

Riassunti del corso di Fisica della Materia

Aurora Leso

May 2021

Contents

1	Atomo di Idrogeno	2
1.1	Modello di Bohr	2
1.2	Approccio risolutivo e trattazione formale MQ	2
1.3	Correzioni	3
1.3.1	Spin Orbita	3
1.3.2	Relativistica	4
1.3.3	Darwin	4
1.3.4	Correzione di struttura fine	4
2	Atomo idrogenoide	5
2.1	Trattazione formale	5
2.2	Correzioni	5
2.2.1	Regole di selezione	5
3	Atomo ad N elettroni	6
3.1	Trattazione formale	6
3.2	Proposta di Hartree-Fock	6
3.3	Regole empiriche di Hund	7
3.4	Accoppiamenti	7
3.4.1	Accoppiamento LS	7
3.4.2	Accoppiamento jj	8
3.5	Atomi isolati	8
3.5.1	Campo esterno nullo	8
3.5.2	Campo esterno non nullo	8
4	Effetto Zeeman	9
4.1	Zeeman normale	9
4.2	Zeeman anomalo	9
5	Atomo di Elio	10
5.1	Visione generale della situazione	10
5.2	Trattazione formale	10
5.3	Correzione con metodo variazionale	10
5.4	Trattazione stati genuinamente discreti	11
6	Interazione Radiazione-Materia	12
7	Struttura molecolare	14
7.1	Legame Chimico	14
7.1.1	Molecola H_2	15
8	Cristalli	16
8.1	Visione generale	16
8.2	Cella e definizione di reticolo diretto	16
8.2.1	Cella unitaria	16
8.2.2	Cella primitiva	16
8.2.3	Cella di Wigner-Seitz	16
8.2.4	Assi e piani cristallografici: notazione di Miller	17
8.3	Interazione con raggi X	17
8.3.1	Descrizione alla Bragg	17
8.3.2	Descrizione alla Von Laue	17
8.4	Reticolo reciproco	18
8.5	Fattori di struttura	18
8.6	Zone di Brillouin	18
8.7	Proprietà fisiche	19
8.8	Proprietà elastiche	19

8.9	Onde in un solido	19
8.9.1	Catena lineare monoatomica	19
8.9.2	Catena lineare biatomica	20
8.9.3	Fononi	20
8.10	Modello di Drude	21
8.10.1	Conducibilità elettrica	21
8.11	Capacità termica e calore specifico	21
8.11.1	Calore specifico reticolare	22
8.11.2	Calore specifico elettronico	22
8.12	Elettroni nei solidi	22
8.12.1	Elettroni in potenziale periodico	23
8.13	Metalli, semiconduttori, isolanti	23
8.13.1	Metalli	23
8.13.2	Semiconduttori	24
8.13.3	Isolante	24

Disclaimer

Ciò che leggerete sono **riassunti del corso**, non vogliono esser sostituivi a libri o slides utilizzati nelle spiegazioni. Studiare da questi senza un minimo di background potrebbe creare confusione, dato che molti passaggi sono stati omessi così da fornire un approccio più mirato alla comprensione dei concetti base che allo sviluppo di lunghi e tediosi conti. Eventuali segnalazioni su (probabili) errori di battitura, concetti spiegati male (alcuni passaggi potrebbero sembrare fumosi) saranno molto gradite.

Infine, questo materiale si basa in parte sulle slides del professor Carnera, presentate da C.Sada, unite alle dispense del professor Borghesani.

Ps: ve lo ricordate che in chimica per fare le configurazioni elettroniche ci dicevano "il $4f$ sta dopo il $5s$ e il $6s$ "? Beh ora scoprirete perchè (Hund's rules).

Buon ripasso fioi!

1 Atomo di Idrogeno

1.1 Modello di Bohr

Le ipotesi alla base del modello planetario di Bohr sono

- l'elettrone si muove di moto uniforme su orbite circolari sotto l'influenza dell'interazione coulombiana secondo le leggi classiche;
- non tutte le orbite sono permesse, ma solo quelle in cui il momento angolare orbitale dell'elettrone è multiplo intero della costante di Planck ridotta \hbar
- nonostante l'elettrone sia una carica in moto, se si trova su una delle orbite permesse non irraggia energia elettromagnetica (bella per la conservazione dell'energia!)
- si emette radiazione EM se l'elettrone salta da un'orbita permessa ad un'altra, e il fotone emesso avrà frequenza $\nu = \frac{|E_f - E_i|}{h}$.

Si hanno anche diverse assunzioni, ossia che esista un nucleo fatto di protoni interagenti per coulomb con gli elettroni, che il momento angolare sia quantizzato, che la proprietà di irraggiamento non vale per un elettrone legato ad un atomo e che la quantizzazione dell'energia si basa sull'ipotesi di Einstein per cui $h\nu = \Delta E$.

In realtà tutti i calcolotti fatti su queste ipotesi sono carini e semplici, quindi puoi guardarteli dal Borghesani che sarà preciso e completo su cose che non ho tempo di ripassare alle 11 di sera.

1.2 Approccio risolutivo e trattazione formale MQ

Ipotizzo di poter descrivere l'atomo di idrogeno come un nucleo di massa m_p e carica $\mathbf{p} = -e$ attorno cui orbita un elettrone di massa m_e e carica e . Considero l'interazione coulombiana come principale fonte di interazione e le altre le sbatterò dentro come correzioni.

Mi metto nel **sistema di riferimento del centro di massa** per poi spostarci nel sistema del laboratorio a conti fatti. L'hamiltoniana del mio idrogenino è

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_p)} \nabla_C^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \quad (1)$$

per la quale troverò soluzioni tipo

$$\phi(\vec{r}_C, \vec{r}, t) = \psi(\vec{r}_C, \vec{r}) \chi \exp(-iET \frac{t}{\hbar}) \quad (2)$$

con r_c coordinata del cm e r coordinata dell'elettrone rispetto al protone, χ autofunzione di spin e l'esponenziale la parte di evoluzione temporale. Separo ora la $\psi(r_c, r) = F(r_c)\psi(r)$ e risolvo per ogni variabile nel sistema di riferimento più congeniale per poi ricomporre e trovare la soluzione finale. Nella trattazione della ψ (che è la soluzione all'hamiltoniana H_r) la scrivo come $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ per poi trattare la parte angolare per prima, scoprire che magicamente H commuta con L e L_z e trovare che le armoniche sferiche sono le soluzioni alla mia parte angolare. Queste, tramite modulo quadro, mi daranno la forma dell'orbitale.

Portando H_r in coordinate sferiche trovo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \vec{L}^2 + V(r) \right] \quad (3)$$

e quindi conosciamo bene già il momento angolare e quali sono i suoi autovalori. Sappiamo quindi che il secondo e terzo termine mi daranno un potenziale efficace del tipo

$$V_{eff} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (4)$$

Risolvere per la parte radiale è più lungo e fastidioso che per la parte angolare dove le armoniche sferiche ci hanno salvato la vita. Magari è utile ricordare che la soluzione $R(r)$ dipende dai numeri quantici k, l e che il momento angolare si conserva (avendo orbite piane), dunque imponendo che le funzioni d'onda siano limitate nell'origine e all'infinito esce il vincolo $n = k + l$ e quindi ottengo autovalori in energia

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \quad (5)$$

che dipendono solo da n , cosa che non accadrà quando il potenziale non sarà più coulombiano (very sad).

Ho degenerazione per ogni stato pari a $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ che raddoppia se considero anche la degenerazione di spin; il grado di degenerazione dipende chiaramente dall'espressione del potenziale: una dipendenza del potenziale non coulombiana porterà a diverso numero quantico di energia e diversi autovalori, mentre m_l dipende dalla simmetria sferica e la degenerazione da esso data sparisce rompendola tipo con un campo esterno.

Per la questione delle transizioni, interessante è lo **spostamento isotropico delle righe** dato dal fatto che isotopi diversi della specie chimiche hanno righe diverse. Tra l'altro, esprimendo la frequenza di transizione in funzione della costante di Rydberg, vedo che la R_∞ teorica cambia da quella sperimentale (R_H) dato che **abbiamo assunto che il centro di massa sia immobile!**

Confrontando con Bohr, vedo che nello stato fondamentale di Bohr mi aspettavo $L=\hbar$ mentre per la trattazione quantomeccanica è nullo; il raggio medio tende a quello di Bohr per $n \rightarrow \infty$ mentre gli autovalori in energia sono ben predetti dal modello planetario.

Abbiamo dimenticato lo spin!!! Con calma, basta vedere che è una variabile separabile e tutto torna.

1.3 Correzioni

1.3.1 Spin Orbita

Poniamoci nel **sistema di riferimento dove l'elettrone è in quiete**, mentre il protone (di carica $-e$) gli orbita attorno con $\vec{v}_p = -\vec{v}$. Quindi, il protone equivale ad una spira di corrente ($\vec{A} = \pi \vec{r}^2$) che genera una corrente di intensità $\vec{j} = q(-\vec{v})$, cosa che a sua volta genera un campo magnetico

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times (-\vec{v})}{c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (6)$$

se $v \ll c$, allora considero il fattore di Lorentz pari ad 1 e svolgo una trattazione non relativistica. Sappiamo poi che il campo generato è del tipo $\vec{E} = -\frac{e\vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$ dunque

$$\vec{B} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} (\vec{r} \times \vec{v} \frac{m_e}{m_e}) \underset{\vec{L} = \vec{r} \times (m\vec{v})}{=} = \underbrace{\frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3 m_e}}_C \vec{L} \quad (7)$$

Il momento di dipolo associato allo spin dell'elettrone risulta

$$\vec{\mu}_s = -g_s \left(\frac{e}{2m_e} \right) \vec{s} \quad (8)$$

Dunque si genera una correzione nel **sistema di riferimento dell'elettrone** del tipo

$$\Delta E_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -g_s \left(\frac{e}{2m_e} \right) C \vec{s} \cdot \vec{L} = \underbrace{\chi(\vec{r})}_{\chi(\vec{r})} (\vec{s} \cdot \vec{L}) \quad (9)$$

Tornando nel **sistema di riferimento del laboratorio**, ove il protone è fermo e l'elettrone orbita attorno ad esso, si ha un termine correttivo (**correzione di Thomas**, fattore $\frac{1}{2}$ davanti) dato dal fatto che nell'sdr "elettrone fermo" esso ha un'accelerazione centripeta (e quindi è un sdr non inerziale) che porta ad avere un sdr che ruota su se stesso una volta in più attorno al proprio asse rispetto all'altro. **Quindi il momento di dipolo magnetico dell'elettrone e dunque il suo spin precedono attorno alla direzione del capo magnetico che è parallelo al momento angolare.** L'equazione di Shrodinger diventa

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \underbrace{\chi(\vec{r}) (\vec{s} \cdot \vec{L})}_{H_{SO}} + V(\vec{r}) = H_0 + H_{SO} \quad (10)$$

Quindi **tratto la parte di spin orbita come una perturbazione dell'Hamiltoniana imperturbata H_0** . Lo spin non ha corrispettivo classico, dunque non sappiamo quale operatore quantistico associare a $\vec{s} \cdot \vec{L}$. Con l'accoppiamento S-O, il campo magnetico dato dal moto orbitale dell'elettrone genera momento torcente sul momento di dipolo magnetico associato allo spin e quindi sullo spin stesso, momento che non altera la grandezza dello spin \vec{S} ma lo fa precedere attorno alla direzione di \vec{B} che è anche la direzione di \vec{L} .

Questo momento torcente $\vec{M} \propto (\vec{S} \times \vec{L})$ accoppia i momenti angolari e li costringe a un moto di precessione in cui la direzione di uno dipende dalla direzione dell'altro.

Notando che il prodotto $(\vec{s} \cdot \vec{L})$ non commuta con L_z , ne con S_z , allora L_z, S_z non commutano con H_{SO} e ciò suggerisce che il nostro set di numeri quantici $|n, l, m_l, m_s\rangle$ non sia appropriato. Ma $\psi_{nlm_l m_s}$ non è autofunzione del problema dato che accoppia stati con numeri quantici diversi dato il prodotto scalare tra spin e momento angolare. Cerco quindi di scrivere il prodotto scalare in termini di operatori che commutino con l'hamiltoniana imperturbata e tra loro. Uso quindi il momento angolare totale \vec{J} , ne esprimo il quadrato e tiro fuori che

$$\vec{s} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2) \quad (11)$$

Di fatto, \vec{L} e \vec{S} precedono in modo complesso ma mantenendo costante il valore di $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ dato che non ci sono momenti torcenti esterni. Ho anche che le componenti J_i commutano con $(\vec{s} \cdot \vec{L})$ e dunque $H_{SO}, \vec{J}, \vec{J}^2$ commutano tra loro. Il set adatto di numeri quantici è $|nljm_j\rangle$, scrivibili come combinazioni di $|nlm_l m_s\rangle$ con coefficienti di Clebsh-Gordan. Nell'atomo di idrogeno

- L'interazione spin orbita tra momento magnetico di spin e campo magnetico dovuto al momento angolare orbitale dell'elettrone causa uno splitting dei livelli energetici in due. Per trovare lo splitting nell'idrogeno ricordo che l'elettrone è un fermione di spin semi intero ($s = \frac{1}{2}$)
- per $l=0$ (detti termini di orbitale S) non ho sdoppiamento per spin-orbita.
- livelli con più alto j hanno energia più alta
- lo splitting per interazione spin-orbita è $\propto Z^4$ (per serie Balmer sta nelle microonde)

1.3.2 Relativistica

Nel **sistema di riferimento del centro di massa**, mi aspetto che la quantità di moto dell'elettrone sia pari in modulo ed opposta di segno a quella del nucleo. Sostituendo all'energia cinetica dell'elettrone quella relativistica si ha

$$T = \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2} - \underbrace{(mc^2)}_{a \text{ riposo}} + \frac{p^2}{2M} \underset{Taylor}{\simeq} \frac{p^2}{2\mu} - \frac{1}{8} \frac{(p^2)^2}{m^3 c^2} + \dots \quad (12)$$

quindi ottengo l'Hamiltoniana per la correzione relativistica

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{(p^2)^2}{m^3 c^2} \quad (13)$$

che posso trattare come perturbazione dato che $\frac{\langle H_1 \rangle}{p^2/2m} \simeq \alpha^2 \ll 1$. Ricordando che nella teoria delle perturbazioni la correzione all'energia si trova come valore di aspettazione dell'hamiltoniana di perturbazione sullo stato dove si calcola la correzione. La correzione che si trova è dell'ordine $\frac{E_n}{mc^2} \simeq \alpha^2 \ll 1$. Abbiamo legittimamente usato la teoria delle perturbazioni non degeneri (anche se i livelli di H sono altamente degeneri) dato che la perturbazione ha simmetria sferica e commuta quindi con L e L_z i cui autovalori sono distinti per gli n^2 stati con energia E_n .

1.3.3 Darwin

In elettrodinamica consideriamo gli elettroni come puntiformi, ma sappiamo che in realtà l'elettrone non è localizzabile, cosa che porta alla proprietà di **zitterbewegung (tremolio)**, ossia fluttuazioni quantistiche in energia di un elettrone che portano alla produzione di coppie virtuali elettrone-positrone con una certa vita media Δt che porta a una massima distanza percorsa paragonabile con la **lunghezza d'onda di Compton**. Dunque, l'elettrone non può esser localizzato in una sfera di raggio inferiore a λ_C che induce un termine correttivo per il potenziale coulombiano.

1.3.4 Correzione di struttura fine

Si ottiene sommando i tre contributi sopra citati. Sommando le correzioni all'energia imperturbata si trovano i corretti autovalori di energia. Questa correzione aumenta lievemente l'energia di legame dell'elettrone. Essa rimuove parzialmente la degenerazione (che era $2n^2$): ogni E_n si splitta in E_{n_j} , uno splitting di struttura fine e gli n livelli con diversi j sono i multipletti di struttura fine.

2 Atomo idrogenoide

2.1 Trattazione formale

Analogamente all'atomo di idrogeno, l'Hamiltoniana sarà tipo

$$H_T = H_{Nu} + \underbrace{H_e + V_{Nu-e}}_{:=H_r} + \underbrace{H_{SO} + H_{rel} + H_{Dar}}_{:=\Delta H_{idrg}} \quad (14)$$

ove

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{e-Nu}^2 + V(r) \quad (15)$$

ma $\mu \simeq m_e$ dunque

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V(r) \quad (16)$$

Passando in coordinate sferiche viene

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \underbrace{\frac{1}{2\mu} \frac{L^2}{r^2}}_{:=V_{eff}} + V(r) \quad (17)$$

che porta a un potenziale efficace dato da secondo e terzo termine

$$V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)}{2\mu} \frac{\hbar^2}{r^2} \quad (18)$$

Risolvendo il problema di ordine zero (senza correzioni) trovo autofunzioni simili a quelle dell'H! Come sempre divido in radiale e angolare, l'angolare sono le armoniche sferiche mentre quelle radiali sono un po' più complesse e dipendo dai **polinomi generalizzati di Laguerre**. Con $Z=1$ ritrovo l'idrogeno come atteso. **Anche in questo caso gli autovalori in energia dipenderanno solo da n ! Troveremo sperimentalmente che isotopi diversi della stessa specie avranno righe spettrali diverse (spostamento isotropico delle righe) e che la costante R_∞ è diversa da quella sperimentale, che cambia da isotopo a isotopo: questo poichè abbiamo assunto il CM fermo!**

2.2 Correzioni

Analoghe ad idrogeno come procedimento.

2.2.1 Regole di selezione

Non tutte le transizione possibili sono osservate: esistono infatti delle **regole di selezione**, ossia

$$\begin{cases} \Delta n \geq 1 \\ \Delta l = \pm 1 \end{cases}$$

Dove il secondo vincolo (che porta a linee solo oblique nel diagramma di Grotrian) si ha per conservazione del momento angolare del sistema: sappiamo infatti che il fotone emesso o assorbito ha momento angolare intrinseco pari ad \hbar , quindi il Δl prodotto sarà di un unità in modulo!

3 Atomo ad N elettroni

3.1 Trattazione formale

Suppongo di avere N elettroni di coordinate $\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N$ e un nucleo collocato con coordinata \vec{R}_0 . In **approssimazione di interazioni solo coulombiane**, allora

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_0}^2 + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{R_i}^2 \right) \quad (19)$$

Se definisco $\vec{r}_i = \vec{R}_0 - \vec{R}_i$ e $\vec{R} = \frac{M\vec{R}_0 + m\vec{R}_1 + \dots + m\vec{R}_N}{M + Nm}$ posso descrivere il sistema con \vec{R}, \vec{r}_i . Così è più semplice sviluppare il termine cinetico e giungere a

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(M + Nm)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < j} \nabla_{r_i} \cdot \nabla_{r_j}}_{\text{termine polarizzazione massa}} + V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (20)$$

con

$$V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (21)$$

A questo punto separo e cerco di risolvere prima la parte spaziale, del tipo

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (22)$$

3.2 Proposta di Hartree-Fock

Dato che il termine dipendente da r_{ij} sopra scritto non è trascurabile, non potrei separare le variabili. Devo quindi scrivere il **potenziale in modo approssimato**. La proposta di H-F è quella di considerare ciascun elettrone di moto indipendente dagli altri (**modello a particelle indipendenti**) e vedere il potenziale sull'i-esimo elettrone generato dagli altri N-1 elettroni come composto da una parte a simmetria sferica centrale ($S(r_i)$) e un'altra parte che è la differenza tra potenziale vero e componente centrale, ottenendo

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = -\frac{Z}{r_i} + S(r_i)$$

Consideriamo due casi estremi:

- elettrone i-esimo molto lontano dal nucleo. Allora $r_{ij} = r_i - r_j \simeq r_i$ e quindi

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \simeq -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z - (N-1)}{r_i} \quad (23)$$

Che è il potenziale coulombiano generato dal nucleo con uno schermo di N-1 elettroni.

- elettrone i-esimo molto vicino al nucleo. Allora $r_{ij} = r_j - r_i \simeq r_j$ e quindi

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \simeq -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} = -\frac{Z}{r_i} + \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} \right\rangle = -\frac{Z}{r_i} + C \quad (24)$$

La costante non influisce e ci accorgiamo essere il potenziale centrale coulombiano non schermato (very basic).

Posso ora applicare l'approccio perturbativo a $H = H_0 + H_1$ con

$$\begin{cases} H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \\ H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j < i=1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V_{eff} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j < i=1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i) \end{cases}$$

Dove ho sommato e sottratto il potenziale efficace così da avere in H_0 solo termini a simmetria sferica anche se non coulombiani, mentre H_1 (termine perturbativo) ne è in gran parte depurato e rimane in esso una

piccola componente non a simmetria sferica che però è ridotta (dato che già si tiene conto (per lo schermo) della interazione repulsiva tra elettroni). Le autofunzioni dell'H imperturbato sono anche autofunzioni di L^2, L_z dato che H_0 ha simmetria sferica! Quindi posso ancora scomporle in parte radiale ed angolare con le classiche considerazioni. **noto però che il potenziale non coulombiano rimuove la degenerazione accidentale e gli autovalori imperturbato hanno dipendenza anche da l e non solo da n, ma mantengono la non dipendenza da m_l per la simmetria sferica del potenziale efficace.**

A questo punto, consideriamo lo spin. Ricordando che le autofunzioni le vogliamo antisimmetriche (thanks Pauli), usiamo i determinanti di Slater, ognuno dei quali è dato da prodotti di spin-orbitali di particella singola di parità $(-1)^{\sum_i l_i}$. Cioè è simmetrico per esponente pari e antisimmetrico altrimenti. Ricordando che il potenziale efficace commuta con $L = \sum l_i$ e $S = \sum s_i$, allora le sue autofunzioni sono anche autofunzioni di L^2, S^2, L_z, S_z relative al set

$$|\gamma L M_L S M_s\rangle \quad (25)$$

dove γ è un numero quantico aggiuntivo chiamato **seniority index**, usato per classificare elettroni equivalenti in una data configurazione atomica, e che dipende dall'ordine con cui si accoppiano in singoli momenti angolari. Però i determinanti di Slater sono autofunzioni solo di L_z, S_z , non di L^2, S^2 (lo è di regola solo quello per lo stato fondamentale, gli altri no): per diventarlo si possono combinare linearmente determinanti diversi utilizzando i coefficienti di Clebsch-Gordan.

3.3 Regole empiriche di Hund

Notando che per bassi Z la separazione tra livelli data dal potenziale centrifugo tra livelli con stesso n diverso l è minore di quella che si ha per n diversi, ma questa cosa per Z alti non vale più, ci aspettiamo che esistano delle regole per ordinare energeticamente gli orbitali. Infatti, la dominanza di l su n cresce con Z: gli elettroni in shell esterne con grande n sono schermati in modo quasi completo dagli elettroni delle shell più interne, e quindi risentono di un'attrazione nucleare molto simile a quella dell'atomo di idrogeno!

Seguono le regole:

- prima regola empirica di Hund: lo stato con più alta molteplicità di spin ($2s+1$) è il meno energetico. Lo spin alto corrisponde a elevato grado di simmetria spaziale della funzione d'onda, cosa che massimizza la distanza tra elettroni minimizzando la repulsione elettrostatica. Perciò gli spin si mettono paralleli e la funzione d'onda di spin è simmetrica mentre antisimmetrica è quella radiale (sempre per Pauli devo avere la ψ antisimmetrica eh!);
- seconda regola empirica di Hund: per una shell meno che mezza piena lo stato a energia minore è quello con J minimo, invece se la shell è più che mezza piena lo stato più basso ha J maggiore possibile.

3.4 Accoppiamenti

Secondo la trattazione di Hartree-Fock, la soluzione esatta di E sarebbe $E = E_0 + E_C$; gran parte della correlazione sta già in E_0 perchè sfruttavo i determinanti di Slater che già soddisfano l'antisimmetria richiesta da Pauli. Ricordando che posso scrivere l'hamiltoniana di spin-orbita come

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^Z f(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (26)$$

supponendo sistema isolato, \vec{J} è costante del moto e l'S-O è piccola rispetto alle altre correzioni e H_1 contiene la differenza tra repulsione coulombiana reale e il potenziale repulsivo medio, e commuta con $\vec{J}, \vec{L}, \vec{S}$. Gli autovalori di H sono caratterizzati da L ed S ma non dipendono da m_l o m_s dunque fissato un autovalore di energia ci sono $(2L+1)(2S+1)$ sottostati degeneri. Tratto allora l'interazione S-O come perturbazione dato che la separazione energetica tra componenti di un multipletto è molto minore di quella tra i termini (**termini= configurazioni elettroniche con S e L uguali**, hanno molteplicità $(2S+1)(2L+1)$). Consideriamo due casi limite. Ricordiamo che **le shell chiuse hanno L=0 e S=0 e non contribuiscono al momento angolare.**

3.4.1 Accoppiamento LS

Nel caso in cui

$$H_1 > H_{SO} \quad (27)$$

generalmente valido per atomi leggeri, la mutua repulsione è molto più forte della spin orbita e quindi le correlazioni indotte accoppiano i singoli \mathbf{l}_i ed i singoli \mathbf{s}_i . L ed S così ottenuti daranno il J finale. Le regole di transizione sono del tipo

$$\begin{cases} \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \end{cases}$$

la prima come già detto deriva dal fatto che il fotone emesso o assorbito ha momento angolare intrinseco pari a \hbar e il **momento angolare si DEVE conservare**. Il $\Delta L = 0$ implica che i singoli \mathbf{l}_i degli elettroni cambino simultaneamente in direzioni opposte, cosa possibile solo se l'accoppiamento è molto forte.

La regola sullo spin ci dice invece che nel potenziale di perturbazione non c'è alcun operatore che agisca sullo spin e dunque la radiazione di dipolo non induce **transizioni di spin-flip**. La notazione è quella di **Russell-Saunders**

$$n \ ^{2S+1}L_J \quad (28)$$

3.4.2 Accoppiamento jj

Nel caso in cui

$$H_1 < H_{SO} \quad (29)$$

generalmente valido per atomi pesanti, si ha che esso non si manifesta mai puro ma piuttosto come prevalente (passare da LS a jj non è una cosa netta, diciamo che esiste una lunga fase di transizione finché jj non prevale, senza che LS sparisca). Il momento angolare orbitale e lo spin dei singoli elettroni si combinano intensamente per dare il momento angolare totale del singolo atomo \mathbf{j}_i , che poi si accoppia con gli altri per dare il J totale. Chiaramente **gli stati possibili e i valori di J devono esser gli stessi che si ottengono con accoppiamento LS**. La regola di selezione è $\Delta J = 0, \pm 1$ escludendo $J = 0 \rightarrow J = 0$. Ribadendo le regole di Hund, **stati di singoletto (S=0) sono più energetici di quelli di tripletto (S=1), e tra quelli di tripletto sono più bassi in energia quelli con J minore**.

3.5 Atomi isolati

3.5.1 Campo esterno nullo

In questo caso, la rimozione delle varie degenerazioni deriva da termini perturbativi, anche se la struttura elettronica ha ancora livelli $(2j+1)$ degeneri;

3.5.2 Campo esterno non nullo

Un campo esterno elettrico o magnetico rende lo spazio ove è immerso l'atomo non più isotropo, dunque ci sono alcune orientazioni possibili di J che non sono più degeneri, e la degenerazione in \mathbf{m}_j è rimossa.

4 Effetto Zeeman

Se un atomo viene immerso in un campo magnetico, le sue righe spettrali subiranno uno splitting in multipletti ove ciascuna riga avrà un preciso stato di polarizzazione.

4.1 Zeeman normale

Ho $S=0$.

Descrivibile classicamente, mi aspetto lo splitting di una linea in tre righe equispaziate se il campo non è nullo, altrimenti avrò una sola riga. Trasversalmente vedo la linea centrale polarizzata parallelamente al campo mentre le due linee laterali sono perpendicolari al campo; se guardo longitudinalmente, la linea centrale non si nota mentre le due laterali hanno polarizzazione circolare (destrogiro o levogiro in base al segno).

Classicamente, vedo l'elettrone come carica in moto. Proiettando il moto rotatorio dell'elettrone attorno al nucleo lungo una direzione, vedo un moto oscillatorio, ed essendo un moto accelerato l'elettrone irraggia. Trattando l'elettrone come oscillatore armonico lineare la cui orientazione rispetto alle linee di forza del campo è casuale, posso proiettare lungo le tre direzioni il moto trovando due direzioni perpendicolari a B e una parallela ad esso. Senza il campo le tre componenti hanno la stessa pulsazione ω_0 , ma se accendo il campo gli oscillatori perpendicolari risentiranno di una forza di Lorentz dato che hanno velocità perpendicolare alle linee di campo, mentre quello parallelo ha velocità parallela e la forza sarà nulla (ricordiamoci i prodotti vettoriali). Dunque l'oscillatore perturbato oscilla con ω_0 mentre gli altri due subiranno un $\Delta\omega = \pm \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 = \frac{e}{2m} B_0$ chiamata **frequenza di Larmor**.

Quindi si ha $\omega^\pm = \omega_0 + \Delta\omega$ e ω^+ è polarizzata destrogiro mentre l'altra levogiro rispetto alle linee di campo e non rispetto alla direzione di propagazione della radiazione!!

4.2 Zeeman anormale

S non è più nullo, e il momento angolare totale e il momento di dipolo magnetico dipendono sia da S che da L .

In questo caso, vediamo che le linee non sono più tre e non sono sempre equispaziate. Dobbiamo di fatto tener conto dei termini di energia legati all'interazione tra spin e campo.

Associato ad L abbiamo un momento di dipolo magnetico

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

mentre allo spin associamo

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m} \vec{S} = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

con $g_L = 1, g_S = 2$ fattori giromagnetici. Il momento di dipolo totale è la somma dei due, ossia

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{J} + \vec{S})$$

che **NON E' PARALLELO A \vec{J}** , dunque si genera un momento $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$. Dato che il campo esterno è relativamente debole, in genere, la precessione di \vec{L} e \vec{S} attorno a \vec{B} è molto più lenta della loro precessione attorno a \vec{J} : posso valutare allora i loro valori medi, che saranno orientati come la risultante. Per la forte interazione spin-orbita allora $\vec{\mu}_J$ precessa attorno a \vec{J} e le componenti μ_L e μ_S nel piano perpendicolare a \vec{J} mediano a zero sulla scala dei tempi della precessione lenta, mentre sono non nulle le loro componenti antiparallele a \vec{J} .

Le regole di selezione sono solo $\Delta m_J = 0, \pm 1$.

Mi aspetto che i fattori di Landè g_J varino da un termine spettroscopico all'altro, provocando la comparsa di numerose linee spettrali. Il numero di sottolivelli in cui si splitta un livello è sempre $2j+1$

5 Atomo di Elio

5.1 Visione generale della situazione

L'atomo di elio allo stato fondamentale ha due elettroni che occupano la shell più interna ($n=1$). I primi stati eccitati, detti **stati genuinamente discreti**, si ottengono promuovendo uno dei due elettroni in un livello più alto in energia (nl). Si osserva che ci sono termini che non si mescolano mai (singoletto=paraelio vs tripletto=ortoelio). Nello stato paraelio non si osservano correzioni di struttura fine e quindi si può dedurre che i due elettroni si dispongano con spin antiparalleli così da dare spin totale nullo e quindi μ_S nullo. Nello stato ortoelio lo spettro mostra struttura fine quindi gli elettroni hanno spin parallelo, $S=1$ e $\mu_S \neq 0$. Lo spin totale risultante \vec{S} può avere tre orientazioni rispetto al campo interno e dunque l'interazione spin orbita porta ad uno splitting tra livelli che hanno $\vec{L} \neq 0$.

5.2 Trattazione formale

Nel sistema di riferimento del nucleo, che supponiamo in quiete scrivo l'hamiltoniana come

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + V \quad (30)$$

con H^i hamiltoniani di atomo idrogenoide, ossia $H^i = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$. La repulsione tra elettroni è del tipo $V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|}$ che tratteremo come perturbazione.

Trascurando V ho l'hamiltoniano di due idrogenoidi, di cui già conosciamo tutto. Quindi

$$[H^{(1)} + H^{(2)}]\psi(r_1, r_2) = (E_1 + E_2)\psi(r_1, r_2) \quad (31)$$

Con questa approssimazione trovo un energia per lo stato fondamentale di circa -108 eV contro i -79 eV misurati. Non siamo molto vicini all'attesa!

Consideriamo ora il principio di esclusione di Pauli, secondo cui l'autofunzione deve esser antisimmetrica per lo scambio dei due elettroni: notando che la parte di spin è antisimmetrica mentre quella spaziale è simmetrica, siamo a posto. Chiaramente, per scambio di particelle l'equazione di Shrodinger non cambia e ottengo due autofunzioni, ψ^+ e ψ^- , per cui

$$\psi^+ \Rightarrow \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (32)$$

e

$$\psi^- \Rightarrow \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (33)$$

Dove notiamo che la ψ^+ è simmetrica spazialmente e originerà stati para, mentre l'altra è antisimmetrica spazialmente e genererà stati orto. Se ora consideriamo la repulsione elettrostatica trattata come perturbazione $H' = \frac{1}{r_{ij}}$, che ci permette di arrivare ad un energia finale per lo stato fondamentale di $\simeq -74.8$ eV, ancora lontano ma già meglio: noto che la correzione perturbativa è dell'ordine del 30%, quindi non è esattamente piccola. Vuol dire che non è sufficiente considerare gli elettroni sotto l'effetto del puro potenziale del nucleo.

Dobbiamo considerare che la carica nucleare è parzialmente schermata dalla carica elettronica. A questo serve il **metodo variazionale**.

5.3 Correzione con metodo variazionale

Consiste nel definire un funzionale

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (34)$$

e considerare che per il principio variazionale le funzioni ψ per cui $E(\psi)$ è stazionario ($\frac{\partial E}{\partial \phi} = 0$) sono autofunzioni dell'energia. Per il metodo variazionale di **Rayleigh-Ritz** cerco funzioni di prova e le modifico per avvicinarmi al risultato. Così facendo trovo una certa espressione per l'energia in funzione della carica efficace, la minimizzo rispetto alla carica efficace e trovo il valore della carica efficace e l'energia associata. Per l'elio otteniamo un'energia di stato fondamentale pari a $\simeq -77.45$ eV che è decisamente vicino alle attese sperimentali!

Trovata la soluzione alla parte spaziale, c'è da considerare lo spin. Troverò funzioni $\chi_+, \chi_-, \chi_1, \chi_4$.

La regola di selezione è $\Delta S = 0$, cosa che porta a comprendere che paraelio e ortoelio sono stati distinti.

5.4 Trattazione stati genuinamente discreti

Usando approccio perturbativo, ottengo una correzione in energia del tipo

$$\Delta E_{\pm}^{(1)} = J + K$$

ove

- J è l'integrale di coulomb e corrisponde classicamente all'energia di interazione coulombiana tra gli elettroni;
- K è l'integrale di scambio e non ha analogo classico, deriva dall'imposizione di antisimmetria per la funzione d'onda rispetto a scambio fermioni come imposto dal nostro friend Pauli.

Otteniamo

$$\begin{cases} \Delta E^{(t)} = J - K \\ \Delta E^{(s)} = J + K \end{cases}$$

Entrambi i contributi alle somme sono positivi quindi la correzione per repulsione tra elettroni è minore se si tratta di uno stato di tripletto rispetto a quelli di singoletto a parità di n . Questo poichè a parità di altre condizioni, quando la parte spaziale della funzione d'onda è antisimmetrica, la distanza tra particelle è maggiore che in caso di parte spaziale simmetrica. Quindi l'energia repulsiva è minore per tripletto rispetto al singoletto. Inoltre nello stato di tripletto gli elettroni sono in media più lontani tra loro portando a riduzione del mutuo schermaggio e risentono di più dell'attrazione nucleare.

6 Interazione Radiazione-Materia

Serve per poter visualizzare le regole di selezione e gli spettri di emissione di atomi idrogenoidi. Trattiamola dunque come una **perturbazione dipendente dal tempo** $H'(t)$. Considero la radiazione in termini di onda EM sfruttando il **potenziale vettore maledetto** $\vec{A}(\vec{r}, t)$ assumendo che sia solo l'elettrone a interagire con la radiazione.

Partiamo da un caso semplice, una innocua carica q interagente con radiazione, per poi ragionare simmetricamente e portare tutto sull'elettrone dell'idrogeno, non trascurando più l'interazione coulombiana con il nucleo (che però non dipenderà da t). Quindi

- Scrivo la radiazione EM incidenti in termine di \vec{A}
- scrivo l'hamiltoniana del sistema
- applico al caso dell'elettrone in campo coulombiano (quindi all'atomo idrogenoide)
- vedo $H_T = H_{imperturbata} + H_{perturbazione(t)}$
- applico considerando radiazioni poco intense in transizioni ottiche
- calcolo la probabilità di transizione
- trovo le regole di selezione per transizioni ottiche

Usiamo osservabili opportune, quindi scrivo

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad \vec{A} = \vec{A}(\vec{r}, t), \quad \phi = \phi(\vec{r}, t)$$

Mettendoci nella nostra amata **Gauge di Coulomb**

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \end{cases}$$

dove DOBBIAMO riconoscere nella seconda equazione l'**equazione di propagazione delle onde EM nel vuoto** (fisica 2 baby). Questa ha come soluzione, se non ho vincoli sul sistema, proprio l'onda piana che scrivo come

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \int_0^\infty A'_0(\omega) \hat{e} [e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\omega t}] d\omega$$

Dove siamo passati nella parte reale inglobando il fattore 2 in A'_0 e integrando sommo tutti i contributi alle varie frequenze.

Studiamo la q libera, in moto con velocità \vec{v} in un campo EM. La carica risente della forza di Lorentz $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = q(-\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}))$ e sarà proprio l'equazione di Lagrange a descriverci il moto, ossia

$$L = \frac{1}{2}mv^2 - q\phi + \vec{v} \cdot \vec{A}$$

Per ricavare l'Hamiltoniana del sistema ricordiamo che $\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}$ e che $H = \sum_{i=1}^3 p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}$ e dopo qualche conticino trovo

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \vec{\nabla}^2 + i\hbar \frac{q}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2 + q\phi \quad (35)$$

che è la nostra hamiltoniana di particella carica in campo magnetico, con classico problema agli autovalori $H\psi = E\psi$.

Ok, fin qui ci siamo, ma dobbiamo tornare al nostro problema: l'idrogenoide. Lo descrivo trascurando le correzioni spin orbita ecc. e suppongo la radiazione non modifichi il nucleo. Allora pongo $\vec{q} = -e$ e $\phi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$ dove ho posto il potenziale coulombiano. Se ho interazione debole, come ipotizzato, allora $\frac{q\vec{A}^2}{2m}$ viene piccolo e lo trascuro. Trovo

$$H_T = H \simeq -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 - i\hbar \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Dove **NON** siamo nel sistema di riferimento del CM quindi è ok che ci sia la massa dell'elettrone. Posso vederla come somma di contributi data dall'orbitare dell'elettrone attorno al nucleo più un termine perturbativo dipendente dal tempo, dato che il campo EM non è statico. Quindi

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}}_{H_0} \underbrace{-i\hbar \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}}_{H'(t)}$$

Noi siamo **interessati alle interazioni ottiche**, per cui $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, cioè per lunghezze d'onda decisamente superiori alle dimensioni atomiche (tipo $\lambda \simeq 4000\text{\AA}$ è ragionevole se considero che le dimensioni atomiche sono in genere dell'ordine dell' \AA).

Posso quindi espandere l'esponenziale con Taylor fermandomi tipo al secondo ordine

$$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1 + i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \dots \simeq 1$$

che viene appunto chiamata **approssimazione delle transizioni ottiche** anche quando la si fa in casi non ottici. Quindi

$$A(\vec{r}, t) = \int_0^\infty A'_0(\omega) \hat{\epsilon} [e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\omega t}] d\omega$$

diventa

$$A(\vec{r}, t) \simeq A'_0(\omega) \hat{\epsilon} [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}] d\omega$$

e

$$H'(t) = -i\hbar \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = -i\hbar \frac{e}{m_e} A_0(\omega) \cos(\omega t) (\hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla})$$

Che dipende periodicamente da t con un coseno! Per capire se c'è una transizione vediamo la probabilità di passare da uno stato iniziale a uno finale, ossia

$$P_{\psi_a \rightarrow \psi_b} = P_{ba} = |\langle \psi_b | H'(t) | \psi_a \rangle|^2$$

e i risultati saranno ovviamente

$$\begin{cases} P_{ba} = 0 \Rightarrow \text{transizione proibita} \\ P_{ba} > 0 \Rightarrow \text{transizione concessa} \end{cases}$$

Che è la condizione che rappresenta le **regole di selezione**.

Facendo un po' di conti trovo che la probabilità di osservare una transizione dipende dagli stati iniziali e finali e dalla differenza di energia. Non posso nemmeno fare inferenze senza conti perchè devo guardare entrambi i contributi. Ad una certa nel conto mi esce la cosiddetta **matrice di dipolo** $M_{ba} = \langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle$ nella quale dovrò calcolare $\langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle := r_{ba}$, ma questa la posso calcolare sulle autofunzioni del sistema che sono le solite

$$\psi_{nlm_l m_s} = R_{nl} Y_l^{m_l}$$

e dunque il prodotto scalare tra il versore di polarizzazione $\hat{\epsilon}$ e il raggio \vec{r} è non nullo se e solo se

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0 \ (\hat{\epsilon} \parallel \hat{z}), \pm 1 \ (\vec{k} \parallel \hat{z}) \end{cases}$$

Da cui deriva che $M_{ba} \neq 0$ se e solo se

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \pm 1 \end{cases}$$

Dove la prima suggerisce la conservazione del momento angolare e la seconda si lega alla polarizzazione. Riassumendo le regole, e spiegandole meglio, si ha

- se $\vec{k} \parallel \hat{z}$ avrò onda polarizzata su x,y e la componente z del momento angolare dell'atomo emettitore subisce una variazione di $\pm \hbar$
- se $\hat{\epsilon} \parallel \hat{z}$ allora l'onda è polarizzata linearmente (con $\vec{k} \perp \hat{z}$) e la componente z del momento angolare è nulla. Dunque la variazione di tale componente è 0 e nel processo di emissione o assorbimento $\Delta m = 0$.

7 Struttura molecolare

7.1 Legame Chimico

Si procede dapprima assumendo i nuclei fissi e di massa infinita, risolvendo il problema relativo agli elettroni, per poi trattare il moto dei nuclei in un secondo momento, considerandolo come indotto da un campo medio generato dal rapido moto degli elettroni. Questa è l'approssimazione adiabatica di **Born-Oppenheimer**. Si risolve considerando

$$H = T_N + \underbrace{T_e + V(\vec{r}_e, \vec{R}_N)}_{:=H_0}$$

E troverò autofunzioni per il sistema completo ortonormali tra loro. Ottengo quindi che

$$T_N c_n(\vec{R}_N) + E_n c_n(\vec{R}_N) = E c_n(\vec{R}_N) \quad (36)$$

Quindi il **potenziale medio è pari ad un potenziale costante di entità pari ad E_n** e le c_n fungono da autofunzioni dell'Hamiltoniano associato ai nuclei. Se E_n ha minimo allora la molecola sarà stabile; sviluppando con Taylor fino al secondo ordine posso vedere che E_n ha forma di oscillatore armonico.

Ione H_2^+

E' formato da due protoni e un elettrone, la cui presenza compensa la repulsione coulombiana dei due protoni permettendo l'esistenza di stati legati della molecola. L'Hamiltoniana della molecola ha la forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} + \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} - \frac{1}{R} \right)$$

Dove il primo termine è il contributo cinetico del CM, il secondo quello dell'elettrone, terzo e quarto sono il contributo di interazione coulombiana tra elettrone e un protone (e poi l'altro), mentre l'ultimo è la repulsione coulombiana tra i due protoni. L'approccio risolutivo consiste come anticipato nel risolvere l'equazione di Shrodinger prima per gli elettroni in approssimazione di nuclei fissi e di massa infinita, per poi correggere con il moto nucleare visto come effetto del potenziale costante. Un metodo comodo è quello del **linear combination of atomic orbitals** (LCAO per gli amici).

Metodo LCAO

E' un metodo approssimato che permette di trovare soluzione al problema della determinazione degli stati elettronici nucleari; si basa sull'assumere che la funzione d'onda elettronica sia costruita come combinazione lineare di autofunzioni elettroniche di atomi liberi, assunzione sensata se i nuclei sono abbastanza distanti da annullare le mutue interazioni atomiche. Usandolo sullo ione H_2^+ , cerco autofunzione idrogenoide come combinazione lineare delle soluzioni di due equazioni di Shrodinger idrogenoidi (cioè le autofunzioni degeneri):

$$\Psi = c_a |a\rangle + c_b |b\rangle$$

Per trovare i coefficienti c_a, c_b devo proiettare

$$[\Delta E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}] c_a |a\rangle + [\Delta E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}] c_b |b\rangle = 0$$

sugli autostati $|a\rangle, |b\rangle$ alternativamente, ricordando sia che sti autostati non sono ortonormali tra loro dato che sono riferiti a due atomi di idrogeno diversi, sia che sono reali, usiamo

$$\begin{cases} S = \int \phi_a \phi_b dV & \text{overlap/sovrapposizione} \\ C = - \int |\phi_a(r_a)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} dV & \text{coulombiano} \\ D = - \int \phi_a(r_a) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \phi_b(r_b) dV & \text{scambio} \end{cases}$$

con dV volume accessibile all'elettrone.

L'integrale di overlap ci dice quanto si sovrappongono le funzioni d'onda dell'elettrone centrate sui due protoni, l'integrale coulombiano è la classica energia elettrostatica dell'elettrone centrato sul protone a e con densità di carica $-e|\phi_a|^2$ nel campo generato dal protone b in r_b , e scambiando a con b ottengo lo stesso risultato. L'integrale di scambio come già visto rappresenta l'energia di una distribuzione di carica

$-e\phi_a\phi_b$ che possiamo immaginare descrivere l'elettrone come se si trovasse un po' nello stato ϕ_a e un po' nello stato ϕ_b , e come già detto è un effetto senza analogo classico. Risolvendo trovo due funzioni d'onda, Ψ_g, Ψ_u , ossia **gerade e ungerade**

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle + |b\rangle) \quad \Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle - |b\rangle)$$

indicanti le simmetrie delle soluzioni rispetto al centro (e quindi la g è simmetrica per scambio dei nuclei, la u è antisimmetrica). La gerade (=orbitali di legame) ha un minimo che permette l'esistenza di uno stato legato per la distanza tra nuclei pari alla distanza di legame, mentre l'ungerade(=orbitali di antilegame) è uno stato instabile corrispondente alla situazione in cui i nuclei si allontanano infinitamente fino a dissociare la molecola.

7.1.1 Molecola H_2

Avvicinare due idrogeni fino a comporre la molecola porta a un guadagno energetico pari all'energia della molecola, e l'idrogeno in forma molecolare è decisamente più stabile del singolo idrogeno atomico solo soletto!!

La trattazione formale è molto più complessa anche se sto ""solo"" aggiungendo un innocuo elettrone alla molecola H_2^+ di prima. Almeno in questo caso posso ignorare la componente ionica del legame, che è piccola. Però devo contare che ho contributi di **energia rotazionale e vibrazionale della molecola diatomica**. L'hamiltoniana diventa

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B}\nabla_B^2 + H_e \quad (37)$$

dove

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (38)$$

Anche qui si usa il principio variazionale, partendo da due atomi di idrogeno nello stato fondamentale e ricordando che i due elettroni sono fermioni quindi bisogna pure ricordarci del buon vecchio Pauli (quindi la funzione d'onda finale la dobbiamo "antisimmetrizzare" contando gli spin).

Quello che faccio è costruire le autofunzioni di spin simmetrica e antisimmetrica e poi la parte spaziale giusto ad hoc per il mio problema, ricordando che se ho spin antisimmetrico serve parte spaziale simmetrica e viceversa, così l'autofunzione complessiva (prodotto delle due per la separazione delle variabili) renderà Pauli felice e sarà antisimmetrica. Diciamo che, per la parte di spin, χ_A sia antisimmetrica e χ_S simmetrica (facendo i conti ne trovo tre diverse, una per ogni per $m_s = 0, \pm\hbar$), mentre per la parte spaziale Ψ_u sia antisimmetrica e Ψ_g sia simmetrica. Così dovrò moltiplicare la gerade per χ_A mentre la Ψ_g mentre Ψ_u dovrà esser moltiplicata per una delle χ_S . Quindi Ψ_g è di singoletto con $s = 0 \Rightarrow m_s = 0$ mentre Ψ_u è di tripletto con $s = 1, m_s = \pm 1, 0$

8 Cristalli

8.1 Visione generale

In un solido si può identificare un'unità fondamentale che si ripete identica in modo periodico lungo le tre direzioni spaziali, ossia la **cella**; il luogo dei vertici(=nodi) di queste celle elementari forma il **reticolo cristallino**. I reticoli possibili, ossia quelli in cui le simmetrie sono compatibili con il requisito di invarianza per traslazione, sono limitati e sono i 14 reticoli di **Bravais**.

Un solido cristallino è formato da un insieme elementare di atomi base che si ripete all'infinito a seguito di traslazioni di un vettore \vec{R} , e lo **spazio del reticolo cristallino** è formato da un'infinita ripetizione di volumi elementari.

Un reticolo è **semplice** se ad ogni nodo del reticolo si associa un atomo. Se ciò non è sufficiente e dobbiamo associare una base al reticolo, si parla di **reticolo con base**.

8.2 Cella e definizione di reticolo diretto

8.2.1 Cella unitaria

Un reticolo di Bravais è caratterizzato da una terna di vettori primitivi (\mathbf{a}_i) non complanari e la posizione di ogni nodo del reticolo si può scrivere come

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i$$

con n_i tre numeri interi e \mathbf{a}_i i sopra citati vettori base. **Un qualsiasi punto raggiunto dopo una serie di passi interi di questi vettori primitivi non è distinguibile da quello di partenza**, da questo deriva il **Principio di Von-Neumann**, per il quale

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r})$$

con $f(\vec{r})$ proprietà del cristallo. Questo significa che posso descrivere qualunque proprietà del cristallo all'interno di una cella perchè tanto poi resta uguale!!

I vettori primitivi li posso scegliere in infiniti modi diversi, ma il volume della cella di un reticolo è indipendente dalla scelta, anche se è definito in funzione di essi

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (39)$$

Un qualsiasi punto interno alla cella ha la forma

$$\rho = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i \quad (40)$$

con $x_i \in [0, 1]$ e il volume scandito variando con continuità questi x_i nel loro intervallo determina la **cella unitaria**.

8.2.2 Cella primitiva

Con la cella unitaria non abbiamo una definizione univoca: quindi si parla di **cella elementare o primitiva** come quella contenente il più semplice elemento di base e che quindi ha volume minore (e lei sì che è univoca!). Essa contiene solo un nodo e una base; se la base è di un solo atomo si ha reticolo semplice altrimenti con base.

8.2.3 Cella di Wigner-Seitz

Nei reticoli di Bravais ogni atomo al vertice è condiviso da otto celle adiacenti; si può **costruire una cella unitaria senza conoscere i vettori di base**, trovando il luogo dei punti più vicini ad un nodo piuttosto che agli altri e che sia in grado di ricoprire tutto il cristallo.

8.2.4 Assi e piani cristallografici: notazione di Miller

I vettori che sono tipo

$$\vec{T} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (41)$$

forniscono direzioni lungo cui ci sono punti reticolari e dunque sono **assi cristallografici**. I **piani cristallografici** sono invece piani che presentano un elevato impaccamento atomico a causa della struttura anisotropa cristallina, e per definirli si usano le coordinate degli atomi del piano che si trovano lungo gli assi della base della cella unitaria, di cui poi si fanno i reciproci e il mcm per arrivare alla notazione di **indici di Miller**.

8.3 Interazione con raggi X

Ricordandoci dall'ottica che la lunghezza d'onda della radiazione incidente, per avere diffusione, deve essere paragonabile alle dimensioni del centro diffusore, e che la costante reticolare è in genere circa pari a $a = 1\text{nm}$, allora concludiamo che l'energia dei raggi incidenti deve essere tipo $A = \frac{hc}{e\lambda} \simeq 12\text{keV}$ paragonabile con quella dei raggi X emessi da atomi centrali nella tavola periodica per ionizzazione di shell K o L.

8.3.1 Descrizione alla Bragg

Si suppone che la radiazione sia monocromatica e che nella riflessione venga poco attenuata. Se θ è l'angolo di incidenza del raggio rispetto al piano cristallografico, per **Huygens** so che gli atomi del piano diventano sorgenti secondarie di onde emisferiche, che daranno interferenza costruttiva se la differenza di fase tra onde di piani paralleli è un multiplo intero di 2π , cioè se la differenza di cammino ottico tra raggi riflessi è multiplo intero della lunghezza d'onda incidente. Vale cioè

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (42)$$

con d distanza interplanare. Chiaramente, la riflessione alla Bragg (che fa ipotesi di riflessione speculare, cioè angolo incidente e riflesso uguali) si osserva solo se $\lambda \leq 2d$, e raramente avviene nel visibile a meno di incidenza radente, dove il passo efficace del reticolo è $d_e \simeq d\theta_r$ con θ_r **angolo di grazing**.

8.3.2 Descrizione alla Von Laue

In questo approccio non si fanno ipotesi sulla riflessione speculare ma si considerano i singoli atomi come centri diffusori, e permette di spiegare anche il fenomeno dell'estinzione e di stimare l'ampiezza e l'intensità della radiazione emessa.

Se la radiazione incidente è descritta dal vettore d'onda \vec{k} , quella riflessa da \vec{k}' allora la differenza di fase è $e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}$ (\vec{r} è la differenza di posizione relativa di un atomo rispetto all'altro) che darà interferenza costruttiva se è un multiplo di 2π . Supponendo diffusione elastica ($|\vec{k}'| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, anche se le relazioni alla Laue valgono anche se la diffusione è anelastica) allora la differenza di cammino ottico è $\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r}(\sin\phi + \sin\phi')$ e, se $\phi = \phi'$ ritrovo proprio la relazione della descrizione di Bragg.

Sappiamo ora che l'ampiezza dell'onda diffratta è del tipo

$$A \propto \int_{\text{cristallo}} n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (43)$$

cioè è la trasformata di Fourier della densità elettronica in termini di $\Delta\vec{k}$. Sviluppando in serie la $n(\mathbf{r})$ trovo $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ (perché in un cristallo la densità elettronica è periodica e quindi la posso scrivere con Fourier) quindi

$$A \propto \sum_{\mathbf{G}} \int n_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (44)$$

e ho esponenziale pari a uno se $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ (**condizione di Laue**) per cui ho un picco di diffrazione. Altrimenti, gli innumerevoli fattori di fase interferiranno in modo distruttivo e l'ampiezza dell'onda diffusa sarà trascurabile. I massimi di diffrazione sono tanto più piccati su \mathbf{k} quanto più alto è il numero di centri di diffusione (gli atomi, quindi un cristallo esteso darà picchi belli piccati).

Ma cosa caspita è questo \vec{G} ??

8.4 Reticolo reciproco

Ricordi gli indici di Miller? Bene. Allora definiamo

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (45)$$

con \vec{b}_i vettori di base del reticolo reciproco, che trovo dal reticolo diretto con semplici formule standard. Geometricamente, se immagino un piano nel reticolo diretto e descrivo i tre vettori che uniscono le intersezioni del piano con le facce della cella (con vettori base del reticolo diretto) e faccio il prodotto scalare di essi con un qualsiasi \vec{G}_{hkl} , riferito a stessi indici, trovo che viene sempre zero. Significa che \vec{G}_{hkl} è perpendicolare ai tre vettori individuanti il piano (hkl) e quindi il versore perpendicolare al piano sarà $\hat{u} = \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|}$. Ora, sapendo che $\vec{R} = \sum \vec{n}_i \vec{a}_i$ posso facilmente proiettarlo lungo la normale ad un piano cristallografico per poi scoprire che la distanza tra due piani è

$$d = \vec{R} \cdot \hat{u} = \frac{2N\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad (46)$$

e che per N=1 trovo la distanza interplanare minima tra piani della famiglia $\langle hkl \rangle$.

8.5 Fattori di struttura

Sappiamo che

$$A = N_{cells} \int_{cell} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} = N S_G \quad (47)$$

con S_G fattore di struttura (integrale su singola cella con origine in zero e centrata su uno dei vertici).

In un reticolo semplice la densità elettronica è sovrapposizione delle densità elettroniche dei singoli atomi che compongono la base, e il fattore di struttura è

$$S_G = \sum_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \underbrace{\int n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}} d\vec{\rho}}_{f_j} \quad (48)$$

dove chiamo i **fattori di forma atomici** f_j , con integrale esteso a tutto lo spazio accessibile alla distribuzione elettronica.

Dato che $I \propto |S_G|^2$ non necessariamente S_G deve esser reale. Esso **modula i fasci diffratti portando anche a interferenza distruttiva nonostante siano soddisfatte la condizione di Laue, fenomeno nota come estinzione** ($S_G = 0$).

Spendiamo due parole sul fattore di forma atomico. Ipotizzando simmetria sferica,

$$f_j = \int n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}} d\vec{\rho} = 4\pi \int r^2 n_j(r) \left(\frac{\sin(Gr)}{Gr} \right) dr \quad (49)$$

E, se la carica fosse centrata nell'origine, $n_j = n_0 \delta(r)$, $\frac{\sin Gr}{Gr} = 1$ dunque

$$f_j = 4\pi \int r^2 n_j dr = Z \quad (50)$$

che è il numero di elettroni dell'atomo: beh questo allora significa che il **fattore di forma atomico significa il rapporto tra radiazione diffusa dalla reale distribuzione elettronica rispetto a quella diffusa da un elettrone localizzato nell'origine**.

8.6 Zone di Brillouin

Sono l'equivalente delle celle di Wigner-Seitz ma nel reticolo reciproco. Quella centrale è la **prima zona di Brillouin** e molte delle proprietà del cristallo possono esser descritte in essa dato che saranno identiche ovunque.

8.7 Proprietà fisiche

Possano essere

- scalari: non direzionali (tipo la densità)
- vettoriali discontinue: diverse a seconda della direzione (tipo la sfaldatura)
- vettoriali continue: variano con continuità nel cristallo e dipendono dalla direzione (ottiche)

8.8 Proprietà elastiche

Sono deformazioni elastiche quelle che, terminata la sollecitazione, si annullano. Se non si annullano si hanno deformazioni permanenti. Le prime si possono descrivere con la **legge di Hooke**. Definiamo

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (51)$$

dove la σ è il carico specifico e ϵ l'allungamento lineare unitario, **E** il **modulo di Young**. Sopra un certo valore di carico si ha **deformazione plastica**, che è permanente e quindi irreversibile anche con rimozione del carico.

Per la **legge di Poisson** si ha

$$\frac{\delta r}{r} = -\nu \epsilon \quad (52)$$

L'**elasticità** relaziona **stress** e **strain** di un materiale. ed è un tensore di rango 4.

8.9 Onde in un solido

Quando in un reticolo si propaga un'onda sonora, si possono osservare oscillazioni di interi piani atomici. Di fatto, gli atomi nel cristallo si trovano in posizioni di equilibrio in base al potenziale a cui sono soggetti, e sviluppando in serie di potenze fino al secondo ordine possiamo trattare gli atomi come piccoli oscillatori atomici. Però far oscillare un atomo significa mettere in moto quelli vicini, quindi mi aspetto non siano oscillatori disaccoppiati, anche se considerando l'accoppiamento debole possiamo procedere come se lo fossero, per poi fare una trasformazione canonica delle coordinate ottenendo i modi normali disaccoppiati, ognuno con propria frequenza. Questi modi normali sono quantizzati e i quanti sono detti **fononi**.

Mettiamoci in un reticolo cubico e seguiamo la modellizzazione a catena lineare di atomi.

8.9.1 Catena lineare monoatomica

Immaginiamo di avere una catena di N atomi di massa M, tutti uguali e separati da una distanza pari alla costante reticolare a, collegati da molle di costante elastica K e lunghezza a riposo nulla. Immaginiamo anche che la catena sia chiusa su se stessa così da soddisfare le condizioni al contorno di **Born Von-Karman**, ($\psi(x+L) = \psi(x)$, $e^{ik(x+L)} = e^{ikx}$) cosa che rende la catena infinita e se ci sono condizioni di bordo varranno per così pochi atomi che saranno trascurabili. Le condizioni di Born-Von Karman non ammettono valori continui di k ma solo discreti, solo per solidi macroscopici ove N è grande k si comporta come se fosse continuo.

Siano x_n le coordinate istantanee, x_n^0 quelle di equilibrio e $u_n = x_n - x_n^0$ le deviazioni dell'n-esimo atomo dalla sua posizione di equilibrio. Ogni atomo risentirà di due forze elastiche. una da destra e una da sinistra, tali che

$$\begin{cases} F_d = K(u_{n+1} - u_n) \\ F_s = -K(u_{n-1} - u_n) \end{cases}$$

Quindi l'equazione del moto sarà

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (53)$$

Per trovare i modi normali suppongo siano **in forma di onda piana progressiva** che ci farà trovare la **relazione di dispersione**

$$\omega^2 = \omega_0^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (54)$$

E quindi ω_0 è frequenza di **cutoff superiore** dato che se $\omega > \omega_0$ ho k immaginario cosa per cui l'onda tenderà ad attenuarsi sempre di più. Noto inoltre che la frequenza non dipende da n: cioè vale per qualsiasi atomo della catena!

Si può dimostrare che se ci sono N atomi, allora ci sono N modi normali, e noto che la funzione di dispersione è

periodica in k di periodo $\frac{2\pi}{a}$ e che tutti i valori di k si assumono tra $-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ cioè nella prima zona di Brillouin, come atteso.

Ricordandoci che abbiamo chiuso la catena su se stessa, allora $u_{n+N} = u_n$ e risulta che **la lunghezza dell'anello è multiplo intero della lunghezza, d'onda**, cioè

$$Na = l\lambda \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{Na}l \quad (55)$$

E nella prima zona di Brillouin ho esattamente N valori di k , mentre le pulsazioni di ogni vettore d'onda fuori da questo intervallo si riconducono a valori di k qui sommando o sottraendo la periodicità $\frac{2\pi}{a}$ e multipli.

La velocità di gruppo $v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\omega_0 a}{2} \cos(\frac{ka}{2})$ risulta

- a centro zona è massima. k qui è nullo
- ai bordi, dove $k = |\frac{\pi}{a}|$, gli atomi adiacenti si muovono in opposizione di fase, quindi il punto centrale è in quiete e gli atomi è come se fossero collegati da molle di costante elastica $2K$, ma muovendosi in opposizione di fase creano onde stazionarie e la velocità di fase si annulla.

A grandi lunghezza $ka \rightarrow 0$ e il cristallo si comporta come un continuo con velocità del suono $v_s = \sqrt{\frac{c}{m}}a$.

8.9.2 Catena lineare biatomica

Supponiamo di aver una catena di atomi di masse alternate m e M , legati da molle con costante elastica K e lunghezza a riposo nulla, distanti a . Questa volta scrivo le equazioni del moto per le due masse e trovo, nell'ipotesi di modi normali nella forma di onde piane progressive, che la **relazione di dispersione** ci dà due soluzioni, ω^+, ω^- dette **branca ottica e branca acustica** rispettivamente, che hanno la periodicità del reticolo e ancora tutti i k permessi vengono assunti nella prima zona di Brillouin. A grandi lunghezza $ka \rightarrow 0$ e

- nella branca ottica gli atomi adiacenti oscillano in opposizione di fase con ampiezze relative dipendenti dall'inverso delle loro masse, cosicché il CM resti a riposo. Inoltre, la frequenza di vibrazione va come l'inverso della massa ridotta del sistema che la avvicina allo spettro EM. Se il cristallo è ionico, il moto è simile a quello di un dipolo oscillante di frequenza $\omega^+(0)$ che può interagire con radiazione EM (infrarossa soprattutto) e quindi è otticamente attivo.
- La seconda soluzione, nella branca acustica, rappresenta onde sonore che in un intorno dell'origine hanno lunghezza d'onda notevole. Gli atomi oscillano con stessa ampiezza e quindi oscilla tutto il CM del cristallo; il suono è macroscopico e non si cura dei dettagli microscopici del cristallo (dunque i risultati per catena monoatomica e biatomica sono identici qui).

Si dimostra che se ci sono D dimensioni e N_B atomi, allora si hanno DN_B branche di cui D acustiche e $(N_B - 1)D$ ottiche. Tra banda ottica ed acustica c'è un gap di separazione ove non esistono soluzioni, cioè non si possono propagare modi con frequenza in questa zona.

E' possibile classificare i modi normali in modi longitudinali e trasversali, sia per branca ottica che per branca acustica.

8.9.3 Fononi

Spendiamo due parole su questi quanti legati ai modi di oscillazione normali.

Avevamo ipotizzato di poter descrivere gli atomi come piccoli oscillatori armonici disaccoppiati, che ci aspettiamo esser quantizzati con livelli energetici (basic)

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\omega \quad (56)$$

Quindi posso vedere l' n -esimo livello come costruito aggiungendo n quanti al livello fondamentale tutti di energia $\hbar\omega$, che son proprio i **fononi**.

I modi normali sono onde piane (e autostati del momento con autovalore $\hbar k$ detto **momento cristallino**) che si estendono a tutto il cristallo, dunque non soddisfano l'indeterminazione di Heisenberg a meno di indeterminazione infinita sulla posizione. Però in un cristallo armonico i fononi non trasportano momento, dato che gli atomi oscillano attorno alla propria posizione di equilibrio. Possiamo trattare i fononi come

quasi-particelle localizzate nel limite del principio di indeterminazione e la relazione di dispersione funge da relazione energia-momento del nostro quanto, dato che si ha $E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$.

Piccolo appunto: i fononi sono **bosoni**, particelle a spin intero, e il loro numero non si conserva, si conserva solo l'energia. Fononi sono creati o assorbiti quando un neutrone o un elettrone sono diffusi in un solido, dato che la particella deforma il reticolo che quindi si mette a vibrare.

8.10 Modello di Drude

Il modello di Drude è **a elettroni indipendenti e liberi**. Cioè assumo che il mio metallo sia fatto di nuclei fermi immobili e elettroni di valenza che corrono indisturbati per il volume del metallo senza appartenere ad alcun nucleo in particolare. Ipotizzo poi che tra due urti elettrone-elettrone si percorrano lunghezze notevoli (confermato sperimentalmente) e che quindi si possono trascurare le interazioni elettrone-elettrone e nucleo-elettrone. In questo modello le collisioni sono istantanee, e le velocità post urto avranno direzione casuale ma modulo coerente con la temperatura locale dove è avvenuto l'urto. Chiaramente il tempo tra urti varia notevolmente ma si assume abbia valor medio τ e dunque la frequenza di urti sarà $\frac{1}{\tau}$, analogamente il libero cammino medio lo identifichiamo con l . Questi due valori τ, l sono quelli in media necessari a far perdere correlazione tra velocità iniziale e finale. Tra l'altro, gli urti hanno il fondamentale effetto di far raggiungere l'equilibrio termico.

8.10.1 Conducibilità elettrica

Applicando un campo elettrico uniforme nella direzione positiva dell'asse z , abbastanza debole per non alterare l'equilibrio termico in modo notevole, mi aspetto che i portatori di carica (elettroni) risentano di una forza di Lorentz $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$ e inizino a driftare nella direzione del campo. Senza urti, accelererebbero nella direzione del campo, ma con gli urti cedono parte dell'energia guadagnata agli ioni e disperdono così l'incremento di velocità. Così gli elettroni driftano nella direzione del campo con velocità media costante. Questo sistema soddisfa la legge di ohm per cui $\vec{j} = \vec{\sigma}_e \mathbf{E} = ne\langle \mathbf{v}_z \rangle$ con \mathbf{v}_z velocità degli elettroni nella direzione del campo. Ma dall'equazione del moto $m\dot{\mathbf{v}}_z = e\mathbf{E}$ trovo che $\mathbf{v}_z(t) = \mathbf{v}_z(0) + \frac{e\mathbf{E}t}{m}$ e che $\mathbf{v}_z(0)$ è in media nullo data la direzione casuale post urto. Subito prima dell'urto successivo la velocità ha media $\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}$, quindi

$$\sigma_e \mathbf{E} = \frac{e\mathbf{E}\tau}{m} ne \Rightarrow \sigma_e = \frac{ne^2}{m} \tau \quad (57)$$

Applicando quindi il modello di Drude, troviamo dei problemi: gli elettroni infatti seguono la statistica di Fermi-Dirac e non di Maxwell-Boltzmann, perchè sono particelle quantistiche! Sperimentalmente infatti troviamo che per basse T il τ di Drude è un ordine di grandezza più lungo di quello a T ambiente, e quindi a bassa T i cammini liberi medi sono $\simeq 100nm$ che è molto di più della costante reticolare media che è la separazione tra ioni del reticolo. Diciamo che il modello alla Drude funziona bene per stimare diverse proprietà dei metalli, ma sbaglia nel considerare le collisioni tra ioni come fonte di scattering per gli elettroni di conduzione.

8.11 Capacità termica e calore specifico

la capacità termica a volume costante è

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (58)$$

mentre il calore specifico a volume costante è la capacità termica per unità di massa, ossia

$$c_v = \frac{C_v}{M} \quad (59)$$

Sappiamo che la Capacità termica ha contributi sia dai moti vibrazionali del reticolo che dall'energia cinetica degli elettroni collocati in banda di conduzione, quindi

$$C_V = C_{V,ret} + C_{V,el} \quad (60)$$

ma in materiali isolanti il contributo elettronico è nullo, mentre per i conduttori no.

8.11.1 Calore specifico reticolare

Si ha per la variazione di energia interna in funzione di T data dal moto vibrazionale degli atomi rispetto alla posizione di equilibrio dei suddetti. Ricordiamo che i reticoli di Bravais descrivono le posizioni di equilibrio degli atomi, che approssimiamo il potenziale a parabolico e trattiamo il cristallo come armonico.

Nell'ipotesi di **Dulong-Petit** vedo quindi il solido come un gas di N particelle soggette a potenziali armonici. Se $N = N_a n$, ciascuno dei $3N_a$ oscillatori contribuisce all'energia interna con $k_B T$ dunque $U_{ret} = 3N_a k_B T = 3RT$ e il calore specifico reticolare è $c_{V,ret} = 3R$ come **secondo la legge di Dulong e Petit**, che sperimentalmente vale solo per temperature alte. Per basse temperature si ha l'**ipotesi di Einstein**: l'energia interna del solido ha contribuito dai fononi descritti come gas di bosoni, che però trascurava la densità dei modi. Serve dunque introdurre effetti quantistici e arrivare all'**ipotesi di Debye**, secondo cui i fononi sono caratterizzati da densità di modi di oscillazione analoga ai modi del campo elettromagnetico nella cavità del corpo nero $g(\nu) = \frac{dN}{d\nu} = A\nu^2$. Di fatto Debye assume che le velocità di fase non dipendano da k e quindi sono costanti, permettendo di vedere la densità dei modi normali come somma di quelle relative ai due stati di polarizzazione dei fononi (due trasversali e una longitudinale). Ricordando che per i fononi non si conserva il numero, la distribuzione statistica è quella di Plank (Bose Einstein con $\mu = 0$, e non quella classica di Maxwell-Boltzmann). In essa definiamo la θ_D temperatura di Debye in termini della frequenza più elevata dello spettro fononico di un isolante e che quindi è una misura della densità del solido e della costante elastica che lega i suoi atomi nel modello a catena lineare. Per temperature molto maggiori di quella di Debye, è bene ricordare che $c_v = 3R$ mentre per temperature molto sotto quella di Debye $c_v \propto T^3$

8.11.2 Calore specifico elettronico

La scarsa propensione degli elettroni a scatterare da altri elettroni (anticipato nella trattazione del modello di Drude a elettroni indipendenti) nonostante l'interazione coulombiana sia notevole si giustifica considerando il principio dell'amicone Pauli, per il quale la statistica descrittiva è quella di Fermi Dirac e non quella di Maxwell-Boltzmann. Per questa statistica il numero medio di occupazione è

$$n(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} \quad (61)$$

dove μ si definisce sull'ipotesi che il numero di particelle sia costante e varia debolmente con la temperatura. A $T=0$ la distribuzione è a scatola, cioè tutti i livelli sono completamente pieni fino a $E_F = \mu$ e dopo sono tutti vuoti, quindi posso assumere che la funzione di F-D sia nulla dopo E_F e uguale a 1 prima.

Notiamo che gli elettroni nel mare di Fermi, cioè con energie molto sotto quella di fermi, non possono esser eccitati perchè non hanno stati liberi a cui portarsi dopo aver assorbito energia: quindi solo gli elettroni che si trovano in un intorno di ampiezza $k_B T$ attorno all'energia di Fermi possono essere eccitati.

Possiamo quindi concludere che il calore specifico a basse T è lineare nella temperatura, e per un metallo che ha $T_F \simeq 10^4$ la temperatura ambiente è ancora approssimabile allo 0 K per facilitare i conti nella statistica di F-D.

Perchè funziona comunque bene il modello a elettroni liberi?

- Il metallo è complessivamente neutro, quindi il sottofondo ionico positivo del reticolo scherma parzialmente la repulsione e-e;
- la distribuzione di Fermi-Dirac impedisce scattering elettronico a meno di quelli con energia nel raggio $k_B T$ di quella di fermi;
- la relazione di dispersione $\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ va bene per una particella libera in scatola vuota e non in un reticolo di cationi massivi. Tuttavia, se tratto gli elettroni come onde, gli stati con $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ non sono influenzati troppo dai dettagli microscopici del potenziale. Perciò la dispersione di particella libera va comunque bene a T basse e basse energie.

8.12 Elettroni nei solidi

Gli elettroni si muovono in un potenziale dato dalla sovrapposizione dei singoli potenziali degli ioni reticolari, quindi si ha un **potenziale efficace periodico** come risultante, e lo possiamo descrivere con Fourier— Si ha

$$V(r) = V(r + R) \quad (62)$$

e gli autostati dell'hamiltoniano in questo potenziale si possono descrivere come il prodotto di un'onda piana per una funzione che mostra la periodicità del reticolo stesso, ossia

$$\Psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad u_{n\vec{k}}(r) = u_{n\vec{k}}(r + R) \quad (63)$$

risultato del teorema di Bloch che sinceramente non ci va di dimostrare. Alternativa al teorema di Bloch è

$$\Psi_{n\vec{k}}(r + R) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(r) \quad (64)$$

Giusto per scrupolo ricordiamo che **il teorema di Bloch afferma che tutte le autofunzioni di una hamiltoniana periodica hanno la forma data da $\psi_E(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_E(\vec{r})$** . quindi le autofunzioni dipendono dall'autovalore E dell'equazione di Shrodinger e dal vettore d'onda \vec{k} dell'operatore di traslazione del reticolo. La $\Psi_{E,\vec{k}}(r)$ ha la proprietà per cui vettori d'onda che differiscono per un vettore del reticolo reciproco \mathbf{G} corrispondono a funzioni di Bloch che descrivono la stessa densità elettronica.

Il contributo elettronico al calore specifico è decisamente piccolo e separabile dal contributo reticolare solo a basse temperature, ma basse basse, tipo criogeniche.

8.12.1 Elettroni in potenziale periodico

Supponiamo di avere un potenziale con una serie di barriere alternate a buche, come nel modello **Kronig-Penney**. Usando il teorema di Bloch e imponendo la continuità delle autofunzioni ai bordi di buche e barriere trovo che **la presenza del potenziale periodico modifica la forma della legge di dispersione rispetto a quella di elettroni liberi, rimuovendo la degenerazione a bordo zona e formando gap di energia, entro i quali non sono concessi stati elettronici**. Possiamo semplicemente trovare le soluzioni nella prima zona di Brillouin ed esser felici dato che è già complesso così.

Gli elettroni sono trattati come onde piane e sono soggetti a Bragg. La prima riflessione avviene ai bordi della prima zona di Brillouin, in $\pm \frac{\pi}{a}$ e vengono prodotte onde stazionarie che si propagano, producendo due possibili risultanti, che indichiamo come Ψ^\pm con densità di probabilità

$$|\Psi^+|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad |\Psi^-|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (65)$$

cioè quella con il + ha un massimo di probabilità dove c'è lo ione del reticolo mentre la - si annulla e viceversa. Applicando la teoria delle perturbazioni al primo ordine (metterò ad apice (1) per questo) per trattare il potenziale, trovo che i due stati hanno energia diversa e la differenza tra le due energie che troverò è quella del gap!

$$E_{gap} = E^{(1)}_+ - E^{(1)}_- \quad (66)$$

Nei semimetalli l'energy gap è addirittura negativo! Le bande che si generano hanno la proprietà di simmetria per inversione rispetto al centro della zona di Brillouin, e posso vederle come intorno locale del loro massimo/minimo ed espanderle con Taylor fino al secondo ordine, approssimandole a parabole e rendendomi dunque conto che sono simmetriche.

8.13 Metalli, semiconduttori, isolanti

Definiamo

- **Banda di valenza:** insieme di bande che a temperatura $T=0$ sono completamente piene;
- **Banda di conduzione:** prima banda immediatamente superiore a quelle di valenza.

8.13.1 Metalli

La più alta banda in energia che è occupata lo è solo parzialmente; un solido si comporta come un metallo se possiede bande ad alta energia parzialmente piene, perchè solo queste possiedono elettroni che possono contribuire al trasporto della carica.

In un metallo posso descrivere gli elettroni come liberi in una scatola, quindi usando la statistica di Fermi-Dirac e come spiegato nelle parti precedenti tutto funziona circa bene. Approssimiamo quindi ad un gas di Fermi, e faccio tutti i conticini del caso, trovando anche che gli elettroni che passano da $T=0$ a T contribuiscono a variare l'energia interna U , ma ricordandoci che solo quelli vicini di $k_B T$ all'energia di fermi possono occupare stati non pieni.

8.13.2 Semiconduttori

A $T=0$ K esiste una banda totalmente piena (BV, di valenza) separata con un energy gap piccolo dalla prima BC, quindi la probabilità di transizione per effetti termici a $T > 0$ non è nulla.

Nel caso il massimo della banda di valenza ed il minimo della banda di conduzione si trovi stesso \mathbf{k} il materiale si dice a **GAP DIRETTO** (tipo GaAs, arseniuro di gallio) altrimenti è a **GAP INDIRETTO** (tipo Si, Ge)

In questi materiali la dinamica degli elettroni cambia a seconda della banda di appartenenza, ed elettroni in banda piena non trasportano corrente perchè $E_n(\mathbf{k})$ è pari in \mathbf{k} .

In questi materiali il trasporto della carica ha contributi sia dagli elettroni che dalle vacanze (hole), dato che in BV ci sono livelli non occupati che si comportano come elementi di carica positiva e di massa efficace diversa da quella degli elettroni, che sotto effetto di un campo elettrico si muovono in verso opposto ad essi. In base alla temperatura trovo che

- A $T = 0$ K la BV è completamente piena e la BC è tutta vuota;
- a $T > 0$ K si può eccitare un elettrone da BV e BC lasciando una lacuna in BV, che può esser occupata da un altro elettrone in BV dando luogo alla **deriva delle lacune**, oppure può esser occupata da un elettrone che torna in BV dopo esser stato in BC (ricombinazione coppia e-h)

I semiconduttori possono dividersi in

- **intrinseci**: concentrazione n di portatori liberi negativi (gli elettroni in BC) sono in pari concentrazione p del numero di portatori di carica positiva (holes in BV).
- **estrinseci**: opportunamente drogati e in modo controllato con altre specie chimiche per modificare la struttura a bande introducendo livelli nel band gap: si distinguono in **donori**, vicini a BC e che hanno effetti sulla conducibilità elettrica, e **accettori**, vicini a BV e che hanno effetti sulla conducibilità delle lacune.

8.13.3 Isolante

Se le bande occupate di un solido sono completamente piene e c'è un energy gap, allora si tratta di un materiale isolante.