s$ : questa è la banda generata dagli elettroni del livello  $4s$ . Si noti che il livello di Fermi interseca la banda  $s$ . Si è visto che nella prima zona di Brillouin, ogni banda può ospitare fino a  $2N$  elettroni. Ogni

atomo del potassio contribuisce con un solo elettrone: la banda  $s$  è piena a metà. Se tali elettroni fossero liberi, avrebbero una legge di dispersione pari a

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

La condizione

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

determina una superficie sferica nello spazio  $k$  detta superficie di Fermi che è di forma sferica per i livelli di elettrone libero.

Il potassio cristallizza con reticolo bcc e la prima zona di Brillouin di tale reticolo è il dodecaedro rombico. Come si vede in figura [immagine], il punto più vicino all'origine ed alla superficie che delimita la prima zona di Brillouin è il punto  $N$ . Il segmento  $\overline{\Gamma N}$  ha lunghezza

$$\overline{\Gamma N} = \sqrt{2} \frac{\pi}{a}$$

Si ricorda che

$$\varepsilon_F \equiv \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2, \quad k_F = (3\pi^2 \rho_{\text{elet}})^{\frac{1}{3}}$$

dove  $k_F$  è il raggio della sfera di Fermi. Se il singolo elettrone  $4s$  per atomo del potassio si comporta come elettrone libero, e utilizzando

$$\rho_{\text{elet}} = \frac{N \cdot 1}{V} = \frac{N \cdot 1}{NV_p} = \frac{1}{V_p} \stackrel{\text{bcc}}{=} \frac{2}{a^3}$$

allora si ha un raggio di Fermi pari a

$$k_F = \left[ 3\pi^2 \frac{2}{a^3} \right]^{\frac{1}{3}} = \frac{\sqrt[3]{6\pi^2}}{a} < \frac{\pi\sqrt{2}}{a}$$

La sfera di Fermi è completamente contenuta nella prima zona di Brillouin. In figura si riporta la vera superficie di Fermi del potassio [immagine]. Dalla figura non si distingue la differenza dalla sfera. Infatti, la vera banda devia sensibilmente da un paraboloide in prossimità dei confini della prima zona di Brillouin [immagine]. Tuttavia, la parte di curva che devia maggiormente rappresenta stati vuoti (perché al di sopra dell'energia di Fermi  $\varepsilon_F$ ) che non contribuiscono alla superficie di Fermi. Questo è un fatto generale: quando la superficie di Fermi interseca la prima zona di Brillouin, ci si aspettano delle deviazioni dalla superficie sferica. In generale, si dimostra che ogni volta che nello spazio  $k$  si attraversa un piano di Bragg, l'energia  $\varepsilon(\vec{k})$  devia significativamente dal comportamento ad elettrone libero.

**Rame.** Si consideri un cristallo di rame. La configurazione elettronica esterna è  $3d^{10}4s^1$ . Dalla descrizione del riempimento progressivo degli orbitali atomici si sa che prima viene  $4s$  e poi  $3d$  per cui il rame  $Z = 29$  dovrebbe essere  $4s^23d^9$ . In realtà, la configurazione reale ha energia minore di quella teorica (questo succede anche per il cromo,  $Z = 24$ , in cui la configurazione  $4s^23d^9$  ha energia maggiore di  $4s^13d^5$ ). Lo stesso vale per l'argento  $5s^14d^{10}$  e l'oro  $6s^15d^{10}$ . Questo indica che considerare solo il ruolo della banda  $s$  non è sufficiente. Le bande sono come in figura [immagine]. In alcune zone dello spazio  $k$  i (cinque) contributi  $d$  ed  $s$  sono mescolati (distinguere sempre le bande in base allo stato atomico è un'approssimazione sfruttata nel metodo LCAO), in altri sono più evidenti singolarmente. Nel caso del rame, che cristallizza secondo il reticolo fcc, la superficie di Fermi

- non è una sfera,
- attraversa la frontiera della prima zona di Brillouin.

Proprio in corrispondenza delle intersezioni con la frontiera della prima zona (cioè l'intersezione con dei piani di Bragg) la superficie di Fermi devia maggiormente dalla sfericità.

**Silicio e altri cristalli.** Esistono cristalli in cui l'energia di Fermi non interseca una o più bande come negli esempi sopra. Negli isolanti e nei semiconduttori (a 0 K) tutte le bande o sono completamente piene o completamente vuote ed esiste un salto energetico (energy gap,  $E_g$ ) tra il livello occupato ad energia più alta (massimo della banda di valenza) e quello più basso tra i livelli vuoti (minimo della banda di conduzione). In figura sono riportati tre esempi, tutti semiconduttori [immagine].

Si considerino le bande del silicio Si con configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , in particolare si osservino le bande più esterne legate agli stati  $s$  e  $p$  più esterni ( $3s^2 3p^2$ ). Il silicio cristallizza con un reticolo a diamante. Attorno a  $\Gamma$  si notano due bande (la terza è degenere) con un massimo in  $\Gamma$ : esse sono completamente piene (vale lo stesso per il germanio Ge e per l'arseniuro di gallio GaAs).

**Osservazione.** Il diamante non è un reticolo di Bravais, ma un reticolo fcc con base formata da due atomi. La generalizzazione di quanto visto per il reticolo di Bravais relativamente al riempimento delle bande è immediata: condizione necessaria affinché un reticolo (anche con base) abbia tutte le bande o completamente piene o completamente vuote è che il numero di elettroni per cella elementare sia pari. Nel diamante, gli atomi per cella unitaria sono due: la condizione necessaria è sicuramente verificata. La banda completamente piena, caratterizzata da un massimo, viene detta banda di valenza.

Salendo in energia, occorre superare un salto energetico  $E_g \approx 1.1$  eV (per il germanio è 0.67 eV e per l'arseniuro è 1.4 eV) prima di raggiungere la banda successiva, vuota, che prende il nome di banda di conduzione.

**Osservazione.** La banda di valenza dei semiconduttori di cui sopra ha un tipico comportamento  $p$ -like (cioè un massimo in  $\Gamma$ ). La banda di conduzione ha comportamento di tipo  $s$ , anche se solo nell'arseniuro il minimo è in  $\Gamma$ , come in una vera banda  $s$ . In verità, sistemi di questo tipo hanno la tendenza a formare ibridi  $sp^3$ . Oltre ad un certo livello, è pericoloso cercare di attribuire una banda ad un singolo livello atomico. In un approccio tight binding è meglio considerare quattro stati atomici (uno  $s$  e tre  $p$ ) contemporaneamente. Inoltre, dato che si ha un reticolo con base, si devono centrare gli orbitali sia sul reticolo sottostante che su quello traslato. Si dimostra che alla fine si hanno otto bande. Dato che ogni atomo porta quattro elettroni (due  $s$  e due  $p$ ) e che ci sono due atomi per cella, allora si hanno otto elettroni che possono riempire completamente le quattro bande più basse in energia, come effettivamente accade (numeri 1, 2, 3, 4 nella figura sulla struttura delle bande del silicio). Le altre quattro (tutte distinte per alcuni tratti nel caso del germanio) sono vuote.

La presenza di un salto energetico  $E_g$  che separa gli stati vuoti da quelli pieni è importante. Popolando la banda di conduzione, tramite diseccitazioni si possono ottenere emissioni di fotoni ad energia determinata  $\hbar\omega = E_g$ , simile a quanto accade negli atomi in cui i livelli sono discreti. Tuttavia, il silicio non è un buon emettitore perché il minimo della banda di conduzione non si trova a  $\vec{k} = \vec{0}$  (perché non si conserva il momento del fotone). Si può dimostrare che, per avere emissione, tale condizione richiede l'interazione con un fonone (un quanto vibrazionale), abbassando la sezione d'urto del processo. Il silicio è un materiale a gap indiretto. Anche il germanio, seppure di poco, tuttavia sottoposto ad uno strain può diventare a gap diretto, altrimenti si può combinare con lo stagno, oppure cristallizzare in un reticolo diverso dal diamante. L'arseniuro è a gap diretto e infatti è uno dei materiali più importanti nella realizzazione di LED e laser.

## Lezione 31

### 19 Modello semi-classico del trasporto

La struttura a bande di un solido cristallino permette di capire se il solido stesso sia o meno un buon conduttore. Per farlo, serve un modello semi-classico per studiare cosa succede se gli

lun 20 mar  
2023 15:30

elettroni del solido sono soggetti ad un campo esterno (oltre al potenziale periodico del cristallo). Non si fa una trattazione estesa di tale modello, ma ci si limita a considerare il caso semplice in cui la forza esterna è data da un campo elettrostatico uniforme  $\vec{F}_{\text{ext}} = -e\vec{E}$  corrispondente ad un potenziale del tipo  $V_{\text{ext}} = eEx$ . La situazione è analoga ad avere un filo lungo  $x$  ai capi del quale è applicata una differenza di potenziale e si vuole capire se un amperometro misura corrente [immagine].

Per comprendere il comportamento degli elettroni bisogna risolvere il problema agli autovalori per l'hamiltoniana

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}), \quad U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$$

D'altra parte, nel modello semi-classico si presuppone che l'energia totale del sistema sia data da

$$E_{\text{tot}} = \varepsilon_n(\vec{k}) + V_{\text{ext}}$$

dove  $\varepsilon_n(\vec{k})$  è la soluzione di Bloch dell'equazione di Schrödinger per  $V_{\text{ext}} = 0$ . Dato che l'energia si deve conservare, allora in una dimensione si ha

$$0 = d_t E_{\text{tot}} = d_t \varepsilon_n(k(t)) + d_t(eEx) = [\partial_k \varepsilon_n(k)] \partial_t k + eE\dot{x} = [\partial_k \varepsilon_n(k)] \dot{k} - F_{\text{ext}} \dot{x}$$

Si è dimostrato che la velocità media di un elettrone su uno stato di Bloch è

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \partial_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = d_t \langle \vec{r} \rangle$$

Unendo quanto trovato e generalizzando a tre dimensioni con il campo elettrico  $\vec{E}$  diretto arbitrariamente, si ha

$$F_{\text{ext}} \dot{x} = [\partial_k \varepsilon_n(k)] \dot{k} = \hbar v \dot{k} \implies \vec{F}_{\text{ext}} = \hbar \dot{\vec{k}}$$

Se  $\hbar \vec{k}$  è un momento, allora  $\hbar \dot{\vec{k}}$  fornisce classicamente la forza totale sull'elettrone, inclusa quella legata al potenziale  $U$ , non solo quella esterna. Tuttavia, come notato studiando il teorema di Bloch,  $\hbar \vec{k}$  non è un momento, ma è il momento del reticolo (un reticolo è invariante solo per traslazioni discrete). La relazione sopra afferma che la variazione temporale di  $\hbar \vec{k}$  è legata solo alla forza esterna, come se il ruolo della forza legata ad  $U$  sia già stata considerata risolvendo l'equazione di Schrödinger per  $V_{\text{ext}} = 0$  trovando  $\varepsilon_n(\vec{k})$  e  $\vec{v}_n(\vec{k})$ .

Il modello semi-classico si basa sulle relazioni

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \partial_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}), \quad \vec{F}_{\text{ext}} = \hbar \dot{\vec{k}}$$

Senza perdita di generalità, si tratta la banda  $s$  studiata con il metodo tight binding (le conclusioni che si trovano hanno validità generale) [immagine]. Si consideri un certo valore  $k$  al tempo  $t = 0$  detto  $k(0)$ . Dalla seconda relazione segue

$$d_t k = -\frac{eE}{\hbar} \implies k(t) = k(0) - \frac{eE}{\hbar} t$$

Se il campo elettrico  $E$  è orientato verso sinistra, allora  $k$  si sposta lungo la prima zona di Brillouin raggiungendo il bordo al tempo  $t_M$  poi rientrando da sinistra per periodicità. Si noti che la velocità

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

risulta essere negativa per la metà sinistra della prima zona e positiva nella seconda metà (si noti il fatto che la velocità è una derivata).

Se in un materiale tutti gli elettroni si muovono con la stessa velocità  $\vec{v}$ , allora la densità di corrente per unità di area è

$$\vec{J} = -\rho_{\text{elet}} e \vec{v}, \quad \rho_{\text{elet}} = \frac{N_{\text{elet}}}{V}$$

dove  $\rho_{\text{elet}}$  è la densità elettronica. Tuttavia, si è trovato che la velocità in un solido cristallino dipende da  $\vec{k}$  tramite la relazione

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \partial_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

Si può definire una densità di corrente generata solo dagli elettroni di una banda  $n$  con uno specifico  $\vec{k}$  come

$$\vec{J}_n(\vec{k}) = -e \rho_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k})$$

dove  $\rho_n(\vec{k})$  rappresenta la densità di elettroni caratterizzati da  $n$  e  $\vec{k}$ . La densità di corrente totale si può calcolare sommando su  $n$  e  $\vec{k}$ .

Si consideri una banda fissata. Si noti che, in ogni caso, dalle relazioni su cui si basa il modello semi-classico si considera solo una dinamica intra-banda cioè non si prevede che  $n$  possa cambiare. Pertanto

$$\vec{J} = -e \sum_{\vec{k}} \rho(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k})$$

Risulta conveniente passare al continuo ricordandosi che in un cristallo di volume  $V$ , il volume associato ad ogni  $\vec{k}$  è

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

da cui si ottiene

$$\vec{J} = -e \sum_{\vec{k}} \rho(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\Delta k}{\Delta k} = -\frac{e}{\Delta k} \sum_{\vec{k}} \rho(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \Delta k \approx -\frac{eV}{(2\pi)^3} \int \rho(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) d^3k$$

Il numero di elettroni corrispondenti a  $\vec{k}$  è pari a

$$N(\vec{k}) = \rho(\vec{k}) V$$

Se la temperatura non è troppo alta, allora si possono occupare tutti i  $\vec{k}$  con  $N(\vec{k}) = 2$  elettroni fino ad esaurimento della prima zona di Brillouin qualora il numero di elettroni sia tale da riempire completamente la banda, altrimenti fino ad un certo livello massimo. Nel primo caso si ha

$$\vec{J} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{IBZ}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k$$

In assenza di un campo esterno, è chiaro che tale integrale sia nullo poiché velocità negative e positive si compensano (si veda la figura [immagine]). In presenza di un campo elettrico  $E$  uniforme, ogni  $\vec{k}$  evolve secondo

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e}{\hbar} Et$$

Se l'intera banda evolve come descritto in precedenza (in particolare riferimento alla periodicità), allora ad ogni tempo vale  $\vec{J} = 0$ : le bande completamente piene non conducono (analogo per le bande completamente vuote). Nella sezione precedente si sono visti sistemi come il silicio, il germanio e l'arseniuro di gallio con bande tutte piene o vuote. Essi non conducono a  $T = 0$  K. Si consideri un sistema in cui la banda non è completamente piena [immagine]. In assenza di campi esterni, la corrente è

$$\vec{J} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{occupati}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k = 0$$

poiché le velocità positive compensano quelle negative. In presenza di un campo si ha uno sbilanciamento in ogni istante: il sistema conduce (questo è il caso degli alcalini e del rame, oltre agli altri metalli).

**Buca e massa efficace.** Per una banda non completamente piena, la corrente è  $\vec{J} \neq 0$ . D'altra parte, in quanto

$$0 = \int_{\text{IBZ}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k = \int_{\text{occup}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k + \int_{\text{no occup}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k$$

allora risulta

$$\vec{J} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{occ}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k = \frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{no occ}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k$$

Al posto di intendere la densità di corrente come risultato del moto di elettrone, la si può interpretare equivalentemente come risultato del moto di cariche positive, dette buche, collocate sugli stati non occupati. Le buche sono mancanze di elettroni. Il loro ruolo risulta essere fondamentale nel descrivere le proprietà di trasporto di semiconduttori drogati. Se un elettrone tende ad occupare lo stato energetico disponibile ad energia più bassa, allora una buca tende a salire sullo stato vuoto ad energia più alta (se una buca sale in energia, allora un elettrone occupa un livello di energia inferiore).

Il concetto di buca può essere introdotto insieme a quello di massa efficace. In una dimensione, da

$$\hbar \dot{k} = v = dx/dt = F_{\text{ext}}$$

si ottiene

$$d_t v(k(t)) = d_t^2 x = a \implies d_t \left[ \frac{1}{\hbar} \partial_k \varepsilon(k(t)) \right] = a$$

Pertanto

$$\frac{1}{\hbar} (\partial_k^2 \varepsilon) \dot{k} = a \implies \left[ \frac{1}{\hbar^2} \partial_k^2 \varepsilon \right] \hbar \dot{k} = a \implies (m^*)^{-1} F_{\text{ext}} = a \implies F_{\text{ext}} = m^* a$$

Si ha una generalizzazione della legge di Newton in cui compare una massa efficace  $m^* = m^*(k)$ . Per un elettrone libero in una dimensione si ha

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 \implies m^* = m_e$$

per cui la massa efficace è una generalizzazione del concetto di massa. In prossimità del minimo di una banda, la derivata seconda è positiva da cui  $m^* > 0$ . In prossimità di un massimo si ha  $m^* < 0$ . Non si trattano masse efficaci negative, ma si segue un altro procedimento. Data la forza esterna  $-eE$  si ha

$$F = \begin{cases} -eE = m^* a, & m^* > 0 \\ eE = |m^*| a, & m^* < 0 \end{cases}$$

In tre dimensioni, la massa efficace è un tensore definito positivo dato da

$$M_{ij}^{-1} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \partial_{k_i k_j}^2 \varepsilon(\vec{k}), \quad M(\vec{k}) \vec{a} = \mp e \vec{E}$$

Se la derivata seconda è positiva allora si ha un segno positivo nella prima relazione ed un segno negativo nella seconda, se la derivata è negativa, allora viceversa. Nei semiconduttori, gli stati vuoti si trovano in prossimità dei massimi di una banda per cui vale  $M\vec{a} = e\vec{E}$  e l'assenza di un elettrone (cioè una buca) si comporta come una carica positiva.

**Osservazione.** Si consideri un materiale conduttore. Esso è caratterizzato da bande non completamente piene. Se il campo elettrico  $E$  è costante e uniforme, allora

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{eE}{\hbar} t$$

La velocità dell'elettrone  $v = \frac{1}{\hbar} \partial_k \varepsilon$  cambia segno a  $\vec{k} = 0$  e dopo avere attraversato il confine della prima zona di Brillouin [immaginare]. Pertanto, un campo elettrico costante può causare una corrente oscillante, alternata detta oscillazioni di Bloch. La relazione sopra vale solo nell'ipotesi in cui l'elettrone



- non si muove in un reticolo perfettamente periodico,
- non subisce processi di scattering.

I veri reticoli contengono sempre difetti e le vibrazioni attorno alla posizione di equilibrio a  $T \neq 0$  K provocano scattering. Questo implica esistere un tempo massimo  $\tau$  oltre il quale la relazione sopra non vale più. Nei metalli tipici, un elettrone non riesce ad attraversare l'intera prima zona di Brillouin e le oscillazioni di Bloch non si possono osservare. Tuttavia, sono stati osservati i super-reticoli, cioè strutture artificiali con un parametro reticolare  $a$  molto maggiore di quelli tipici dei reticoli (cioè qualche angstrom). La prima zona di Brillouin ha dimensioni che vanno come  $\frac{1}{a}$ , quindi aumentando  $a$  diminuisce l'estensione della zona: il tempo necessario ad attraversarla diventa minore di  $\tau$  e diventa possibile osservare il comportamento oscillatorio.

**Osservazione.** Come presentato, il modello semi-classico tratta gli elettroni come particelle puntiformi a cui si può associare una posizione ed una velocità ben precisa. Sarebbe più corretto considerare la dinamica di pacchetti di onde di Bloch del tipo

$$\Psi = \int c(\vec{k}) f_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{\hbar} \varepsilon(\vec{k})t)} d^3k, \quad \Psi_k = f_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad f_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = f_{\vec{k}}(\vec{r})$$

dove  $\Psi_k$  è la singola onda di Bloch e  $\vec{k}$  sufficientemente piccato attorno ad un certo valore  $k_0$ . Posto  $\hbar\omega = \varepsilon$ , la velocità

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

assume il significato di velocità di gruppo del pacchetto e la forza  $\vec{F}_{\text{ext}} = \hbar \dot{\vec{k}}_0$  fornisce l'evoluzione del centro del pacchetto.

La descrizione in termini di pacchetto di onde di Bloch è più corretta e permette di comprendere meglio le limitazioni del modello semi-classico (questo è importante quando si trattano campi esterni non uniforme o non statici, casi che si sono evitati). Non si sono discusse tali limitazioni, ma si è sfruttato il modello semi-classico per comprendere alcuni aspetti generali del trasporto di carica nei solidi cristallini.

## 20 Semiconduttori

Un semiconduttore

- ha tutte le bande piene o vuote a  $T = 0$  K,
- ha il livello massimo occupato della banda di valenza separato dal livello più basso non occupato della banda di conduzione secondo un energy gap  $E_g$  finito,
- ha un salto energetico  $E_g$  sufficientemente piccolo da esibire una conducibilità elettrica a temperature sufficientemente alte.

Quest'ultima condizione è l'unica che distingue un semiconduttore da un isolante. In un conduttore metallico, il numero di elettroni che contribuiscono al trasporto di corrente è nell'intervallo da  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  a  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Aumentando la temperatura, la conducibilità di un metallo peggiora perché aumentano gli urti con i fononi del cristallo.

In un semiconduttore, la conducibilità a  $T = 0$  K è nulla poiché la banda di valenza è piena e quella di conduzione è vuota. Aumentando la temperatura, la probabilità di promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione diventa non nulla. Come risultato, le due bande non sono completamente piene né completamente vuote e possono condurre corrente. Il riempimento progressivo della banda di conduzione all'aumentare della temperatura è più importante dell'effetto di scattering dei fononi: in un semiconduttore, la conducibilità aumenta con la temperatura. Lo stesso dovrebbe accadere in un isolante, ma se il salto energetico  $E_g$  è troppo grande, allora la popolazione di elettroni in banda di conduzione rimane così piccola, anche a temperature prossime a quella di fusione del cristallo, da non dare luogo ad effetti apprezzabili: in un isolante, la conducibilità elettrica è circa nulla ad ogni temperatura.

## Lezione 32

 mer 22 mar  
2023 15:30

Si studia nel dettaglio la promozione termica degli elettroni nella banda di conduzione di un semiconduttore. Sia  $n_c$  la densità di elettroni in banda di conduzione. Vale

$$n_c = \frac{1}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} g_c(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \frac{g_c(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

dove  $g_c(\varepsilon)$  è la densità degli stati per il gas di elettroni in banda di conduzione e  $f_{\text{FD}}(\varepsilon)$  è la distribuzione di Fermi-Dirac. Allo stesso modo, la densità di buche in banda di valenza è data da

$$p_v(T) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) [1 - f_{\text{FD}}(\varepsilon)] d\varepsilon$$

dove  $g_v(\varepsilon)$  è la densità degli stati in banda di valenza. Si motiva tale espressione. Se  $\alpha$  è un insieme completo di numeri quantici, allora l'occupazione media è

$$(n_\alpha)_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}, \quad 0 < (n_\alpha)_{\text{FD}} < 1, \quad N = \sum_\alpha n_\alpha$$

da cui

$$n = \frac{1}{V} \sum_\alpha n_\alpha \approx \frac{1}{V} \int g(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Sia  $T \ll T_F$ . Se  $\varepsilon_\alpha \leq \varepsilon_F$  allora  $n_\alpha \approx 1$ , altrimenti  $n_\alpha \approx 0$ . Questo equivale a  $1 - n_\alpha = 0$  e  $1 - n_\alpha = 1$  rispettivamente. Dunque  $1 - n_\alpha$  rappresenta la popolazione di stati vuoti. Questo rimane vero ad ogni temperatura  $T$ . Passando al continuo si ha la formula sopra per  $p_v(T)$ . Inoltre, si trova

$$p_v(T) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) \left[ 1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right] d\varepsilon = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} \frac{g_v(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\mu-\varepsilon)} + 1}$$

Per basse temperature, il potenziale chimico di un gas di elettroni assume il significato di massimo livello energetico occupato. Tuttavia, in presenza di un salto energetico che separa gli stati pieni da quelli vuoti, collocando il potenziale in un qualunque punto del salto, rimane ancora vero che tutti gli stati con  $\varepsilon < \mu$  sono pieni, mentre quelli maggiori sono vuoti.

Si può comprendere dove collocare il potenziale chimico avanzando alcune presupposizioni di cui si può fornire una interpretazione fisica. Si richiede che il potenziale chimico  $\mu$  sia collocato all'interno del salto energetico a distanza di qualche  $k_B T$  sia da  $\varepsilon_v$  che da  $\varepsilon_c$ . Ad esempio, nel silicio il salto è pari a 1.1 eV. A 300 K, pari a 0.025 eV, è sufficiente posizione il potenziale  $\mu$  almeno a distanza di 0.1 eV da  $\varepsilon_v$  ed  $\varepsilon_c$ . In queste condizioni si ha

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1 \approx e^{\beta(\varepsilon-\mu)}, \quad e^{\beta(\mu-\varepsilon)} + 1 \approx e^{\beta(\mu-\varepsilon)}$$

in banda di conduzione e di valenza rispettivamente. Pertanto

$$\begin{aligned} n_c &\approx \frac{1}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} g_c(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon = \frac{e^{\beta\mu}}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} g_c(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_c)}}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} g_c(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon-\varepsilon_c)} d\varepsilon \\ p_v &\approx \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) e^{-\beta(\mu-\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{e^{-\beta\mu}}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) e^{\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)}}{V} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon_v-\varepsilon)} d\varepsilon \end{aligned}$$

L'approssimazione fatta porta a sostituire la distribuzione di Fermi-Dirac con quella di Boltzmann: si richiede bassa degenerazione quantistica (il semiconduttore non è degenere).

I termini esponenziali pesano fortemente le regioni energetiche prossime al massimo della banda di conduzione ed al minimo della banda di valenza. Presupponendo che tali estremi siano in  $\Gamma$  (come accade per l'arseniuro di gallio), allora per valori piccoli di  $k$  si ha

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = \varepsilon_c + \frac{1}{2} A(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad \varepsilon_v(\vec{k}) = \varepsilon_v - \frac{1}{2} \tilde{A}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad A, \tilde{A} > 0$$

mentre le masse efficaci in banda di conduzione e di valenza sono

$$m_c = \frac{1}{\hbar^2} \partial_{k_j}^2 \varepsilon = \frac{A}{\hbar^2}, \quad m_v = \frac{\tilde{A}}{\hbar^2}$$

Pertanto

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_c} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad \varepsilon_v(\vec{k}) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2m_v} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

cioè delle espressioni analoghe a quelle degli elettroni liberi, ma con la massa efficace. In realtà, la situazione è più complicata:

- in sistemi come il silicio ed il germanio, il minimo della banda di conduzione non è in  $\Gamma$ , ma in punti meno simmetrici (lungo la direzione  $[100]$  nel silicio, e lungo  $[111]$  nel germanio) in cui lo sviluppo

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon(\vec{k}_0) \pm \frac{1}{2} \sum [\partial_{k_i k_j}^2 \varepsilon] (k_i - k_{i0})(k_j - k_{j0})$$

non è diagonale, ma una volta diagonalizzato, e individuati i tre assi principali, fornisce

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}_0) \pm \hbar^2 \left[ \frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right]$$

con tre valori diversi di massa efficace a seconda della direzione.

- In generale, esistono più bande, eventualmente degeneri, che hanno il massimo di valenza in  $\Gamma$ ; lo studio intrapreso si riferisce ad una sola di queste, le altre hanno masse efficaci diverse.
- La stessa banda può ammettere più minimi equivalenti: il germanio ne ha otto, il silicio ne ha sei.

Se queste complicazioni non esistessero, allora si potrebbe valutare  $g_c(\varepsilon)$  e  $g_v(\varepsilon)$  utilizzando l'espressione trovata per gli elettroni liberi

$$g_c(\varepsilon) = \frac{V(2m_c)^{\frac{3}{2}}}{2\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c}$$

dove la radice va traslata perché si parte da  $\varepsilon_c$  e non zero, e si utilizza  $m_c$  al posto di  $m_e$ . Se  $\varepsilon(\vec{k})$  è pari all'espressione nel primo punto sopra, allora si può continuare ad usare  $g_c(\varepsilon)$  riportato, ma con  $m_c^3 = m_1 m_2 m_3$ . Infine, per tenere conto del numero di minimi equivalenti, bisogna moltiplicare la funzione  $g_c(\varepsilon)$  per il numero di minimi. Si evita quest'ultima considerazione per non appesantire il formalismo: questo non influisce sulla stima degli ordini di grandezza successiva. Usando l'espressione di  $g_c(\varepsilon)$  riportata e l'analoga per  $g_v(\varepsilon)$  si procede. Quindi

$$n_c = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)}}{V} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} g_c(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_c)} d\varepsilon = e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} \frac{(2m_c)^{\frac{3}{2}}}{2\hbar^3 \pi^2} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_c)} d\varepsilon$$

Posto

$$y = \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} \implies y^2 = \varepsilon - \varepsilon_c, \quad 2y dy = d\varepsilon$$

si ottiene

$$\begin{aligned} n_c &= \frac{(2m_c)^{\frac{3}{2}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)}}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^{\infty} y^2 e^{-\beta y^2} dy = \frac{(2m_c)^{\frac{3}{2}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)}}{\hbar^3 \pi^2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \beta^{-\frac{3}{2}} \\ &= 2 \frac{(2\pi m_c k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} = \frac{2}{(\lambda_T^c)^3} e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} = n_Q^c e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} \end{aligned}$$

dove  $\lambda_T^c$  è la densità quantica in banda di valenza. Si è già incontrato il volume quantistico  $V_Q = \lambda_T^3$  quando si è calcolata la funzione di partizione per la particella libera. Inoltre, si è detto che  $n_Q = V_Q^{-1}$  è la densità quantistica. In questo caso, essa è moltiplicata per un fattore due in quanto gli elettroni hanno spin  $\frac{1}{2}$ . Dunque si ha

$$n_c = n_Q^c e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)}, \quad n_Q^c = \frac{2}{(\lambda_T^c)^3}, \quad \lambda_T^c = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_c k_B T}}$$

Analogamente per la banda di valenza

$$p_v = n_Q^v e^{\beta(\varepsilon_v - \mu)}, \quad n_Q^v = \frac{2}{(\lambda_T^v)^3}, \quad \lambda_T^v = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_v k_B T}}$$

**Osservazione.** Si nota una quantità indipendente dal potenziale chimico

$$n_c p_v = n_Q^c n_Q^v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

**Osservazione.** Dato che le buche in banda di valenza sono prodotte da elettroni promossi in banda di conduzione, allora  $n_c = p_v \equiv n_i$ . Tale valore comune è detto densità di portatori intrinseci

$$n_i^2 = n_Q^c n_Q^v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

Per il silicio a  $T = 300$  K si ha una densità di  $n_i \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  cioè dodici ordini di grandezza in meno rispetto ad un metallo. Imponendo

$$n_c = n_Q^c e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} \equiv \sqrt{n_i^2} = \sqrt{n_Q^c n_Q^v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

segue

$$\sqrt{\frac{n_Q^c}{n_Q^v}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} = e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \implies \frac{1}{2} \ln \frac{n_Q^c}{n_Q^v} + \beta(\mu - \varepsilon_c) = -\frac{1}{2} E_g \beta$$

da cui

$$\mu = \varepsilon_c - \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_v}{m_c}$$

Per  $T \rightarrow 0$  il potenziale chimico si posiziona al centro del salto energetico.

**Osservazione.** La presente derivazione ha sfruttato il potenziale chimico a distanza di alcuni  $k_B T$  da  $\varepsilon_c$  cioè  $\beta(\varepsilon_c - \mu) \gg 1$ . Da questo, richiedere che il semiconduttore non sia degenere equivale a

$$n_c(T) = e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} n_Q^c \ll n_Q^c$$

Ad esempio, per il silicio a  $T = 300$  K si ha  $n_Q^c \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Si sta utilizzando una densità elettronica di quattro ordini di grandezza inferiore al quella del gas di elettroni di conduzione in un metallo. In quest'ultimo, non si può approssimare la distribuzione di Fermi-Dirac con quella di Boltzmann, a differenza dei semiconduttori.

**Masse efficaci.** Si vedono alcuni tipi di valori di masse efficaci dei semiconduttori. Nel minimo della banda di conduzione, la massa efficace dell'arseniuro di gallio è  $m^* = 0.067 m_e$ , un valore piccolo. Gli elettroni dell'arseniuro presentano poca inerzia a cambiamenti veloci: tale composto si utilizza per circuiti ad alta frequenza.

Gli elettroni nel silicio e nel germanio hanno massa efficace nel minimo della banda di conduzione pari a circa  $m_e$  (il germanio un po' meno). La massa efficace delle buche cambia nei tre sistemi da valori di  $0.05 m_e$  a  $0.5 m_e$ .

## 20.1 Semiconduttori estrinseci, drogati

Finora si è ricavata la popolazione termica dei portatori di carica nel caso intrinseco cioè un semiconduttore puro. I tipici valori della densità di portatori intrinseci  $n_i$  sono molto minori della densità quantistica: i semiconduttori intrinseci sono anche non degeneri. Sempre nel limite di non degenerazione (poiché non si studia il limite degenerare) si possono anche trattare semiconduttori estrinseci in un ampio intervallo di drogaggi. La possibilità di controllare le proprietà di trasporto in un semiconduttore tramite drogaggio è la ragione principale per cui i semiconduttori sono materiali importanti.

**Donori.** Si consideri un cristallo di silicio in cui viene inserito un atomo del quinto gruppo accelerandolo contro il campione e stabilizzando il sistema. Alcuni atomi di silicio sono sostituiti da un atomo che ha un elettrone in più rispetto a due elettroni  $s$  e due  $p$  esterni. Visto che la banda di valenza del silicio è completamente piena, si potrebbe pensare che l'elettrone in più finisca nella banda di conduzione. Tuttavia, gli atomi del quinto gruppo hanno anche un protone in più che tende a legare debolmente l'elettrone. Questi non è (quasi) libero, cioè non è in banda di conduzione, ma occupa un stato trappola poco al di sotto di  $\varepsilon_c$ . Nei diagrammi, tali livelli si rappresentano come linee orizzontali [immaginate]. Essi non hanno dispersione in  $\vec{k}$  e, in generale, i droganti non si dispongono in modo ordinato all'interno del cristallo. I droganti come quelli descritti, che portano elettroni in eccesso, sono detti donatori o donori, la cui densità si indica con  $N_d$  ed il livello energetico introdotto con  $\varepsilon_d$ . A  $T = 0$  K, gli elettroni in eccesso sono localizzati sui nuclei degli atomi donori e popolano il livello  $\varepsilon_d$ . Tipicamente si ha

$$\varepsilon_c - \varepsilon_d \lesssim 0.1 \text{ eV} \ll E_g$$

pertanto anche a basse temperature, l'eccitazione termica in banda di conduzione è estremamente probabile. Una volta che il drogante è attivato, cioè una volta che l'elettrone è stato promosso in banda di conduzione, l'elettrone è libero di muoversi all'interno del cristallo.

**Accettori.** Al posto di drogare il semiconduttore introducendo degli atomi donori, cioè operando un drogaggio "n" (poiché i portatori introdotti sono elettroni e la loro carica è negativa), si possono introdurre gli atomi accettori che hanno meno elettroni (nel caso del silicio si utilizzano atomi del terzo gruppo). A  $T = 0$  K si introduce un livello vuoto, una buca, ad energia  $\varepsilon_a$  poco sopra (anche in questo caso  $\varepsilon_a - \varepsilon_v \lesssim 0.1 \text{ eV}$ ) la banda di valenza. A temperatura finita è altamente probabile che questa buca possa scendere in banda di valenza e muoversi lungo il cristallo (equivalentemente, un elettrone sale dalla banda di valenza a  $\varepsilon_a$ ). In questo caso si parla di drogaggio "p" in quanto i portatori di carica sono le buche, il cui segno è positivo.

**Drogaggio.** Il drogaggio modifica il valore delle densità  $n_c$  e  $p_v$  calcolate nel caso intrinseco. Per il silicio a 300 K si è stimato  $n_c \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Drogaggi n portano a densità di elettroni in banda di conduzione che sono ordini di grandezza superiori (lo stesso vale per drogaggi p e densità di buche  $p_v$ ).

Ad esempio, si consideri il tipico valore  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Nel caso intrinseco si è trovata la relazione

$$n_c = n_Q^c e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)}$$

Essa si può utilizzare anche nel caso estrinseco purché si cambi il valore del potenziale chimico. Ad esempio, per  $\mu = \varepsilon_c$  si ha  $n_c = n_Q^c$  che per il silicio a 300 K vale  $n_c \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Se  $\mu = \frac{1}{2}E_g$  cioè il caso intrinseco, allora per il silicio a 300 K si ha  $n_c \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Per ottenere  $n_c = N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bisogna considerare un valore intermedio del potenziale. Si vede come calcolarlo. Studiando il caso intrinseco si è trovata la relazione

$$n_i^2 = n_c p_v = n_Q^c n_Q^v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

che è indipendente dal valore del potenziale  $\mu$ . Pertanto, essa vale anche quando  $\mu$  cambia per effetto del drogaggio (il quale non altera il valore di  $E_g$ ). Ne si studiano le conseguenze. Per il silicio a 300 K si ha  $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Se  $n_c \approx N_d$  per effetto del drogaggio, allora

$$(10^{10} \text{ cm}^{-3})^2 = (10^{15} \text{ cm}^{-3})p_v \implies p_v = 10^5 \text{ cm}^{-3}$$

Il drogaggio n porta ad una diminuzione di  $p_v$  rispetto al caso intrinseco, conseguenza dello spostamento del potenziale chimico verso  $\varepsilon_c$ ; viceversa, il drogaggio p porta ad una diminuzione di  $n_c$  conseguenza dello spostamento del potenziale verso  $\varepsilon_v$ . Nel drogaggio n gli elettroni sono il portatore maggioritario e le buche sono quello minoritario.

Si calcola esplicitamente il potenziale chimico per drogaggio n

$$N_d \approx n_c = n_Q^c e^{\beta(\mu - \varepsilon_c)} \implies \ln \frac{N_d}{n_Q^c} = \beta(\mu - \varepsilon_c) \implies \mu = \varepsilon_c + k_B T \ln \frac{N_d}{n_Q^c} < \varepsilon_c$$

Per il silicio a 300 K e  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , il potenziale chimico è di pochi  $k_B T$  al di sotto di  $\varepsilon_c$ . Per drogaggio p si ha

$$\ln \frac{N_d}{n_Q^v} = \beta(\varepsilon_v - \mu) \implies \mu = \varepsilon_v - k_B T \ln \frac{N_d}{n_Q^v} > \varepsilon_v$$

cioè un potenziale poco sopra a  $\varepsilon_v$ .

**Osservazione.** Per  $T \rightarrow 0$ , si ha  $\mu \approx \varepsilon_c$  per drogaggio n e  $\mu \approx \varepsilon_v$  per drogaggio p. Tuttavia, se la temperatura è veramente  $T \approx 0$ , il drogante non si attiva e la trattazione perde di significato.

## Lezione 33

### 20.2 Giunzione p-n

gio 23 mar  
2023 13:30

In un semiconduttore drogato n il potenziale chimico si avvicina al minimo della banda di conduzione. Mentre per un semiconduttore drogato p, il potenziale si avvicina al massimo della banda di valenza. Si consideri una regione n in contatto con una regione p. Gli elettroni della regione n si trovano a potenziale chimico maggiore poiché la loro densità è maggiore. Gli elettroni tendono a fluire nella zona p, mentre le buche seguono l'andamento opposto fin a quando il potenziale diventa costante in tutto il sistema. Nella zona n i nuclei donori sono ionizzati positivamente e gli elettroni si muovono in banda di conduzione. Nella regione p i nuclei accettori sono ionizzati negativamente e le buche si spostano nella banda di valenza. Le regioni p ed n sono complessivamente neutre. Quando le due regioni sono messe a contatto, si ha un flusso di elettroni da n a p ed un flusso di buche da p ad n.

Lontano dalla giunzione, il sistema è imperturbato. In prossimità, il sistema è localmente carico positivamente nella zona n e negativamente nella zona p. Localmente è presente un campo elettrico  $\vec{E}$  dalla zona n alla p. Tale campo svuota i portatori liberi (elettroni in banda di conduzione e buche in banda di valenza) dalla zona in cui è presente. Le tipiche dimensioni di tale zona di svuotamento vanno dai 250 nm ai 500 nm. Nelle regioni di raccordo tra la regione lontana e quella prossima alla giunzione, si prevede un comportamento intermedio. Ad esempio, nella regione di raccordo nella zona n, ci si aspetta che alcune delle buche, che nella fase di riequilibrio passano dalla zona p alla zona n, si ricombinano con gli elettroni in banda di conduzione diminuendone la concentrazione.

Si studia quale sia il comportamento del livello di conduzione  $\varepsilon_c$  e del livello di valenza  $\varepsilon_v$  lungo la giunzione. All'equilibrio il potenziale chimico deve avere lo stesso valore ovunque. Lontano dalla giunzione dev'essere prossimo a  $\varepsilon_c$  nella regione n e prossimo a  $\varepsilon_v$  nella regione p. La banda si piega di modo che il potenziale chimico rimanga orizzontale. La banda di conduzione nella zona n si sposta verso l'alto quando passa alla zona p per effetto elettrostatico: un elettrone (cioè il portatore di carica in banda di conduzione) deve seguire le linee campo elettrico per passare dalla zona n alla zona p, aumentando la propria energia.

Nella zona p gli elettroni in banda di conduzione sono i portatori minoritari ed esistono solo per effetto della promozione termica. Essi tendono a fluire nella zona n per diminuire la propria energia dando luogo ad una corrente termica  $J_{th}$ . Il passaggio opposto richiede il superamento di una barriera  $\Delta V_0$  ed esso è modulato da un termine esponenziale  $e^{-\beta\Delta V_0}$ . All'equilibrio, tale corrente di ricombinazione (detta così perché gli elettroni che passano in zona p incontrano tante buche e tendono a ricombinarsi con esse)

$$J_r = J_0 e^{-\beta\Delta V_0}$$

bilancia quella termica

$$J_{tot} = J_{th} + J_r = 0 \implies J_{th} = -J_0 e^{-\beta\Delta V_0}$$

Infatti, un amperometro collegato ad una giunzione p-n non rileva alcun passaggio di corrente. Illuminando la giunzione con una radiazione incidente  $\hbar\omega \approx E_g$ , si possono promuovere gli elettroni alla banda di conduzione lasciando una buca in banda di valenza. Se ciò avviene nella zona di svuotamento (cioè dove la banda curva), entrambi i portatori vengono espulsi in direzioni opposte dando luogo ad una corrente non nulla. Questo è il principio di funzionamento delle celle solari a giunzione p-n.

Si produce corrente anche applicando una differenza di potenziale tra la regione p e quella n. Se il polo positivo della batteria è collegata alla regione p allora si ha polarizzazione diretta, altrimenti inversa. Se la differenza di potenziale  $\Delta V$  è nulla, allora si è nella situazione sopra descritta, senza passaggio di corrente. Si consideri un elettrone nella regione p. Se tale regione è collegata al polo positivo (polarizzazione diretta,  $\Delta V > 0$ ), allora l'energia dell'elettrone si abbassa per effetto elettrostatico. L'opposto succede nella regione n. L'effetto complessivo è una riduzione della barriera da  $\Delta V_0 > 0$  a  $\Delta V_0 - \Delta V$ . Un ragionamento analogo si può fare anche sulle buche in banda di valenza. In polarizzazione inversa, la barriera aumenta a  $\Delta V_0 + \Delta V$ . Nelle condizioni descritte (polarizzazione diretta o inversa) la corrente termica  $J_{th}$  e la corrente di ricombinazione  $J_r$  non si bilanciano più. La corrente termica non cambia cioè rimane un moto energeticamente in discesa degli elettroni e si può continuare ad utilizzare l'espressione

$$J_{th} = -J_0 e^{-\beta\Delta V_0}$$

Per la corrente di ricombinazione si ha

$$J_r = J_0 e^{-\beta(\Delta V_0 - \Delta V)} \implies J_{tot} = J_{th} + J_r = \begin{cases} J_0 e^{-\beta\Delta V_0} [e^{\beta\Delta V} - 1], & \text{pol. diretta} \\ J_0 e^{-\beta\Delta V_0} [e^{-\beta\Delta V} - 1], & \text{pol. inversa} \end{cases}$$

Le due scritture si possono riassumere in una sola

$$J_{tot} = J_0 e^{-\beta\Delta V_0} [e^{\beta V} - 1], \quad J_{th} = J_0 e^{-\beta\Delta V_0}, \quad \Delta V_0 > 0$$

dove  $V > 0$  per polarizzazione diretta e  $V < 0$  per polarizzazione inversa. Si ha un andamento esponenziale cioè il tipico comportamento di un diodo. Si noti che il comportamento non è ohmico cioè non vale  $V = JR$ . Esso è detto rettificante: la giunzione non risponde (in termini di corrente) alla parte negativa di una tensione alternata. La buona risposta a tensioni positive e quella cattiva a tensioni negative in termini di corrente corrispondono ad una variazione dell'estensione della zona di svuotamento. I portatori liberi della regione p (cioè le buche) in condizione di polarizzazione diretta sono spinti verso la parte p della zona di svuotamento dove incontrano gli ioni negativi neutralizzandoli (similmente, gli elettroni sono spinti verso la zona n dove neutralizzano i cationi): la zona di svuotamento (di fatto un condensatore) diminuisce. Il contrario avviene in condizioni di polarizzazione inversa: i portatori liberi causano un allargamento della zona di svuotamento. Risulta facile capire come una zona con cariche fisse più grande porta ad una barriera elettrostatica maggiore.

## 21 Vibrazioni reticolari

Seguendo l'approssimazione adiabatica, si sono studiati gli stati elettronici di un cristallo ipotizzando che i nuclei siano fissi nelle posizioni  $\{\vec{R}\}$  del reticolo di Bravais sottostante. Si consideri l'hamiltoniana nucleare

$$\hat{H} = \hat{T}_n + V(\vec{R}), \quad \vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$$

dove  $\hat{T}_n$  è l'energia cinetica degli  $N$  nuclei e  $V(\vec{R})$  è l'autovalore dell'hamiltoniana elettronica relativo allo stato fondamentale. Si ipotizzi di aver risolto il problema elettronico, trovato i livelli energetici  $\varepsilon_n(\vec{k})$  e riempito i livelli in ordine crescente fino ad ospitare tutti gli elettroni del sistema. L'energia totale trovata dipende dal fatto che i nuclei sono disposti nelle posizioni reticolari  $\{\vec{R}\}$ . Pertanto l'energia totale  $E_{\text{tot}}(\vec{R})$  si indica con  $V(\vec{R})$  per sottolineare il ruolo di potenziale interatomico (o internucleare) che essa assume nell'hamiltoniana nucleare.

Si espande il potenziale  $V(\vec{R})$  in un intorno delle posizioni del reticolo perfetto. Si semplifica la trattazione considerando un reticolo monodimensionale con nuclei uguali e di massa  $M$ . Sia  $u_n$  lo spostamento dalla posizione di equilibrio dell'atomo nel sito  $n$ . La posizione di un atomo nel reticolo è data da

$$R_n = na + u_n$$

dove  $a$  è il passo reticolare e  $na$  è la posizione di equilibrio. In generale, il potenziale dipende dalle posizioni di tutti gli atomi:  $V = V(\{u_n\})$  con  $V(u_n = 0)$  il valore del minimo. Quindi

$$V(\{u_n\}) \approx V(0) + \text{termine lineare} + \frac{1}{2} \sum_{nm} [\partial_{u_n u_m}^2 V(0)] u_n u_m$$

Si ipotizza che gli spostamenti siano abbastanza piccoli da poter considerare solamente lo sviluppo al secondo ordine ottenendo l'approssimazione armonica

$$V(\{u_n\})^{\text{arm}} = V(0) + \frac{1}{2} \sum_{nm} D_{nm} u_n u_m$$

dove  $D_{nm}$  è la matrice delle costanti di forza. Quando si sono studiate le vibrazioni molecolari, si è notato che nel limite di temperature alte, il calore specifico tende a quello classico. In questo caso, ci si ferma a considerare la soluzione classica consci che per temperature basse il risultato è sbagliato (anche a temperature molto alte, ma in tale limite la colpa è dovuta all'approssimazione armonica, non all'approccio classico). Inoltre non si calcola il calore specifico a volume costante, ma si studia la dipendenza della frequenza di vibrazione dal vettore  $\vec{k}$  del reticolo reciproco.

Le equazioni di Newton sono

$$\begin{aligned} F_n &= -\frac{1}{2} \partial_{u_n} \left[ \sum_{mk} D_{mk} u_m u_k \right] = -\frac{1}{2} \sum_{mk} D_{mk} [\partial_{u_n} u_m u_k] = -\frac{1}{2} \sum_{mk} D_{mk} (\delta_{nm} u_k + \delta_{nk} u_m) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_k D_{nk} u_k - \frac{1}{2} \sum_m D_{mn} u_m = -\sum_k D_{nk} u_k, \quad D_{mn} = D_{nm} \end{aligned}$$

Si opera un'ulteriore approssimazione: si considera solo l'interazione tra i primi vicini. Pertanto

$$F_n \approx -D_{n,n+1} u_{n+1} - D_{n,n-1} u_{n-1} - D_{nn} u_n$$

Se tutti i nuclei fossero nelle proprie posizioni  $na$  di equilibrio allora  $F_n = 0$ . Ma non è così: sul nucleo  $n$  agisce una forza dovuta al fatto che esso non si trova nella posizione di equilibrio (termine  $D_{nn} u_n$ ) e così i suoi due primi vicini. Quindi

$$M \ddot{u}_n = -D_{n,n+1} u_{n+1} - D_{n,n-1} u_{n-1} - D_{nn} u_n$$

Si è detto che la matrice  $D$  delle costanti di forza è simmetrica in quanto le derivate miste sono uguali. A causa della simmetria traslazionale discreta, la matrice deve prescindere dal punto del reticolo in cui si colloca l'origine

$$D_{n,n+1} = D_{n-1,n} = D_{n,n-1} \equiv -k, \quad k > 0$$



Inoltre, se gli scostamenti dall'equilibrio  $\{u_n\}$  sono nulli oppure uguali (traslazione rigida del cristallo,  $\sum_k D_{nk} = 0$ ) allora  $F_n = 0$ . Nell'approssimazione di primi vicini, questo implica

$$D_{nn} - 2k = 0$$

Le equazioni del moto diventano

$$M\ddot{u}_n = -k(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

da risolvere per ogni posizione  $n$ . Le equazioni sono accoppiate. Si cerca una soluzione esponenziale

$$u_{nq}(t) = u_q(n, t) = Ae^{i(qna - \omega t)}$$

detta modo normale, dove  $q$  sono simili ai vettori del reticolo reciproco (infatti si è evitato di usare il simbolo  $k$ ). Si impongono le condizioni periodiche di Born-Von Karman  $u(0, t) = u(Na, t)$ . Quindi

$$e^{iqNa} = 1 \implies qNa = 2\pi m \implies q = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N}, \quad m \in \mathbb{Z}$$

Questo è identico a quanto visto per gli elettroni. Considerando la prima zona di Brillouin, ogni  $q'$  esterno può essere scritto come  $q' = q + G$  e  $u_{nq'} = u_{nq}$ . Il numero di  $q$  distinti è  $N$ . Sostituendo la soluzione nell'equazione del moto si ottiene

$$M\omega^2 = 2k(1 - \cos qa) = 4k \sin^2 \frac{qa}{2} \implies \omega = 2\sqrt{\frac{k}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

cioè la relazione di dispersione  $\omega = \omega(q)$ . La frequenza massima  $\omega = 2\sqrt{\frac{k}{M}}$  è la cutoff frequency. I tipici valori di energia  $\hbar\omega$  nei solidi vanno da 0 eV e decede di meV. Per  $q = \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow 0$ , cioè nel long wavelength limit, si ha

$$\omega \approx \sqrt{\frac{k}{M}} a |q| = v_s |q|$$

dove  $v_s$  è la velocità del suono nel mezzo, si ha un comportamento acustico. Il comportamento lineare è tipico dei fononi (la banda  $s$  ha andamento parabolico). Le frequenze tipiche sono di  $10^{12}$  Hz, infatti i tempi di risposta tipici dei nuclei sono del picosecondo.

**Spostamenti tridimensionali.** Gli spostamenti  $u_n$  non sono funzioni d'onda. Per capire di quanto si spostano gli atomi si può partire da

$$u_n = \text{Re} \left( e^{i(qna - \omega t)} \right)$$

I calcoli forniscono la stessa relazione di dispersione  $\omega = \omega(q)$ . Aggiungendo interazioni a secondi vicini, la relazione di dispersione cambia di poco: si ha lo stesso comportamento lineare per  $q \rightarrow 0$ , cioè piatto a bordo zona. Non si tratta esplicitamente il caso tridimensionale, ma ci si limita a descrivere alcuni aspetti semplici:

- gli spostamenti  $u_n$  diventano dei vettori tridimensionali  $\vec{u}_n$  che descrivono la deviazione dalla posizione di equilibrio nelle tre dimensioni;
- i moti normali sono del tipo

$$\vec{u}_n = \hat{\varepsilon} A e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega t)}$$

dove  $\hat{\varepsilon}$  è il versore di polarizzazione;

- si dimostra che

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}(\vec{q}), \quad \hat{\varepsilon}_s(\vec{q}) \hat{\varepsilon}_{s'}(\vec{q}) = \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, 3$$

Fissato  $\vec{q}$  si può sempre orientare il vettore di polarizzazione  $\hat{\varepsilon}$  in modo che una sua componente sia longitudinale e le altre due trasversali. Per ogni vettore  $\vec{q}$  si ha un modo normale longitudinale e due trasversali (a meno di degenerazione).

Si consideri il piombo. Esso cristallizza in un reticolo fcc. Per  $q \rightarrow 0$  si ha  $\omega \sim q$  cioè un comportamento acustico. Nella direzione  $\Gamma \rightarrow X$  si ha degenerazione, mentre questo non accade nella direzione  $\Gamma \rightarrow K$  (vedere Ashcroft p. 441, fig. 22.13). D'altra parte, osservando sistemi binari come l'arseniuro di gallio, non si ha degenerazione però i modi normali sono doppi. Quelli in più non soddisfano  $\omega \sim cq$ ,  $q \rightarrow 0$ , e sono chiamati modi ottici, gli altri sono detti acustici.

## Lezione 34

lun 27 mar  
2023 15:30

### 21.1 Modi normali di un reticolo monodimensionale con base

Si torna al caso monodimensionale dimostrando che con due tipi diversi di ioni si raddoppiano i modi. I modi aggiunti non mostrano comportamento acustico.

Si consideri un reticolo con due vettori della base cioè costituito da due reticoli sovrapposti (in questo esempio reticoli uguali, traslati di  $\frac{a}{2}$ ). Si considera l'effetto dei soli primi vicini: un atomo di un reticolo interagisce con due dell'altro. Siano  $u_n$  gli spostamenti dalle posizioni di equilibrio degli atomi del primo reticolo, i quali hanno massa  $M_1$ . Siano  $v_n$  gli spostamenti degli atomi del secondo reticolo, i quali hanno massa  $M_2$ . Bisogna risolvere il seguente sistema

$$M_1 \ddot{u}_n = -k(2u_n - v_{n-1} - v_n), \quad M_2 \ddot{v}_n = -k(2v_n - u_n - u_{n+1})$$

Si cercano soluzioni del tipo

$$u_n(t) = A_1 e^{i(qna - \omega t)}, \quad v_n(t) = A_2 e^{i(qna + \frac{qa}{2} - \omega t)}$$

Inserendo queste nelle equazioni del moto si ha

$$A_1 M_1 \omega^2 - 2kA_1 + 2kA_2 \cos \frac{qa}{2} = 0, \quad A_2 M_2 \omega^2 - 2kA_2 + 2kA_1 \cos \frac{qa}{2} = 0$$

che si può scrivere come un prodotto matrice vettore

$$M \vec{A} = \begin{bmatrix} M_1 \omega^2 - 2k & 2k \cos \frac{qa}{2} \\ 2k \cos \frac{qa}{2} & M_2 \omega^2 - 2k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0$$

Per trovare soluzioni non banali si impone

$$\det M = 0 \implies \omega^2 = \frac{k}{\mu} \pm k \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

si hanno due rami. Sia

$$f \equiv \frac{1}{\mu} \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}} = \frac{1}{\mu} \left[ 1 - A \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Per  $q \rightarrow 0$  si sviluppa la radice

$$g(q) \equiv \left[ 1 - A \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad g(0) = 1$$

nell'intorno di  $q = 0$ . La derivata prima è

$$g' = -\frac{Aq}{4} \sin(qa) \left[ 1 - A \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad g'(0) = 0$$

La derivata seconda è

$$g'' = -\frac{Aa^2}{4} \frac{A \sin^4 \frac{qa}{2} + \cos(qa)}{(1 - A \sin^2 \frac{qa}{2})^{\frac{3}{2}}}, \quad g''(0) = -\frac{Aa^2}{4}$$

Dunque l'espansione della radice è

$$g \approx 1 - \frac{Aa^2}{8} q^2$$

Pertanto, per  $q \rightarrow 0$  il ramo ottico è

$$\omega_1^2 \approx \frac{k}{\mu} + \frac{k}{\mu} \left[ 1 - \frac{Aa^2}{8} q^2 \right] \approx \frac{2k}{\mu}$$

Mentre il ramo acustico è

$$\omega_2^2 \approx \frac{k}{\mu} - \frac{k}{\mu} \left[ 1 - \frac{Aa^2}{8} q^2 \right] = \frac{k}{\mu} \frac{Aa^2}{8} q^2 = \frac{1}{2} \frac{ka^2 q^2}{M_1 + M_2} = \frac{2k}{M_{\text{tot}}} \left( \frac{a_0}{2} \right)^2 q^2$$

da cui si ha

$$\omega \approx \sqrt{\frac{2k}{M_{\text{tot}}} \frac{a_0}{2}} |q| = v_s |q|$$

Il ramo ottico è una curva a campana con  $\omega(0) = \sqrt{\frac{2k}{\mu}}$ , mentre il ramo acustico è una cuspidè. Per un cristallo con base in tre dimensioni si hanno tre modi acustici e tre ottici.

**Osservazione.** Non è necessario avere due atomi di tipo diverso per generare i modi ottici, ma è sufficiente avere un reticolo con base in cui esistano posizioni non equivalenti (come nel silicio e nel germanio).

**Osservazione.** Per piccoli valori di  $q$ , l'equazione  $M\vec{A} = 0$  diventa

$$\begin{bmatrix} M_1\omega^2 - 2k & 2k \\ 2k & M_2\omega^2 - 2k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0$$

Per un modo è ottico si ha

$$\omega^2 \approx \frac{2k}{\mu} \implies \begin{bmatrix} \frac{M_1}{\mu} - 1 & 1 \\ 1 & \frac{M_2}{\mu} - 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0 \implies M_1 A_1 + M_2 A_2 = 0$$

le oscillazioni del modo sono in contro-fase cioè il centro di massa rimane fisso. Per un modo acustico si ha

$$\omega^2 \approx 0 \implies 2k \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0 \implies A_1 = A_2$$

le oscillazioni del modo sono in fase.

**Osservazione.** Si sono studiate le vibrazioni reticolari in approssimazione armonica e sfruttando la fisica classica. Sotto queste presupposizioni, il reticolo si può intendere come un insieme di  $N$  oscillatori armonici in tre dimensioni. Pertanto, il teorema di equipartizione dell'energia assegna un'energia media pari a  $3Nk_B T$ . Il calore specifico molare è  $3R$  (legge di Dulong-Petit). In realtà, a basse temperature, il calore specifico  $c_V$  tende ad annullarsi perché i veri livelli vibrazionali sono quantizzati. Si dimostra che per  $T \rightarrow 0$  si ha  $c_V \sim T^3$ . Se il sistema è un metallo, allora il suo gas di elettroni liberi contribuisce al calore specifico totale con  $c_V^{\text{elet}} \sim T$  (cosa già vista) dominando il comportamento a basse temperature. A temperature molto alte, sono necessarie delle correzioni dovute all'anarmonicità sia in una trattazione classica che quantistica.