

INDICE

01	-	ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE SEMICLASSICA	4
01.1	-	ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE ALLA SCHRODINGER	12
01.2	-	DIAGRAMMI DI GROTRIAN, ARMONICHE SFERICHE E FUNZIONI RADIALI	18
01.3	-	TRANSIZIONI OTTICHE (ATOMO DI IDROGENO)	27
01.4	-	EFFETTO ZEEHAN	31
01.5	-	INTRODUZIONE DELLO SPIN ELETTRONICO	38
01.6	-	INTERAZIONE SPIN - ORBITA	49
02	-	ATOMO DI ELIO	55
02.1	-	CAMPO AUTOCONSISTENTE DI HARTREE	62
02.2	-	METODO DI HARTREE-FOCK	67
02.3	-	STATI PARA- E ORTO-	73
02.4	-	NOTAZIONE SPETTROSCOPICA	86
02.5	-	SPIN-ORBITA ED EFFETTO ZEEHAN ANOMALO	88
03	-	ATOMI MULTIELETTRONICI	94
03.1	-	LA TAVOLA PERIODICA	99
03.2	-	REGOLE DI HUND	113
04	-	MOLECOLE	135
04.1	-	H_2^+	136
04.2	-	H_2	154
04.3	-	ORBITALI 2S	156
04.4	-	ORBITALI 2P	158
04.5	-	He_2	163
04.6	-	Li_2	164

04.7	- Be_2	165
04.8	- B_2	166
04.9	- C_2	168
04.10	- N_2	169
04.11	- O_2	170
04.12	- F_2	171
04.13	- Ne_2	172
05	- (VEDI "APPUNTI - STRUTTURA DEI SOLIDI")	/
05	- STRUTTURA DEI SOLIDI	/
05.1	- LEGAME CHIMICO NEI SOLIDI	/
05.2	- STRUTTURA DEI SOLIDI	/
05.2.1	- STRUTTURA CRISTALLINA DEL GRAFENE	/
05.3	- CRISTALLOGRAFIA : GLI INDICI DI MILLER	/
05.4	- DIFFRAZIONE DA CRISTALLI	/
06	- VIBRAZIONI RETICOLARI	174
07	- STATISTICA DI BOSE - EINSTEIN	187
07.1	- DERIVAZIONE STATISTICA CLASSICA	200
07.2	- APPLICAZIONE : SISTEMA A 2 LIVELLI	203
07.3	- CAPACITÀ TERMICA	204
07.4	- GAS DI FOTONI, LEGGE DI PLANCK	210
07.5	- LEGGE DI WIENN	225
07.6	- LEGGE DI STEFAN - BOLTZMANN	230
07.7	- EMISSIONE STIMOLATA E LASER	235
08	- (VEDI "APPUNTI - SPETTROSCOPIA RAMAN")	/

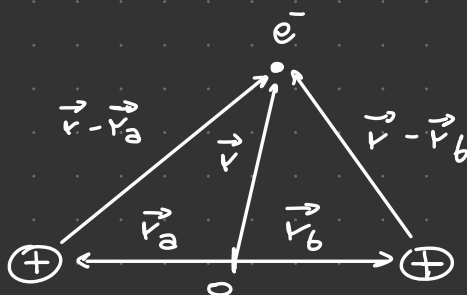
09	- STATISTICA DI FERMI-DIRAC	252
09.1	- GAS DI ELETTRONI	259
09.2	- MODELLO DI DRUDE	270
09.2.1	- NOTA SULLA RELAZIONE DI DISPERSIONE	279
09.2.2	- NOTA SUL TEMPO DI RILASSAMENTO	281
10	- BANCHE ELETTRONICHE NEI SOLIDI	282
10.1	- TEOREMA DI BLOCK	283
10.2	- MODELLO DI KRONING-PENNEY	287
10.3	- METALLI, ISOLANTI, SEMICONDUTTORI	297

ULTIMA MODIFICA : 11/06/2024

MOLECOLE

VEDIAMO LA MOLECOLA H_2^+ .

ABBIAMO 2 PROTONI ED 1 e^-
METTIAMO L'ORIGINE NEGLI ASSI NEL CENTRO DI MASSA



SCRIVIAMO L'HAMILTONIANA

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_b^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_b|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

Annotations in the image:

- Under $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$: OP. e^- (Operator for electron)
- Under $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_a^2$ and $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_b^2$: OP. NUCLEI (Operator for nuclei)
- Under $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_a|}$: TERMINI $\oplus - e^-$ (Terms for electron-proton interaction)
- Under $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_b|}$: LEGANTI (Terms for electron-proton interaction)
- Under $+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$: TERMINE DI REPULSIONE TRA I DUE NUCLEI (Repulsion term between the two nuclei)

PROBLEMA A 3 CORPI NON RISOLVIBILE (COME NEL PROBLEMA DELL'ATOMO DI He).

POSSIAMO SUPPORRE CHE I DUE NUCLEI SIANO FERMI, QUINDI METTERCI NELL'APPROSSIMAZIONE BOHR-OPPENHEIMER IN CUI APPUNTO LA DINAMICA NUCLEARE È MOLTO PIÙ LENTA DI QUELLA ELETTRONICA. NELLE SCALE DEI TEMPI DI e^-

$\Rightarrow$ I NUCLEI NON HANNO TERMINI CINETICI

QUINDI NON CERCHIAMO $\psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r})$ MA SOLAMENTE $\psi(\vec{r})$.

STO PARAMETRIZZANDO IL PROBLEMA FISICO CON $\vec{r}_{ab} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$ CHE POI COMPARIRÀ NEL VALORE DELL'ENERGIA E SU CUI CERCHERÒ DI FARE UN LAVORO DI MINIMIZZAZIONE (VORRÒ TROVARE LA DISTANZA ALLA QUALE MINIMIZZATO IL VALORE DELL'ENERGIA).

NON ABBIAMO PIÙ UN HAMILTONIANA DI TIPO IDROGENOIDE, MA ABBIAMO ANCORA SIMMETRIA CILINDRICA.

S. PUÒ TROVARE COMUNQUE UNA SOLUZIONE ANALITICA RIMANDANDO QUELLO FATTO CON GLI ATOMI IDROGENOIDI, MA NOI NON LA GUARDIAMO PERCHÉ AD. NON SARÀ "ESPORTABILE" PER MOLECOLE PIÙ COMPLESSE (SALTA GIÀ PER H_2).

L'APPROCCIO PIÙ GENERALE È IL COSIDETTO **LCAO** (LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS) ADATTO A STUDIARE TUTTE LE MOLECOLE.

L'IDEA DI QUESTO METODO È QUELLA DI SCRIVERE LA FUNZIONE D'ONDA COME UNA COMBINAZIONE LINEARE DI ORBITALI ATOMICI.

$$\psi_{\vec{a}, \vec{b}}(\vec{r}) = c_a \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{r}_a) + c_b \psi_\beta(\vec{r} - \vec{r}_b)$$

DOVE: α, β = NUMERI QUANTICI ATOMICI (n, l, m_l)

$$c_{a,b} \in \mathbb{C}$$

$\psi(\vec{r} - \vec{r}_{a,b})$ = FUNZIONE D'ONDA CENTRATA IN $\vec{r}_{a,b}$

$\vec{r}_{a,b}$ = PARAMETRI

VOLENDO CERCARE LO STATO FONDAMENTALE PARTIAMO DAL CONSIDERARE $\psi(\vec{r})$ COME C.L. DEI 2 ORBITALI 1D (CENTRATE IN $\vec{r}_a, \vec{r}_b$)

$$\psi_{1D}(\vec{r} - \vec{r}_a), \quad \psi_{1D}(\vec{r} - \vec{r}_b)$$

QUINDI ABBIAMO L'ANSATZ:

$$\psi(\vec{r}) = c_a \psi_{1D}(\vec{r} - \vec{r}_a) + c_b \psi_{1D}(\vec{r} - \vec{r}_b)$$

VEDIAMO SE RIUSCIAMO A TROVARE DEI COEFFICIENTI CHE CI PERMETTONO DI ARRIVARE AD UN MODELLO CHE CI DA UN'ENERGIA COMPATIBILE CON L'ESPERIMENTO.

PER COMODITÀ SCRIVIAMO

$$\psi_{1D}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$$

$$\psi_{1D}(\vec{r} - \vec{r}_a) = \langle \vec{r} | a \rangle$$

INTENDO $1D$

$$\psi_{1D}(\vec{r} - \vec{r}_b) = \langle \vec{r} | b \rangle$$

E QUINDI

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

NOTA ANCHE SCRIVENDO $|\psi\rangle$ IN QUESTO MODO
NON STO DECOMPONENDO LA FUNZIONE
D'ONDA IN UNA C.L. DI VETTORI
ORTOGONALI.

$$\langle a | b \rangle \neq 0$$

MA VALE EOMUNQUE

$$\langle a | a \rangle = \langle b | b \rangle = 1$$

VISTO CHE $\psi_{1D} \in \mathbb{R}$ NON TOGLIAMO GENERALITÀ SE
ASSUMIAMO CHE

$$c_a, c_b \in \mathbb{R}$$

NOTA NON È UNA COSA VALIDA IN GENERALE
PER ALTRI ORBITALI.

POSSIAMO CALCOLARE IL VALORE DI ENERGIA

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

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

$$\Rightarrow E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

CERCHIAMO I COEFFICIENTI c_a, c_b CHE MINIMIZZANO
IL VALORE DI E .

$$E = \frac{(c_a \langle a | + c_b \langle b |) \hat{H} (c_a | a \rangle + c_b | b \rangle)}{(c_a \langle a | + c_b \langle b |)(c_a | a \rangle + c_b | b \rangle)}$$

$$= \frac{c_a^2 \langle a | \hat{H} | a \rangle + c_a c_b \langle a | \hat{H} | b \rangle + c_a c_b \langle b | \hat{H} | a \rangle + c_b^2 \langle b | \hat{H} | b \rangle}{c_a^2 + c_a c_b \langle a | b \rangle + c_a c_b \langle b | a \rangle + c_b^2}$$

NOTA IN GENERALE ABBIAMO $\langle a | \hat{H} | b \rangle = \langle b | \hat{H} | a \rangle^*$
 MA AVENDO SOLO COSE REALI ABBIAMO
 $\langle a | \hat{H} | b \rangle = \langle b | \hat{H} | a \rangle$ (E INDEI PER $\langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle$)

COSÌ

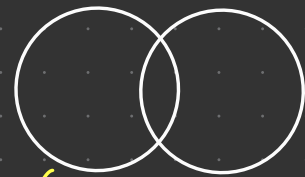
$$= \frac{c_a^2 \langle a | \hat{H} | a \rangle + 2 c_a c_b \langle a | \hat{H} | b \rangle + c_b^2 \langle b | \hat{H} | b \rangle}{c_a^2 + 2 c_a c_b \langle a | b \rangle + c_b^2}$$

POSSO VEDERE CHE L'INTEGRALE

$$\langle a | b \rangle = \int d\vec{r} \psi_{1A}(\vec{r} - \vec{r}_a) \psi_{1A}(\vec{r} - \vec{r}_b) \equiv S$$

MI DA UN' IDEA DELLA SOVRAPPOSIZIONE DEI DUE ORBITALI.

SÌ INTUISCE FACILMENTE CHE NON FA 0 (ANCHE IN ZONE MOLTO SFUMATE ENTRAMBE LE ψ NON SONO NULLE).



ORBITA DI PROBABILITÀ MASSIMA (POI SI SFUMANO)

CHIAMIAMO

$$\alpha = \langle a | \hat{H} | a \rangle = \langle b | \hat{H} | b \rangle$$

PER RAGIONI DI SIMMETRIA DI SCAMBIO $\hat{H}$ NON DISTINGUE a E b .
 IL SIGNIFICATO FISICO DI α È IL VALORE DI ENERGIA CHE OTTERREMMO SE L'E' FOSSE PURAMENTE CENTRATO IN a O b .

CHIAMIAMO

$$\beta = \langle a | \hat{H} | b \rangle$$

LA CUI INTERPRETAZIONE NON È INTUITIVA.

DI SOLITO:

α	CHIAMATO	INTEGRALE	COULOMBIANO
β	CHIAMATO	INTEGRALE	DI RISONANZA

QUINDI POSSO RISCRIVERE

$$E = \frac{\alpha(C_a^2 + C_b^2) + 2\beta C_a C_b}{C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b} = E_{r_{ab}}(C_a, C_b)$$

E È PARAMETRIZZATO
SUL VALORE r_{ab} = DISTANZA
DEI DUE NUCLEI
(ANCHE α, β ED s SONO
PARAMETRIZZATI SU r_{ab})

ORA CERCHIAMO I PARAMETRI CHE MINIMIZZANO IL
VALORE DI $E(C_a, C_b)$

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial C_b} = 0$$

HO

$$E = [\alpha(C_a^2 + C_b^2) + 2\beta C_a C_b] \cdot [C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b]^{-1}$$

QUINDI

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = \frac{2\alpha C_a + 2\beta C_b}{C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b} - \frac{\alpha(C_a^2 + C_b^2) + 2\beta C_a C_b}{[C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b]^2} [2C_a + 2sC_b]$$

$$= \frac{2\alpha C_a + 2\beta C_b}{C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b} - \frac{E}{C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b} [2C_a + 2sC_b]$$

$$= \frac{1}{C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b} 2 \left[\alpha C_a + \beta C_b - E C_a - s E C_b \right]$$

$$= \frac{2}{C_a^2 + C_b^2 + 2sC_a C_b} \left[C_a(\alpha - E) + C_b(\beta - sE) \right] = 0$$

$$\Rightarrow c_a(\alpha - E) + c_b(\beta - sE) = 0$$

IL CONTO $\frac{\partial}{\partial c_b} E = 0$ È SIMMETRICO NELLO SCAMBIO
 $a \leftrightarrow b$ E OTTENGO LA STESSA ESPRESSIONE.

POSSO FARE UN SISTEMA

$$\begin{cases} c_a(\alpha - E) + c_b(\beta - sE) = 0 \\ c_a(\beta - sE) + c_b(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

SISTEMA OMOGENEO $\Rightarrow$ SOL NON BANALI SSE

$$\begin{cases} \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - sE \\ \beta - sE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \\ \text{DETERMINANTE SECOLARE} \\ c_a = c_b = 0 \end{cases}$$

OVVIAMENTE SIAMO INTERESSATI ALLA SOLUZIONE
 NON BANALE, QUINDI GUARDIAMO LA CONDIZIONE
 CHE CI RESTITUISCE IL $\det \text{SECOLARE} = 0$.

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - sE)^2 = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - E)^2 = (\beta - sE)^2$$

$$\Rightarrow \alpha - E = \pm (\beta - sE)$$

$$\Rightarrow \alpha \mp \beta = E \mp sE$$

$$\Rightarrow \alpha \mp \beta = E(1 \mp s)$$

QUINDI TROVO

$$E = \frac{\alpha \mp \beta}{1 \mp s} \Rightarrow \begin{cases} E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + s} \\ E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - s} \end{cases}$$

SE INSERISCO E_+ NEL SISTEMA TROVO

$$c_a \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1+s} \right) + c_b \left(\beta - s \frac{\alpha + \beta}{1+s} \right) = 0$$

$$c_a (\alpha + s\alpha - \alpha - \beta) + c_b (\beta + s\beta - s\alpha - s\beta) = 0$$

$$c_a (s\alpha - \beta) - c_b (s\alpha - \beta) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{c_a = c_b}$$

SOLUZIONE CHE POTEVA ESSERE GIÀ INTUITA RAGIONANDO
SUL FATTO CHE IL NOSTRO PROBLEMA HA
SIRMMETRIA NELLO SCAMBIO $a \leftrightarrow b$

METTO E_- NEL SISTEMA

$$c_a \left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1-s} \right) + c_b \left(\beta - s \frac{\alpha - \beta}{1-s} \right) = 0$$

$$c_a (\alpha - s\alpha - \alpha + \beta) + c_b (\beta - s\beta - s\alpha + s\beta) = 0$$

$$c_a (\beta - s\alpha) + c_b (\beta - s\alpha) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{c_a = -c_b}$$

QUINDI IN GENERALE CON $c_a, c_b \in \mathbb{C}$ SI TROVEREBBE
COMUNQUE $c_a^2 = c_b^2$, OSSIA c_a E c_b SONO
SFASATI, SOLAMENTE DI UNA FASE COMPLESSA
CHE PUÒ ESSERE SOLO $0, \pi$.

POSSO RISCRIVERE LE DUE SOLUZIONI COME:

$$|\psi_+\rangle = c_a [|a\rangle + |b\rangle]$$

$$|\psi_-\rangle = c_a [|a\rangle - |b\rangle]$$

POSSO DETERMINARE c_a IMPONENDO LA
NORMALIZZAZIONE DI $|\psi_\pm\rangle$:

$$\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = c_a^2 (\langle a | + \langle b |) (|a\rangle + |b\rangle) = 1$$

$$= c_a^2 (1 + 2s + 1)$$

$$= 2c_a^2 (1 + s)$$

$$\Rightarrow c_a = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}$$

E QUINDI

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [1a\rangle + 1b\rangle]$$

MENTRE NELL'ALTRO CASO

$$\langle\psi_-|\psi_-\rangle = 2c_a^2 (1 - s) = 1$$

$$\Rightarrow c_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}$$

E QUINDI

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} [1a\rangle - 1b\rangle]$$

QUINDI, ABBIAMO TROVATO I DUE VALORI DI ENERGIA $E_{\pm}$ CON I RELATIVI AUTOSTATI $|\psi_{\pm}\rangle$ NELL'IPOTESI $\Rightarrow |\psi\rangle = c_a |a\rangle + c_b |b\rangle$.

PERÒ NON ABBIAMO ANCORA TOCCATO I PARAMETRI r_a ED r_b DENTRO α, β, s E IN GENERALE IN $\hat{H}$

PERÒ SE $r_{ab} = |\vec{r}_a - \vec{r}_b| \rightarrow \infty$ MI ASPETTO DI TROVARE L'E⁻ CHE ORBITA ATTORNO AD UNO DEI DUE NUCLEI PROPRIO NELL'ORBITALE 1D.

RICORDO CHE ABBIAMO

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_a|}}_{\text{LA CHIAMO } \hat{H}_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_b|} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}}_{\substack{\rightarrow 0 \\ \text{SE } r_{ab} \rightarrow \infty}}$$

SISTEMA L'E' PROPRIO CENTRATO IN a.
POSSO VEDERE

$$\begin{aligned}\alpha = \langle a | \hat{H} | a \rangle &= \int d\vec{r} \psi_{10}(\vec{r} - \vec{r}_a) \left[\hat{H}_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_b|} \right] \psi_{10}(\vec{r} - \vec{r}_a) \\ &= E_{10} - \underbrace{\int d\vec{r} \psi_{10}(\vec{r} - \vec{r}_a) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_b|} \psi_{10}(\vec{r} - \vec{r}_a)}_{\sim 0} \\ &= E_{10}\end{aligned}$$

VEDO CHE SE $r_{ab} \rightarrow \infty$ CON L'E' SU a:

$$\begin{aligned}\beta &= \langle a | \hat{H} | b \rangle \sim 0 \\ \gamma &= \langle a | b \rangle \sim 0\end{aligned}$$

E QUINDI ALLONTANANDO I NUCLEI TROVO

$$E_+ = E_{10}$$

$$E_- = E_{10}$$

I CUI AUTOSTATI CORRISPONDENTI SONO

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a\rangle + |b\rangle]$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a\rangle - |b\rangle]$$

QUINDI TROVO DEGENERAZIONE.

PERO' DICIAMO CHE IL CASO IN CUI ALLONTANO INDEFINITIVAMENTE I NUCLEI NON E' MOLTO INTERESSANTE, CASO INTERESSANTE E' QUANDO LI

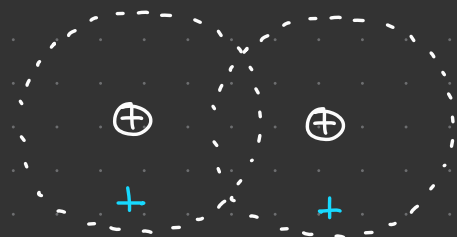
RIAVVICINO.

QUANDO RIAVVICINO I NUCLEI TOLGO LA DEGENERAZIONE E DIFFERENZIO I DUE VALORI DI ENERGIA.

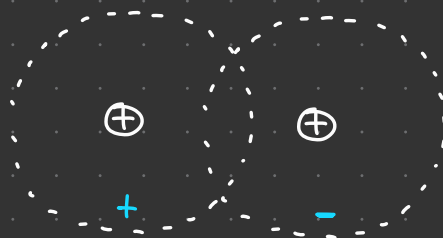
POSSO ALLORA VEDERE QUALE DELLE DUE ENERGIE È PIÙ BASSA E QUINDI MI STABILIZZA DI PIÙ IL SISTEMA.

PRIMA DI FARE DISCORSI SUI TERMINI CHE COMPaiono IN E POSSO FARE DELLE CONSIDERAZIONI QUALITATIVE.

STATO $1\psi_+$

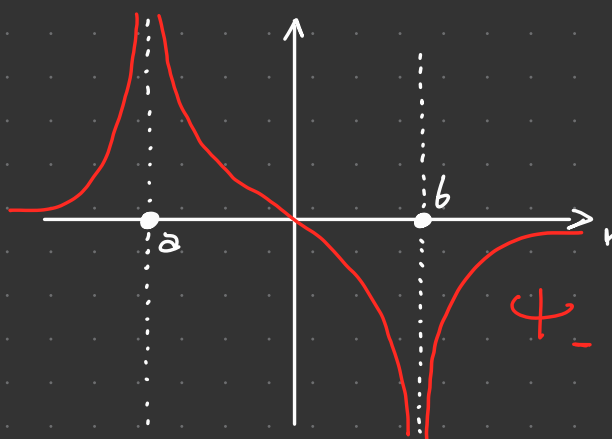
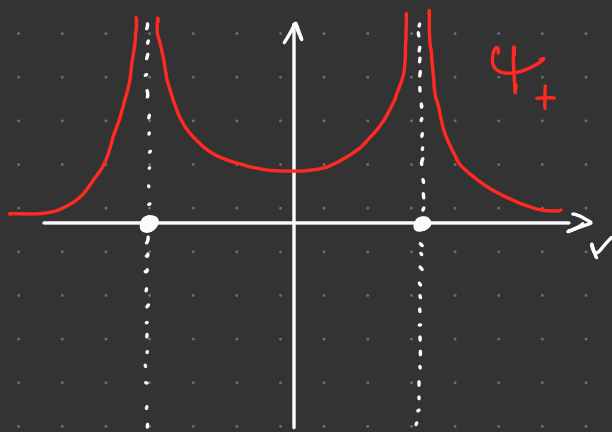
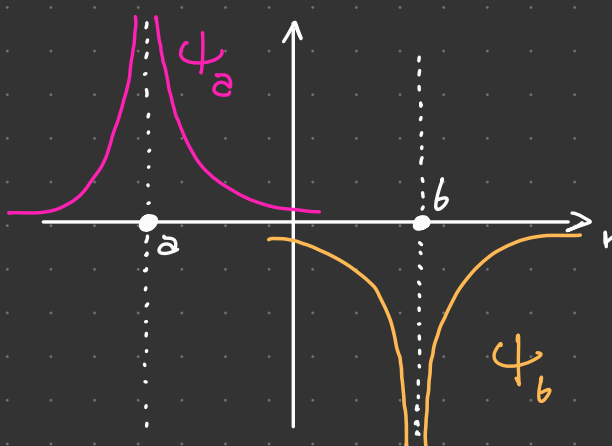
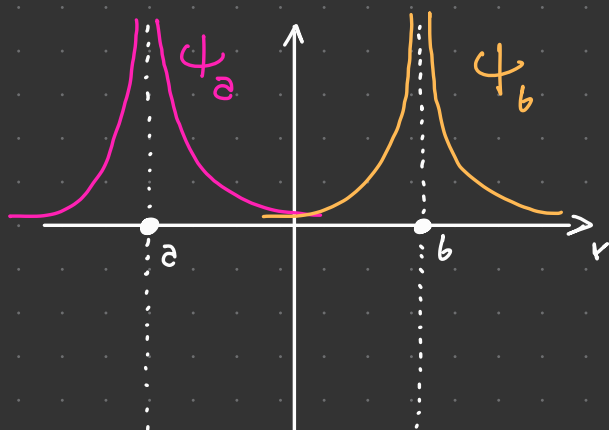


STATO $1\psi_-$

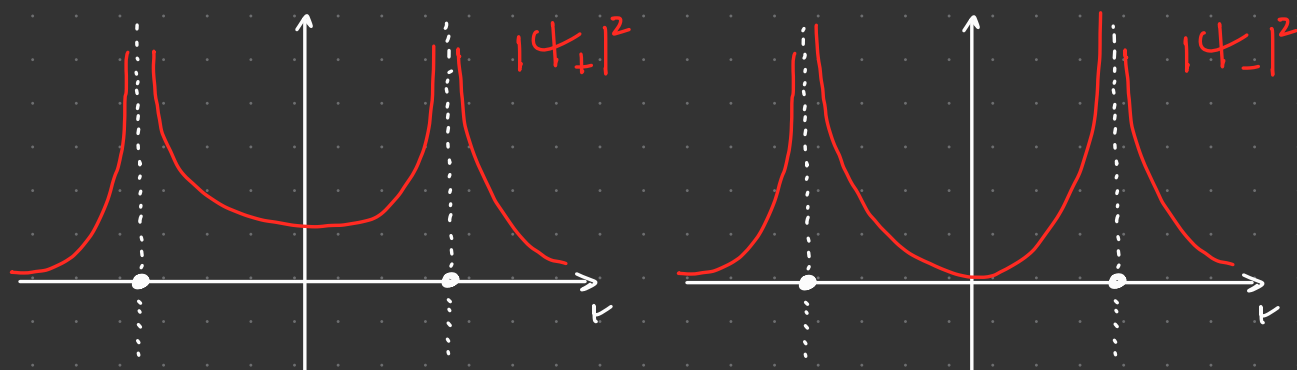


NOTA

I SEGNI IN AZZURRO NON RAPPRESENTANO UNA CARICA BENSÌ IL SEGNO DELL'AMPIEZZA DI PROBABILITÀ DELL'ORBITALE IN ESAME



COME SO BENE QUELLO CHE MI INTERESSA IN
HQ È IL MODULO QUADRO



E S' VEDE BENE CHE IL CASO DI ψ_-
SCHIACCIA A O LA PROBABILITÀ DI TROVARE
L'E NELLA ZONA INTERMEDIA DEI DUE NUCLEI.

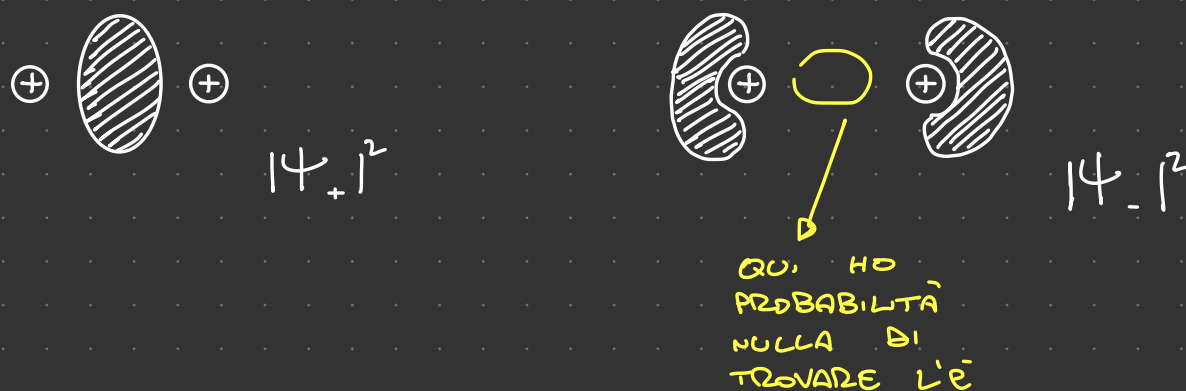
NELLO STATO SIMMETRICO ψ_+ L'E HA MASSIMA
PROBABILITÀ DI TROVARSI IN UNA POSIZIONE
INTERMEDIA TRA I DUE NUCLEI.
L'E È IL RESPONSABILE DELL'AZIONE LEGANTE
DELLA MOLECOLA, LE INTERAZIONI DELL'E CON I
DUE $\oplus$ SONO LA COLLA ELETTROSTATICA DELLA
MOLECOLA.

QUINDI IO TROVERÒ L'E DOV'È MAGGIORMENTE
FUNZIONALE AL LEGAME DELLA MOLECOLA, OSSIA
TRA I DUE NUCLEI.

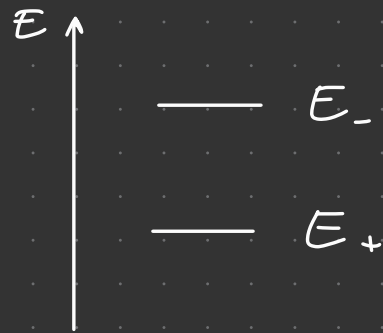
GRAFICAMENTE LE AMPIEZZE DI PROBABILITÀ LI RAPPRESENTO
COME



SE VOLESSI RAPPRESENTARE I MODULI QUADRI
GRAFICAMENTE AVERE:

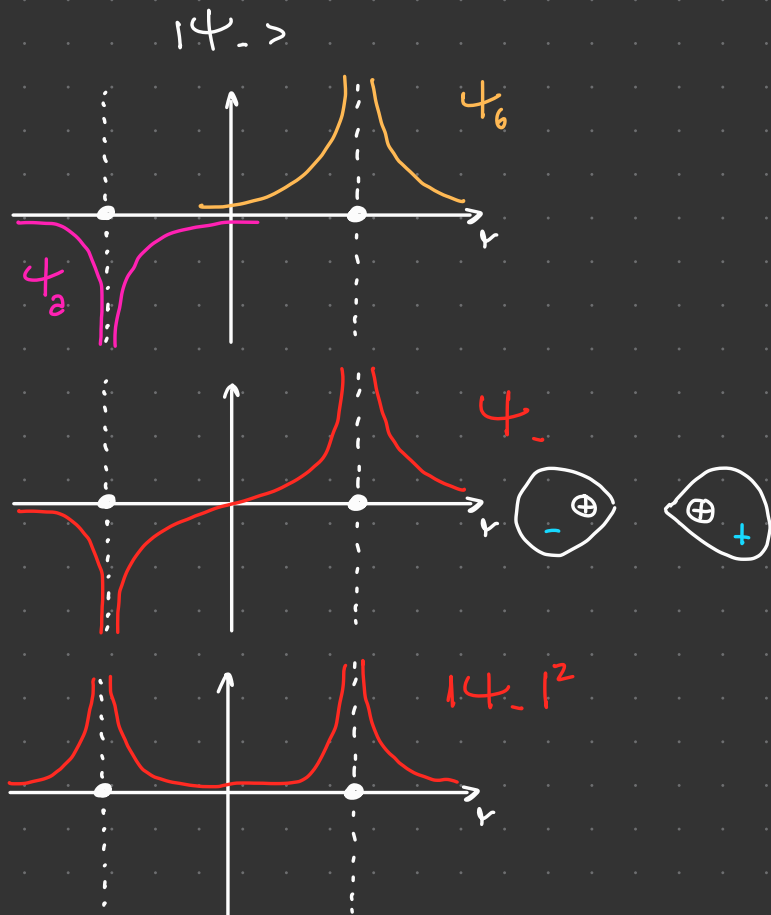
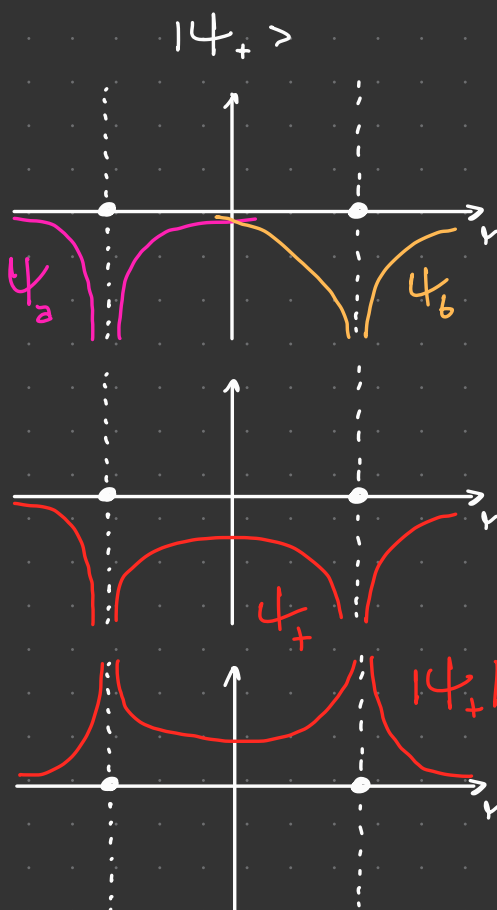


IN UNA SCALA DI ENERGIA RI ASPETTO



TROVIAMO CHE LO STATO SIMMETRICO È PIÙ LEGATO PERCHÉ L'AZIONE DI COLLANTE ELETTROSTATICO DELL' e^- È MASSIMAMENTE EFFICACE RISPETTO QUANDO SI TROVA NELLE REGIONI ESTERNE, IN CUI LA SUA AZIONE È MOLTO MENO EFFICACE.

NOTA RICORDA IL POSTULATO DELLA MQ CHE CI DICE CHE UNO STATO È UN RAGGIO NELLO SPAZIO DI HILBERT. QUINDI, I DISEGNI FATTI SOPRA PER ψ_+ E ψ_- SONO EQUIVALENTI A QUELLI IN CUI ψ_+ E ψ_- HANNO SEGNO INVERTITO, VISTO CHE COMUNQUE L'INFORMAZIONE FISICA (IL MODULO QUADRO) È LA STESSA.



GUARDIAMO LE AMPIEZZE DI PROBABILITÀ:



VEDO CHE SE PRENDO DUE PUNTI (I, II) NEL CASO DI ψ_+ OTTENGO CHE PUNTI CENTRALMENTE OPPOSTI SONO MUTUALMENTE CONCORDI, MENTRE INVECE SE PRENDO DUE PUNTI NEL CASO DI ψ_- VEDO CHE SONO MUTUALMENTE DISCORDI.

$$\psi_+(\vec{r}_I) = \psi_+(\vec{r}_{II}) \rightarrow \text{FUNZIONE PARI GERADE}$$

$$\psi_-(\vec{r}_I) = -\psi_-(\vec{r}_{II}) \rightarrow \text{FUNZIONE DISPARI UNGERADE}$$

NOTA LA COSA IMPORTANTE È IL FATTO CHE IO ABBAIA SEGN. CONCORDI / DISCORDI E NON CHI SIA + O - QUINDI LA NOTA DELLA PAGINA PRECEDENTE ASSUME ANCORA PIÙ IMPORTANZA.

LA SIMMETRIA PIUTTOSTO CHE L'ANTISIMMETRIA IMPLICANO VALORI DIVERSI DI ENERGIA, PIÙ O MENO LEGANTI.

IMPORTANTE NOTARE CHE GLI ORBITALI CHE PRIMA CHIAMAVAMO S, p, d... ERANO LEGATI ALLA SIMMETRIA SFERICA CHE AVEVAMO NEL PROBLEMA. ORA NON ABBIAMO PIÙ QUELLA SIMMETRIA, QUINDI NON POSSIAMO PIÙ PARLARE DI S, p, d... MA RISOLVENDO IL PROBLEMA TROVIAMO COMUNQUE ORBITALI LEGATI A DELLE ARMONICHE A SIMMETRIA CILINDRICA, CHIAMIAMO σ , π GLI ORBITALI ATOMICI CHE GODONO DI SIMMETRIA CILINDRICA RISPETTO L'ASSE Z LUNGO CUI SI SVILUPPA IL LEGAME. ORBITALI σ , π DIFFERISCONO TRA LORO DEL TIPO DI SIMMETRIA CILINDRICA RISPETTO $\hat{z}$.

I CASI $\psi_{\pm}$ VISTI SOPRA CORRISPONDONO AD ORBITALI σ E SCRIVIAMO

$$\psi_+ : 1s\sigma_g \rightarrow \text{PARI}$$

$$\psi_- : 1s\sigma_u^* \rightarrow \text{DISPARI}$$

CONVENZIONALMENTE SI INDICA CON * GLI ORBITALI ANTILEGANTI.

NOTA SICURAMENTE $E_{\pm}$ MANTENGONO L'ORDINE INTUITO (E_- MENO LEGATO, E PER DI PIÙ SI TROVERÀ SOPRA IL LIVELLO DI VUOTO E DI CONSEGUENZA LA MOLECOLA PREFERIRÀ DISFARSI), MA A SECONDA DEL VALORE DI r_{ab} SARANNO PIÙ O MENO DISTANZIATE.

ORA, ANALIZZIAMO MEGLIO α, β, s PER CERCARE DI DARE UNA DESCRIZIONE QUANTITATIVA DI $E_{\pm}$.

$$\alpha = \langle a | (\hat{H}_{Ha} + U_b + U_{ab}) | a \rangle$$

AVENDO ACCOPPIATO IL TERMINE CINETICO CON IL NUCLEO IN a (CENTRATO L'e⁻ IN a, MA ANALOGO CENTRATO IN b)

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_b|}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

CHE È UN TERMINE COSTANTE E RAPPRESENTA LA REPULSIONE ELETTROSTATICA TRA I DUE NUCLEI

$$\beta = \langle b | (\hat{H}_{Hb} + U_a + U_{ab}) | b \rangle$$

$$s = \langle a | b \rangle$$

FACCIO I CONTI

$$\alpha = \underbrace{E_{1s}}_{<0} + \langle a | U_b | a \rangle + \underbrace{U_{ab}}_{>0}$$

$$= -E_{1s} \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{CON } Z=n=1$$

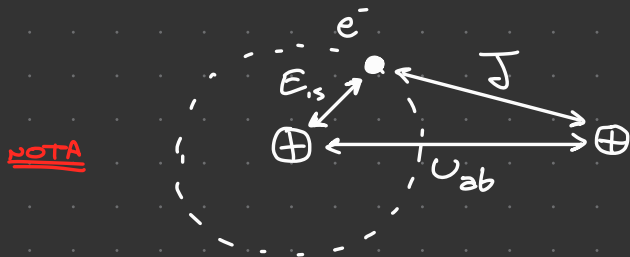
È L'INTERAZIONE DELL'e⁻ CON L'ALTRO NUCLEO

$$J < 0$$

→ MI DICE QUANTO SI RESPINGONO I DUE NUCLEI

$$= E_{1s} + J + U_{ab}$$

GRAFICAMENTE:



$$\beta = \underbrace{\langle a | \hat{H}_{H_a} | b \rangle}_{\substack{\text{FACCIO AGIRE} \\ H_{H_2} \text{ A SX} \\ \text{PERCHÉ SO CHE} \\ |a\rangle \text{ È UN SUO} \\ \text{AUTOSTATO}}} + \underbrace{\langle a | U_b | b \rangle}_{K < 0} + U_{ab} \cdot \underbrace{\langle a | b \rangle}_{> 0}$$

$$= \underbrace{E_{1s}}_{< 0} \langle a | b \rangle$$

$$= E_{1s} \cdot S + K + U_{ab} \cdot S$$

QUESTI 3 TERMINI IN β SONO PIÙ DIFFICILMENTE INTERPRETABILI.

ANCHE AVENDO VISTO MEGLIO α E β NON SIAMO ANCORA IN UNA CONDIZIONE TALE PER CUI RIUSCIAMO A CAPIRE DOVE METTERE $E_{\pm}$ SULLA SCALA ENERGETICA. INTUITIVAMENTE ABBIAMO DETTO CHE CI ASPETTIAMO $E_{+} < E_{-}$ (OSSIA $|4_{+}\rangle$ ENERGETICAMENTE PIÙ STABILE RISPETTO $|4_{-}\rangle$) E QUINDI

$$\Delta E = E_{-} - E_{+} > 0$$

VERIFICHIAMOLO CON I CONTI

$$E_{-} = \frac{E_{1s} + J + U_{ab} - S E_{1s} - K - S U_{ab}}{1 - S}$$

$$= \frac{E_{1s}(1-s) + J - K + U_{ab}(1-s)}{1-s}$$

$$= E_{1s} + U_{ab} + \frac{J-K}{1-s}$$

$$E_+ = \frac{E_{1s} + J + U_{ab} + sE_{1s} + K + sU_{ab}}{1+s}$$

$$= E_{1s} + U_{ab} + \frac{J+K}{1+s}$$

NOTA E_{1s} e U_{ab} SONO GLI UNICI DUE PEZZI CHE NON DIPENDONO DALLA PARITÀ DEGLI ORBITALI, MA SONO VALORI COSTANTI.

QUINDI

$$E_- - E_+ = \frac{J-K}{1-s} - \frac{J+K}{1+s}$$

GENERALMENTE SI LAVORA NELL'IPOTESI (QUANTITATIVAMENTE ACCURATA) IN CUI

$$s = \int d\vec{r} \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_a) \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_b) \ll 1$$

QUINDI

$$E_- - E_+ \cong (J-K)(1+s) - (J+K)(1-s)$$

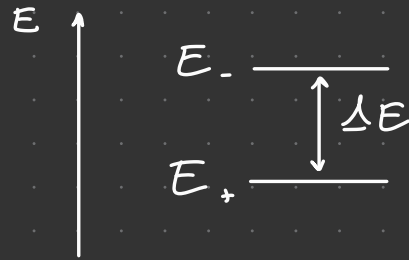
$$= J - K + sJ - sK - J - K + sJ + sK$$

$$= \underbrace{-2K}_{<0} + \underbrace{2sJ}_{<0}$$

NON SE SO J E ANCORA DIRE SE K SONO DELLO STESSO ORDINE DI GRANDEZZA E $s \ll 1$ ALLORA $K \gg sJ$ E TROVO UN VALORE

$$\Delta E \sim -2K > 0$$

QUINDI È VERA L'IPOTESI $E_+ < E_-$, OSSIA
 È VERO CHE



QUINDI IL GAP ΔE CHE MI RIMUOVE LA
 DEGENERAZIONE TRA E_+ ED E_- È DATO
 DAL TERMINE

$$K = \langle a | \hat{U}_b | b \rangle$$

CHE PURTROPPO È IL TERMINE MENO INTUITIVO
 DA INTERPRETARE.

IL TUTTO DIPENDE DAL PARAMETRO r_{ab} E
 AL VARIARE DI r_{ab} HO DETERMINATI
 VALORI DI ΔE .

È INTUITIVO PER VEDERE CHE SE
 GLI ATOMI SI ALLONTANANO $K \rightarrow 0$ E
 COSÌ ANCHE $\Delta E \rightarrow 0$.

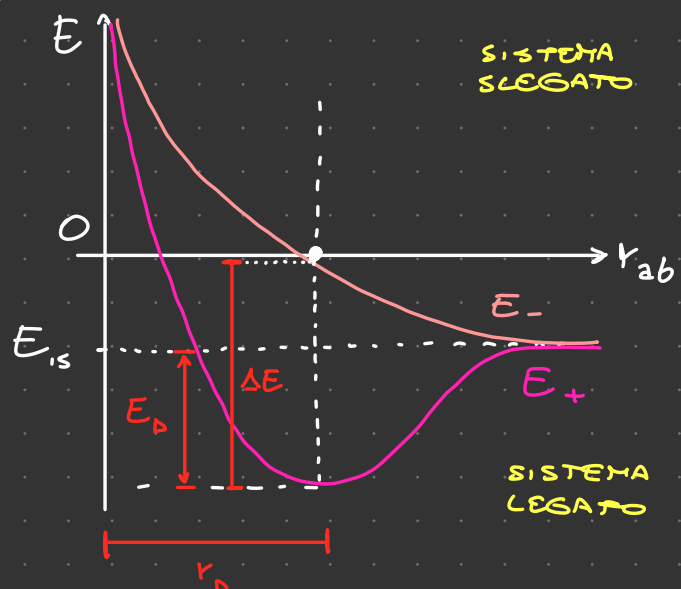
RICORDIAMOCI CHE IL VALORE CHE CI INTERESSA
 È L' r_{ab} CHE MINIMIZZA IL ΔE .

CONOSCENDO LE ESPRESSIONI
 E ALCUNI VALORI DI $E_{\pm}$
 POSSIAMO DEDURRE GLI
 ANDAMENTI.

RAPPRESENTIAMO: $E_+ = E_+(r_{ab})$
 $E_- = E_-(r_{ab})$

SAPPIAMO CHE:

- $r_{ab} \rightarrow \infty$ $E_+, E_- \rightarrow E_{1s}$
- $r_{ab} \rightarrow 0$ IL SISTEMA SI DESTABILIZZA
- $\forall r_{ab}$ $E_+ < E_-$



LA MOLECOLA NON TENDE A COLLASSARE SU SE STESSA, I NUCLEI NON SI AVVICINANO INDEFINITIVAMENTE. QUALITATIVAMENTE SAPPIAMO CHE SE AVVICINIAMO I NUCLEI SI HA UN GUADAGNO DELLA REPULSIONE ED ATTRAZIONE ELETTROSTATICA, MA SE LI AVVICINO TROPPO LA REPULSIONE U_{ab} DOMINA E IL SISTEMA SI DESTABILIZZA.

LA DIPENDENZA DA r_{26} DEI TERMINI IN $E_{\pm}$ CI RESTITUISCE QUEGLI SPECIFICI ANDAMENTI PER LE ENERGIE GERADE E UNGERADE.

SE LA MOLECOLA SI TROVA NELLO STATO ANTILEGANTE TROVA IL SUO MINIMO DI ENERGIA ALLONTANANDO INDEFINITIVAMENTE I NUCLEI E GIUNGENDO AD $E = E_{15}$. IN QUESTO SENSO ψ_- È UN ORBITALE ANTILEGANTE, PERCHÈ È UN ORBITALE CHE NON TROVA UN MINIMO DI ENERGIA IN UNA POSIZIONE DEFINITA.

LA SOLUZIONE PARI INVECE TROVA UN MINIMO AD UNA DISTANZA $r_d = \text{DISTANZA DI EQUILIBRIO}$ IN CUI LA MOLECOLA SI FORMA.

NON ESISTE UNO STATO ECCITATO META STABILE, LA MOLECOLA O SI FORMA ALLA DISTANZA r_d OPPURE SI DISGREGA.

CHIAMIAMO: E_0 = ENERGIA DI DISSOCIAZIONE DELLA MOLECOLA
→ ENERGIA NECESSARIA A SLEGARE LA MOLECOLA.

TROVIAMO: SPERIMENTALMENTE $E_0 = 2,65 \text{ eV}$
MODELLO LCAO $E_0 = 1,77 \text{ eV}$

QUINDI POSSIAMO DIRE CHE NELLA MOLECOLA H_2^+ L'IPOTESI CHE CI SIANO 2 ORBITALI $1s$ È CORRETTA, MA SOLO IN PARTE.

L'ALTRO PARAMETRO IMPORTANTE È IL MINIMO DELL'ENERGIA E_+ , OVERO r_d . NELL'IPOTESI DI BOHR-OPPENHEIMER I DUE NUCLEI SONO FERMI; NELLA REALTÀ SI MUOVONO, MA CON TEMPI MOLTO LUNGI RISPETTO LA SCALA DI TEMPI DELLA DINAMICA ELETTRONICA.

1 DUE NUCLEI SI MUOVONO, NELLA CONDIZIONE
2 MINIMO DI E_+ , PERCHÈ SOGGETTI AD
UN POTENZIALE APPROSSIMABILE COME UNA PARABOLA,
QUINDI POSSIAMO RAPPRESENTARE I DUE
NUCLEI COME SOGGETTI AD UNA FORZA
ELASTICA, CUI TEMPI DI OSCILLAZIONE
SONO MOLTO PIÙ LUNGHI DEI TEMPI
ELETTRONICI.

→ L'APPROSSIMAZIONE DEI NUCLEI SOGGETTI
AD UNA FORZA ELASTICA È MOLTO
IMPORTANTE PERCHÈ LA RIVEDREMO
IN MOLTISSIMI MODELLI.

PER r_d SI TROVA

SPERIMENTALMENTE $r_d = 1,06 \text{ \AA}$

MODELLO LCAO: $r_d = 1,3 \text{ \AA}$

PERÒ NONOSTANTE SI SIA TROVATO CHE IL
MODELLO LCAO NON SIA TROPPO CORRETTO
È UN MODELLO MOLTO VERSATILE A
MODELLIZZARE MOLECOLE ANCHE PIÙ COMPLESSE, NON
DEVO FARE ALTRO CHE AGGIUNGERE ORBITALI
ALLA COMBINAZIONE LINEARE.

RIASSUMENDO, QUINDI ABBIAMO VISTO CHE SCRIVIAMO
GLI ORBITALI

$$\psi_+ \rightarrow 2s\sigma_g$$

$$\psi_- \rightarrow 1s\sigma_u^*$$

E POTREMMO USARE IL MODELLO LCAO
CON ALTRI ORBITALI DI PARTENZA. AD
ESEMPIO POTREMMO USARE:

$2s \rightarrow$ TROVO LE STESSA COSE:

$2s\sigma_g$, $2s\sigma_u^*$ E NON TROVO
UNO STATO META STABILE

$2p \rightarrow$ TROVO UN RISULTATO INTERESSANTE
(LO VEDREMO IN MOLECOLE
SPECIFICHE).

MOLECOLA H_2

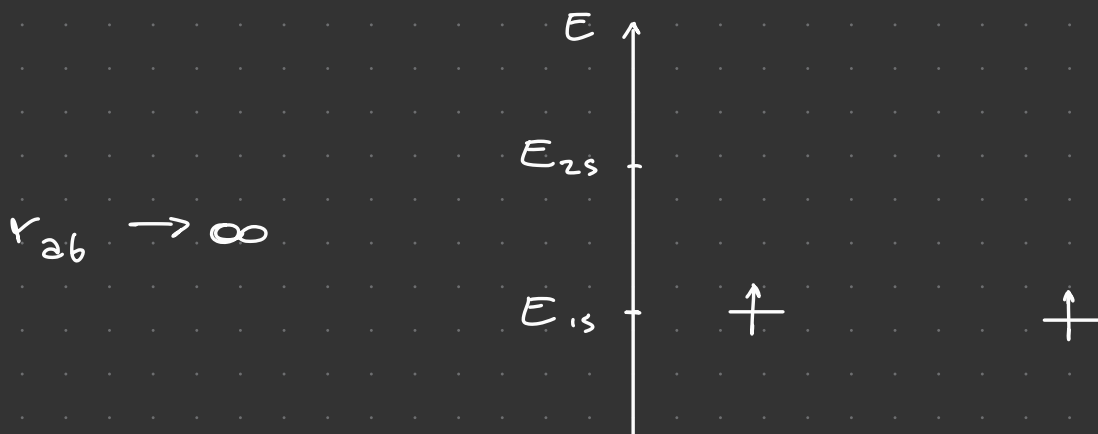
RICORDA CHE NEGLI ATOMI MULTIELETTRONICI
L'AVERE PIÙ DI 1 e^- È IL DOVER
TENERE CONTO DELL'ANTISIMMETRIA SPINORIALE
CI AVEVA IMPOSTO IL DOVER USARE IL
METODO DI HARTREE-FOCK.
ORA, ABBIAMO APPENA VISTO CHE IL VOLER
MODELLIZZARE UNA MOLECOLA IMPLICA L'USO
DEL MODELLO LCAO.

QUINDI PER DESCRIVERE UN SISTEMA MOLECOLARE
MULTIELETTRONICO BISOGNA USARE:

LCAO + H.F.

NOI FAREMO SOLO UNA TRATTAZIONE QUALITATIVA.

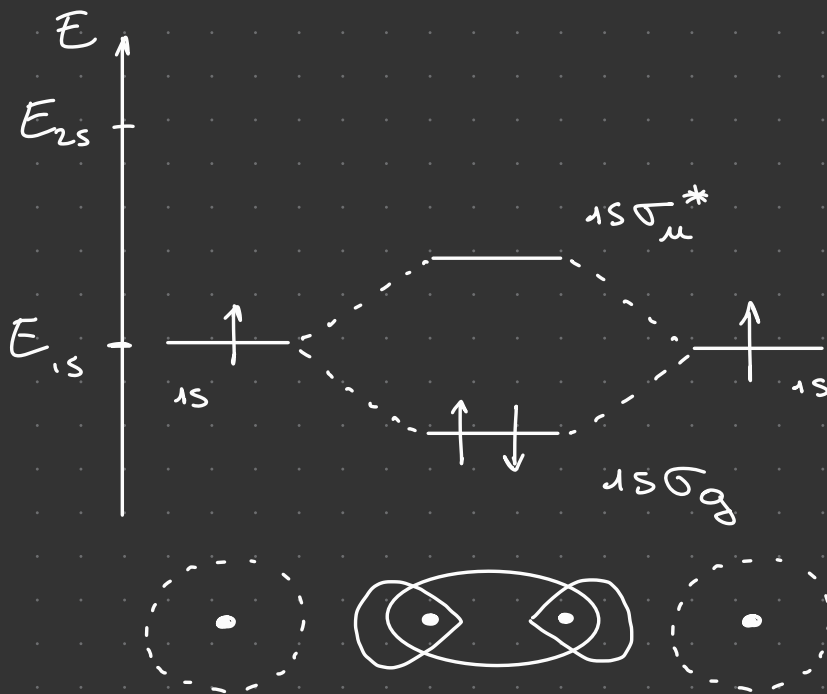
NELLA SCALA ENERGETICA POSSIAMO QUINDI RAPPRESENTARE
1 DUE e^- NEL LORO STATO FONDAMENTALE
DEL SINGOLO ATOMO H METTENDOLI NELLA
SITUAZIONE $r_{ab} \rightarrow \infty$



NOTA NOI BICIAMO $r_{ab} \rightarrow 0$ O $r_{ab} \rightarrow \infty$ RISPETTO
LA SCALA DI a_0 .

ABBIAMO VISTO PRIMA CHE SE $r_{ab} \rightarrow 0$ LA MQ
MI DA ACCESSO AD UN NUOVO SET DI
STATI SOVRAPPosti, CHE SONO $1\sigma_g$ E $1\sigma_u^*$
DI CUI UNO MI DA UN GUADAGNO
ENERGETICO MENTRE L'ALTRO È UNO STATO
SLEGANTE.
RAFFIGURATO NEL DISEGNO SOTTO

IL SISTEMA SI STABILIZZA NEL FORMARE UNO STATO SIMMETRICO (GERADE)



$$\Delta E = 2|K|$$

CHE SI RIMUOVE LA DEGENERAZIONE TRA I DUE STATI

NOTA HO INDICATO CON $1s$ = ORBITALI DEGLI ATOMI ISOLATI E CON $1\sigma_{g,u}^{(*)}$ = ORBITALI MOLECOLARI.

NOTA PERÒ CHE LA DEGENERAZIONE ($\neq$ DI STATI DISPONIBILI) RIMANE LA STESSA NEL PROCESSO DI IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ATOMI SEPARATI: } g = 2 \cdot g_{1s} = 2 \cdot 2 = 4 \\ \text{MOLECOLA } H_2: g = 4 = g_{1\sigma_g} + g_{1\sigma_u^*} \end{array} \right. \quad \xrightarrow{\text{SPIN}}$$

AVENDO $2e^-$ SI POSSONO DISPORRE SOLO COME UN SINGOLETTO DI SPIN IN CUI ENTRAMBI GLI e^- SI TROVANO NELL'ORBITALE $1\sigma_g$ (O IDEM IN $1\sigma_u^*$).

LA CONFIGURAZIONE FONDAMENTALE DELLA MOLECOLA H_2 È QUELLA DISEGNATA SOPRA, IN CUI GLI e^- SI DISPONGONO NELLO STATO DI SINGOLETTO DI SPIN E CON LA PARTE SPAZIALE IN $1\sigma_g$. QUINDI AVRÒ

$$\Psi(1,2) = \psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1) \psi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2)$$

DOVENDO ANTISIMMETRIZZARE LA FUNZIONE D'ONDA COMPLESSIVAMENTE $\Rightarrow$ FUNZIONE D'ONDA SPAZIALE SIMMETRICA

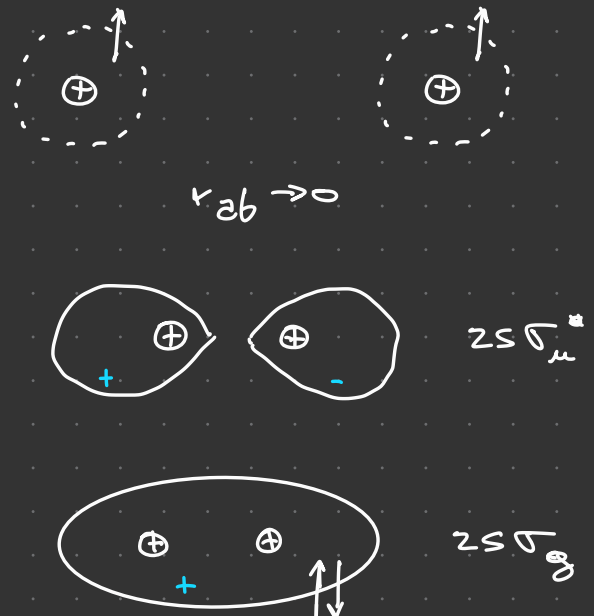
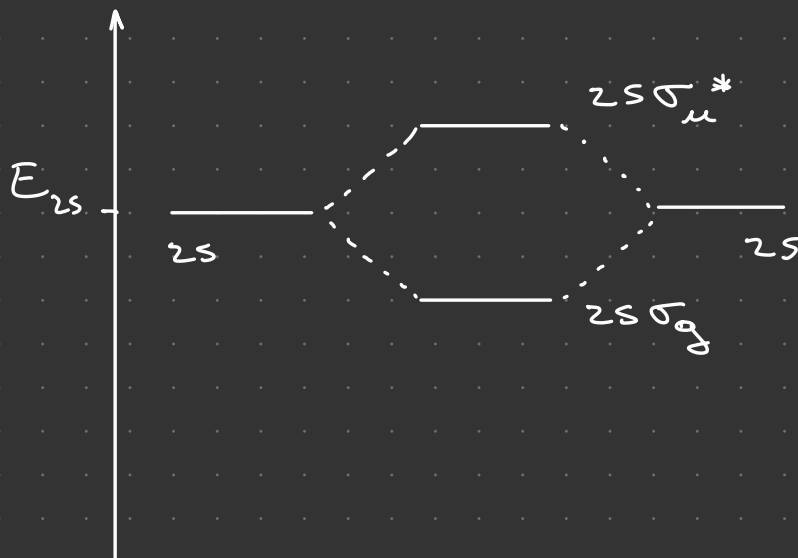
$$\Psi_{(1,2)} = \Psi_{1s\sigma_g}(\vec{r}_1) \Psi_{1s\sigma_g}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow(1)} \chi_{\downarrow(2)} - \chi_{\downarrow(1)} \chi_{\uparrow(2)}]$$

NOTA QUELLO RAPPRESENTATO È LO SCENARIO ENERGETICO ALLA DISTANZA DI EQUILIBRIO, QUINDI AVRÒ UN CERTO VALORE DI ΔE .

ORBITALI 2S

COME GIÀ DETTO, CON IL METODO LCAO POSSIAMO COSTRUIRE ORBITALI MOLECOLARI DEGLI STATI ECCITATI DELL'ATOMO DI H ($2s, 2p, \dots$).

PARTO CON $r_{ab} \rightarrow \infty$ E HO ENTRAMBI GLI H NELLO STATO ECCITATO $2s$. PER CAPIRE CHE SUCCEDE FACCIO UNA COSA ANALOGA A QUELLO FATTO PER ID QUANDO $r_{ab} \rightarrow 0$ (S. APRE LA GAP ENERGETICA)



MA ATTENZIONE PERCHÉ LO STATO $2s\sigma_g$ È UN STATO META STABILE $\rightarrow$ È UN MINIMO LOCALE.

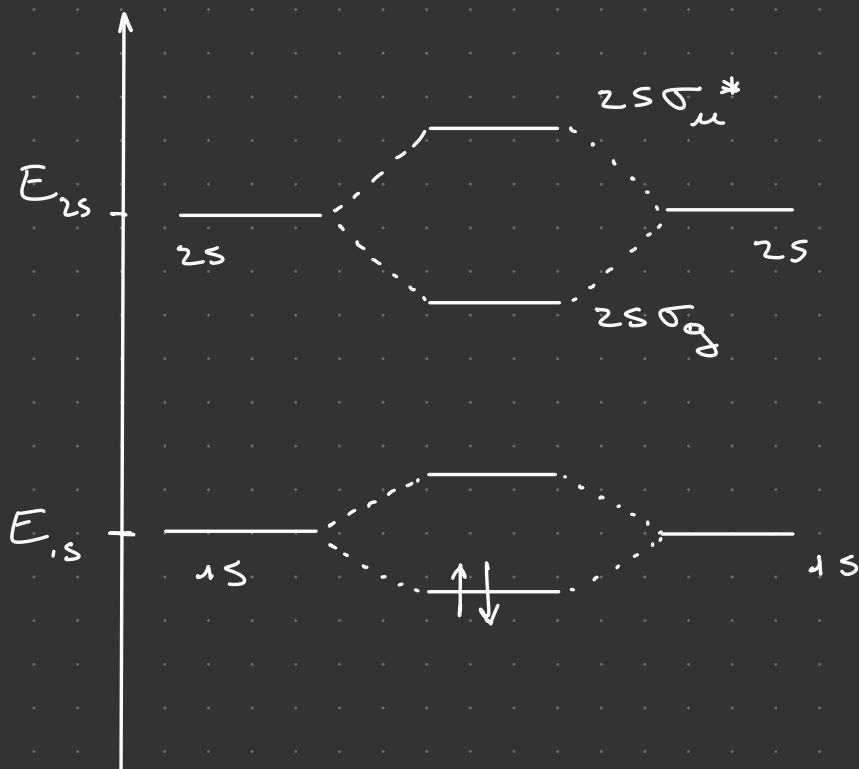
UN ALTRO APPUNTO DA FARE È CHE IL GAP TRA I $2s$ E I $1s$ È DIVERSO. QUALITATIVAMENTE GLI ORBITALI $2s$ SONO PIÙ DELOCALIZZATI E SE IMMAGINASSI DI AVVICINARE I NUCLEI ALLORA È FACILE PENSARE CHE HO MAGGIORE SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI $2s$ RISPETTO AL CASO $1s$

⇒ VALORE DI K PIÙ GRANDE

$$\Rightarrow \Delta E_{2s} > \Delta E_{1s}$$



ORBITALI LEGANTI



NOTA LA DISTANZA DI EQUILIBRIO $r_{ab} = r_d$ NON È UGUALE SE SONO NELLO STATO $2s$ PIUTTOSTO CHE $1s$.

ORBITALI 2p

NON USIAMO IL SISTEMA DI ORBITALI DATI DALLE ARMONICHE SFERICHE MA CI METTIAMO NELLA BASE $\{2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ (C.L. DELLE ARMONICHE) CHE POSSIAMO RAPPRESENTARE GRAFICAMENTE:



PER CONVENZIONE L'ASSE DEL LEGAME MOLECOLARE È L'ASSE Z.

RICORDA SU OGNI ASSE HAI 2 "LOBI", UNO POSITIVO ED UNO NEGATIVO. COME AL SOLITO NON È IMPORTANTE CHI È CHI, MA SOLO IL FATTO CHE SIANO DISCORDI.

QUANDO HO 1 DUE ATOMI H (ECCITATI)
ISOLATI HO:



NOTA NON È INDIFFERENTE SE CREO IL LEGAME MOLECOLARE CON p_x, p_y O p_z POICHÈ IN ALCUNE DIREZIONI ROMPO LA SIMMETRIA.

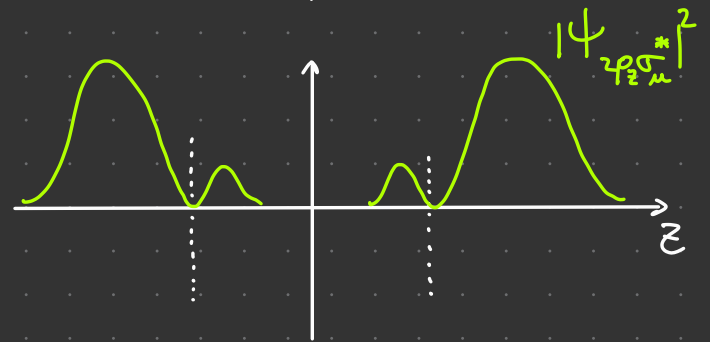
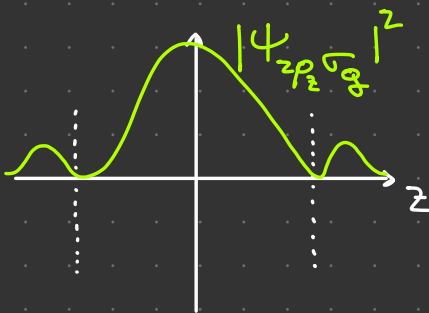
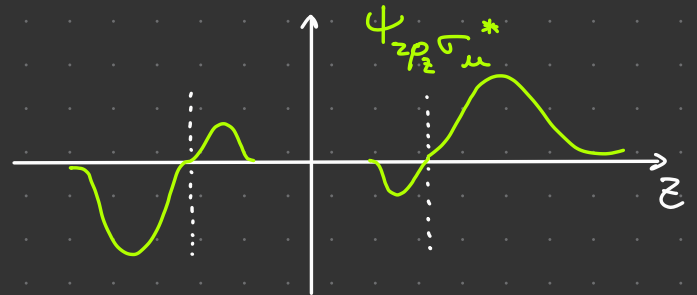
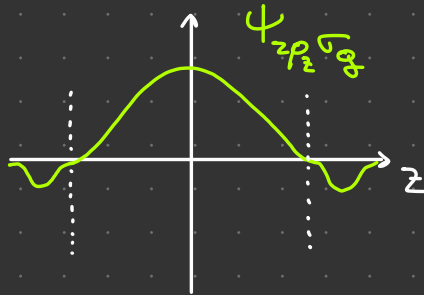
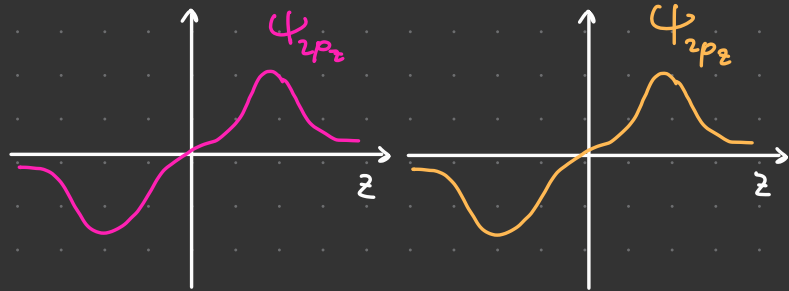
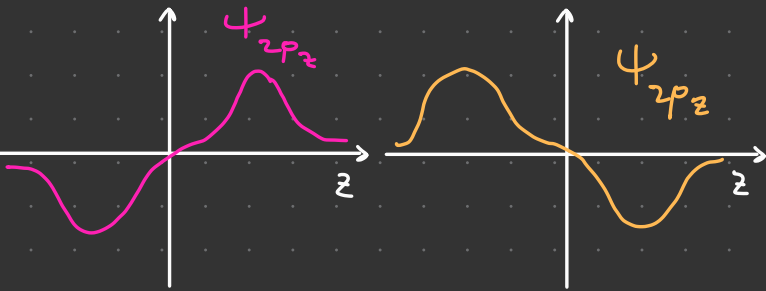
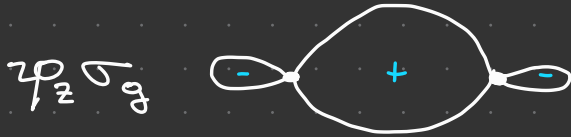
GUARDIAMO IL LEGAME CHE SI FORMA CON p_z .

CONOSCENDO LA PARITÀ DEI LOBI, PERÒ DEVO DIFFERENZIARE DUE CASI.

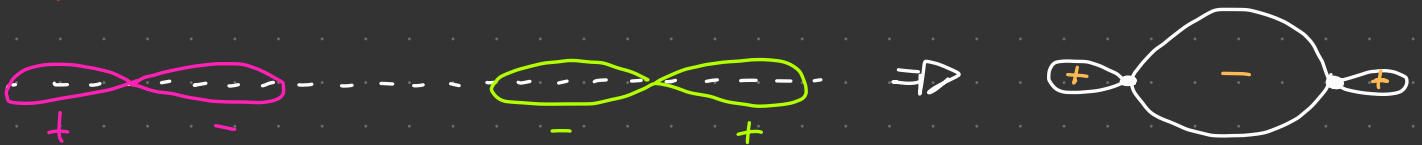
PERÒ IN ENTRAMBI I CASI HO SIMMETRIA CILINDRICA $\Rightarrow$ ORBITALE σ



AMPIEZZE $\propto$ PROBABILITÀ:



NOTA SE AVESSI FATTO NELLA PRIMA RIGA



MA NON CAMBIA NULLA. SONO LO STESSO STATO CON UNA FASE (-1) DI DIFFERENZA. QUELLO CHE IMPORTA È LA PARITÀ.

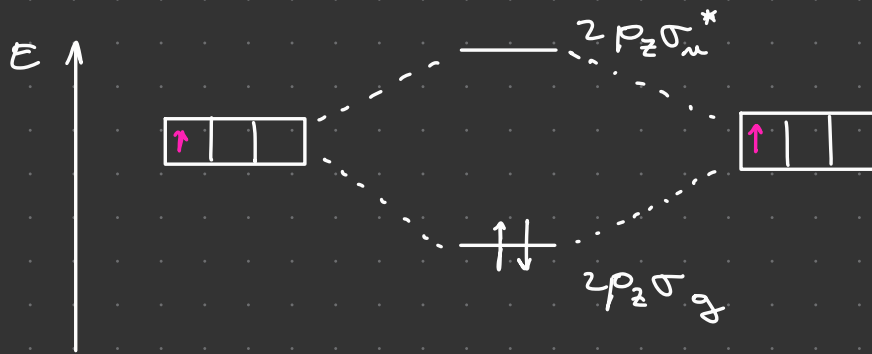
COME GIÀ DETTO IN H_2^+

SULLA

SCALA

ENERGETICA

AVREMO

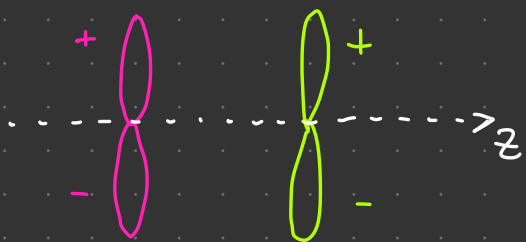


ANCORA LA GAP SARÀ LEGATO AD UN K
E NON HO UNO STATO METASTABILE,
MA SOLO UNO LEGANTE ED UNO
SLEGANTE.

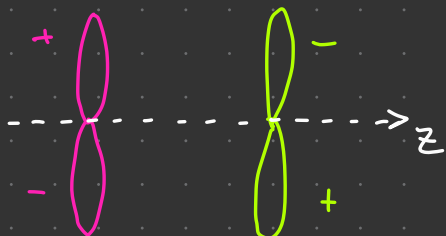
IL FATTO INTERESSANTE È VEDERE CHE
SUCCEDDE CON p_x E p_y .
X O Y NON CAMBIA NULLA PERCHÈ HO
LA STESSA SIMMETRIA, CHE È
DIVERSA RISPETTO QUELLA DI Z, QUINDI
NON OTTERRO GLI ORBITALI σ , MA
ALTRI.

RIFACCIAMO

LA TRATTAZIONE

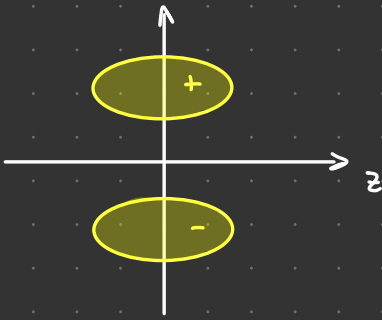
SOVRAPPONENDO p_x . $\Rightarrow$  $2p_x \pi_u$

IN QUESTO CASO (GUARDANDO LA LINEA GIALLA,
COME NEGLI ALTRI CASI) VEDIAMO CHE
LO STATO UNGERADE È LEGANTE.
INVECE LA CONFIGURAZIONE GERADE

 $\Rightarrow$  $2p_x \pi_g^*$

È UNA CONFIGURAZIONE SLEGANTE.

INDICO CON π SEMPRE UNA SIMMETRIA CILINDRICA
 MA DIVERSA RISPETTO QUELLA DI σ .
 ORA HO UNA SIMMETRIA DEL TIPO



$\Rightarrow$ FACENDO UNA ROTAZIONE DI π
 ATTORNO L'ASSE Z CAMBIO
 SEGNO

QUINDI CON QUESTA TRATTAZIONE ABBIAMO
 VISTO CHE NON C'È UNA RELAZIONE
 TRA GERADE $\leftrightarrow$ LEGANTE E UNGERADE $\leftrightarrow$ SLEGANTE
 MA PUÒ CAPITARE DIVERSAMENTE.

SI FA LA STESSA IDENTICA TRATTAZIONE
 PER GLI ORBITALI $2p_y$ E SI
 TROVA :

$$2p_y \pm 2p_y \Rightarrow 2p_y \pi_u ; 2p_y \pi_g^*$$

NOTA NON È FACILE CAPIRE CON ARGOMENTAZIONI
 QUALITATIVE IN CHE RELAZIONI SONO
 GLI ORBITALI

$$2p_z \sigma_g \text{ E } 2p_{x,y} \pi_u$$

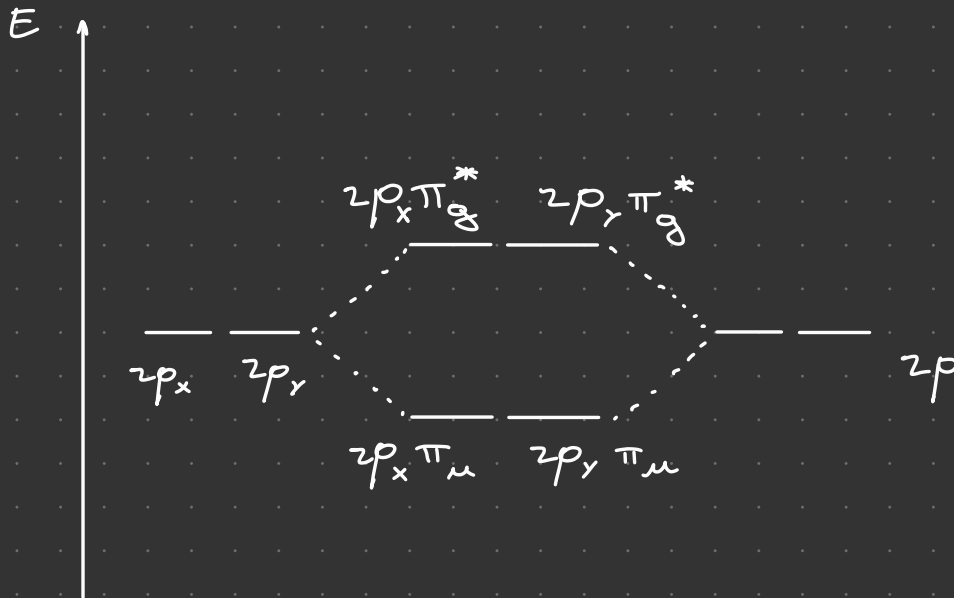
OPPURE QUELLI

$$2p_z \sigma_u^* \text{ E } 2p_{x,y} \pi_g^*$$

PARLIAMO UN ATTIPO DELLA **DEGENERAZIONE**
 DURANTE IL PROCESSO DI IBRIDAZIONE
 DEGLI ORBITALI ATOMICI.

ABBIAMO VISTO CHE NEL PROCESSO DI
 IBRIDAZIONE DI ORBITALI $2p_z$ LA DEGENERAZIONE
 RIMANEVA LA STESSA.

Per $2p_x$, $2p_y$ succede la stessa cosa



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ATOMI SEPARATI: } g = 2 \cdot [g_{2p_x} + g_{2p_y}] = 2 \cdot [2 + 2] = 8 \\ \text{MOLECOLA } H_2: g = 4 + 4 = (g_{2p_x \pi_u} + g_{2p_y \pi_u}) + \\ \quad + (g_{2p_x \pi_g^*} + g_{2p_y \pi_g^*}) = 8 \end{array} \right.$$

E ANCHE ORA LA DEGENERAZIONE RIMANE INVARIATA NELL'IBRIDAZIONE.

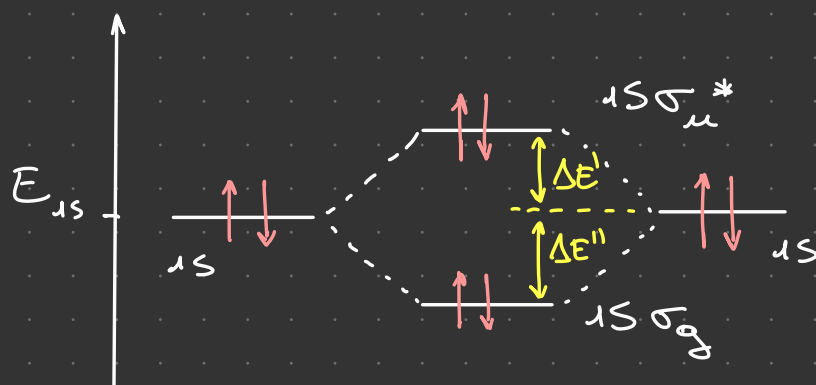
NOTA COME SONO VISTO GLI ORBITALI "X" ED "Y" IN ENERGIA.

A QUESTO PUNTO POSSIAMO COSTRUIRE MOLECOLE (IN MODO QUALITATIVO) PIÙ COMPLESSE USANDO GLI ORBITALI $1s$, $2s$, $2p_z$, $2p_{x,y}$, π ECCITATE DI H_2 .

COSTRUIAMO MOLECOLE IN CUI SONO LEGATI ATOMI OMOLOGHI

He₂

POSSIAMO DESCRIVERE LO STATO FONDAMENTALE DI H_2 CONSIDERANDO SOLO ORBITALI $1s$



QUE C'È ANCORA DEGENERAZIONE 4 $\Rightarrow$ 4 STATI DI SPIN DISPONIBILI

SI OTTIENE (CON I CONTI) CHE

$$\Delta E' = E_{1s\sigma_u^*} - E_{1s} > \Delta E'' = E_{1s} - E_{1s\sigma_g}$$

OSSIA LA MOLECOLA È PIÙ DESTABILIZZATA DAGLI e^- IN σ_u^* RISPETTO QUANTO SIA STABILIZZATA DA QUELLI IN σ_g .

SI OTTIENE INFATTI UNA MOLECOLA He_2 PIÙ SLEGATA RISPETTO I DUE ATOMI DI He SINGOLI, INFATTI LA MOLECOLA NON SI PUÒ FORMARE IN UNA CONFIGURAZIONE STABILE.

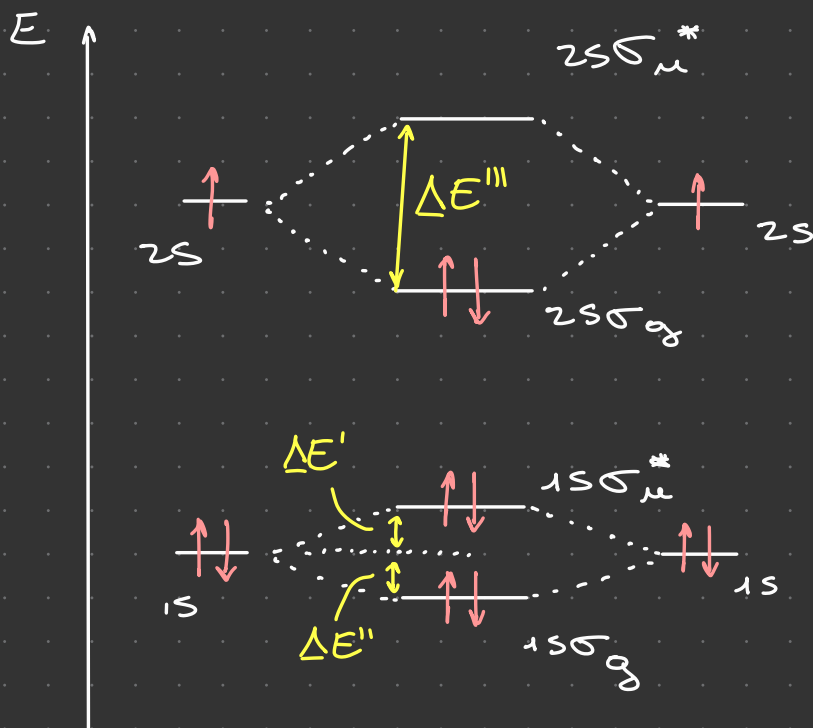
VEDI L'ORDINE DI LEGAME DOPO.

Li²

ABBIAMO LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA



QUINDI ENTRANO IN GIOCO GLI ORBITALI IBRIDI 2s.



IL BILANCIO ENERGETICO STA VOLTA È POSITIVO
E INFATTI Li₂ SI FORMA. QUESTO PERCHÈ
SI TROVA CHE

$$\Delta E''' \gg \Delta E' + \Delta E''$$

COSA CHE GIÀ SAPEVO DAL FATTO CHE $\Delta E_{2s} > \Delta E_{1s}$
E INFATTI IN CHIMICA INTERESSANO PER LA
FORMAZIONE DEL LEGAME SOLO GLI ORBITALI
ESTERNI.

GLI ORBITALI INTERNI (DI CORE) SONO POCO
MENO SOVRAPPosti RISPETTO QUELLI ESTERNI
⇒ HANNO UN κ MINORE ⇒ HANNO UN ΔE
MINORE ⇒ INFLUENZANO MENO LA FORMAZIONE
DEL LEGAME.

Ci SONO PIÙ ELETTRONI DI LEGAME RISPETTO
CHE ELETTRONI DI ANTI-LEGAME.

POSSIAMO DEFINIRE UNA QUANTITÀ IMPORTANTE :

$$Odl = \frac{1}{2} \left[(\#e \text{ IN ORBITALI LEGANTI}) - (\#e \text{ IN ORBITALI SLEGANTI}) \right]$$

= ORDINE DI LEGAME

È C) DA UN'IDEA SE LA MOLECOLA SI
PUÒ O MENO FORMARE.
VEDIAMO I CASI GIÀ VISTI

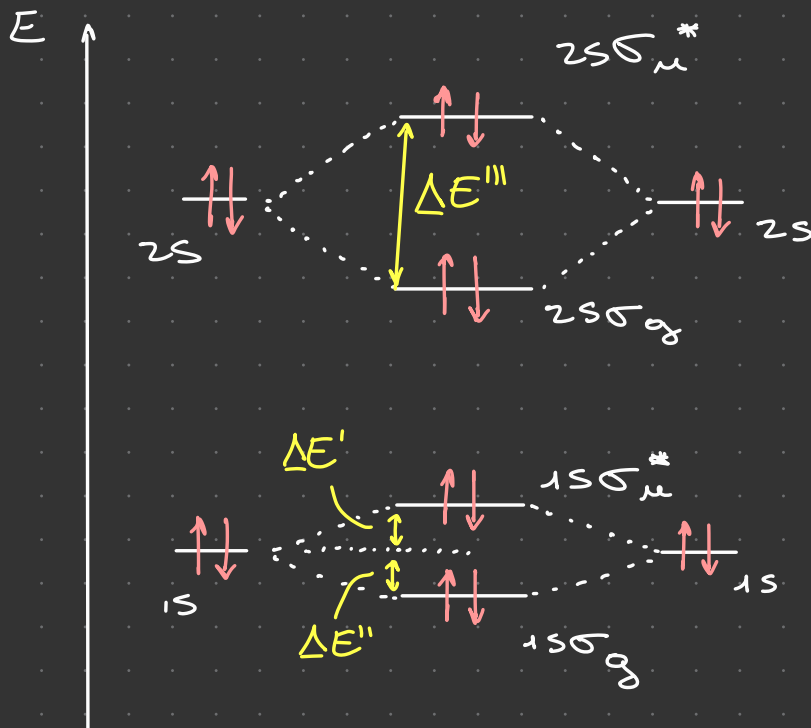
$$Odl(H_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = +1 \longrightarrow \text{STABILE}$$

$$Odl(He_2) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0 \longrightarrow \text{INSTABILE}$$

$$Odl(Li_2) = \frac{1}{2}[(2 + 2) - 2] = +1 \longrightarrow \text{STABILE}$$

Be₂

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA : $[Be] = [He](2s)^2$

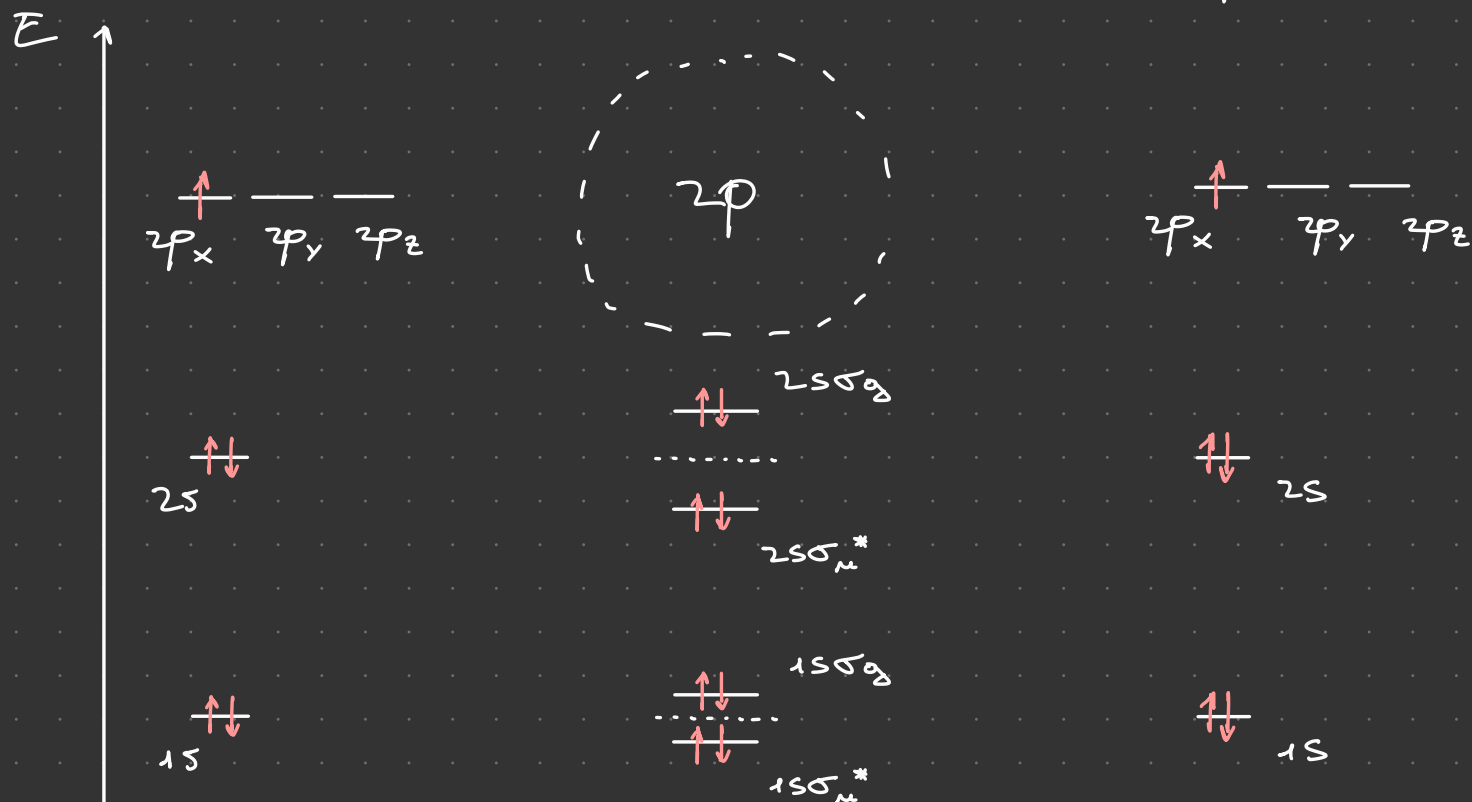


VEDO $Odl(Be_2) = \frac{1}{2}(4 - 4) = 0 \Rightarrow$ CI SONO TANTI
e⁻ DI LEGAME QUANTI DI ANTI-LEGAME
 $\Rightarrow$ SONO IN UNA SITUAZIONE ANALOGA AL
He₂, INFATTI Be₂ È UNA MOLECOLA
INSTABILE E NON SI FORMA.

B₂

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA : $[B] = [He](2s)^2(2p)^1$

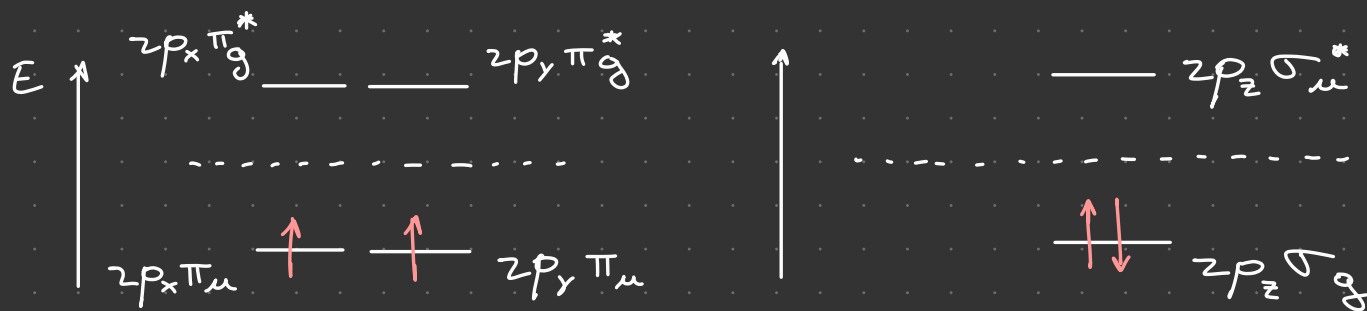
DOBBIAMO INTRODURRE GLI ORBITALI 2p



DOBBIAMO ANCORA METTERE 2e⁻ IN 2pπ
MA DOBBIAMO PRIMA CAPIRE SE IL B₂
NEL SUO STATO FONDAMENTALE METTE
2e⁻ IN p_{x,y} OPPURE IN p_z.

ABBIAMO GIÀ VISTO PERÒ CHE ORBITALI PIÙ
DELOCALIZZATI (IN QUESTO CASO 2p SONO
PIÙ DELOCALIZZATI IN 2s ED 1s) HANNO
GAP ENERGETICI PIÙ GRANDI FORMAZIONE
DI PIÙ SULLA FORMAZIONE E INFLUISCONO
DELLA MOLECOLA.

GUARDIAMO QUALI SAREBBERO LE DUE
CONFIGURAZIONI POSSIBILI ORBITALI MOLECOLARI



METTO 1 DUE e^-
 IN UNO STATO $\Rightarrow$
 TRIPLETTO $S=1$
 POICHÈ VALGONO
 COMUNQUE LE REGOLE
 DI HUND E HO

QUI HO UN SINGOLETTO
 DI SPIN $S=0$ E

$$g_z = 2$$

$$g_{x,y} = 4$$

NON ESISTE UNA REGOLA QUALITATIVA PER
 VEDERE SE È PIÙ CONVENIENTE AVERE
 $2p_{x,y} \pi_u$ OPPURE $2p_z \sigma_g$, BISOGNA FARE I
 CONTI CON LCAO + H.F.

MA VEDO $ODL = \frac{1}{2}(6 - 4) = +1 \Rightarrow$ LA MOLECOLA
 SI FORMA

NON POTENDO FARE I CONTI POSSO
 BASARMI SUGLI ESPERIMENTI E SI VEDE
 CHE B_2 HA PROPRIETÀ MAGNETICHE, QUINDI
 MOMENTO MAGNETICO NON NULLO. SAPENDO
 CHE CON p_z NON HO MOMENTO MAGNETICO
 INTRINSECO MENTRE CON p_x, p_y SI CAPISCE
 CHE LA CONFIGURAZIONE STABILE PER B_2
 NELLO STATO FONDAMENTALE È $2p_{x,y} \pi_u$.
 E IN GENERALE $2p_{x,y} \pi_u$ È PIÙ STABILE
 DI $2p_z \sigma_g$.

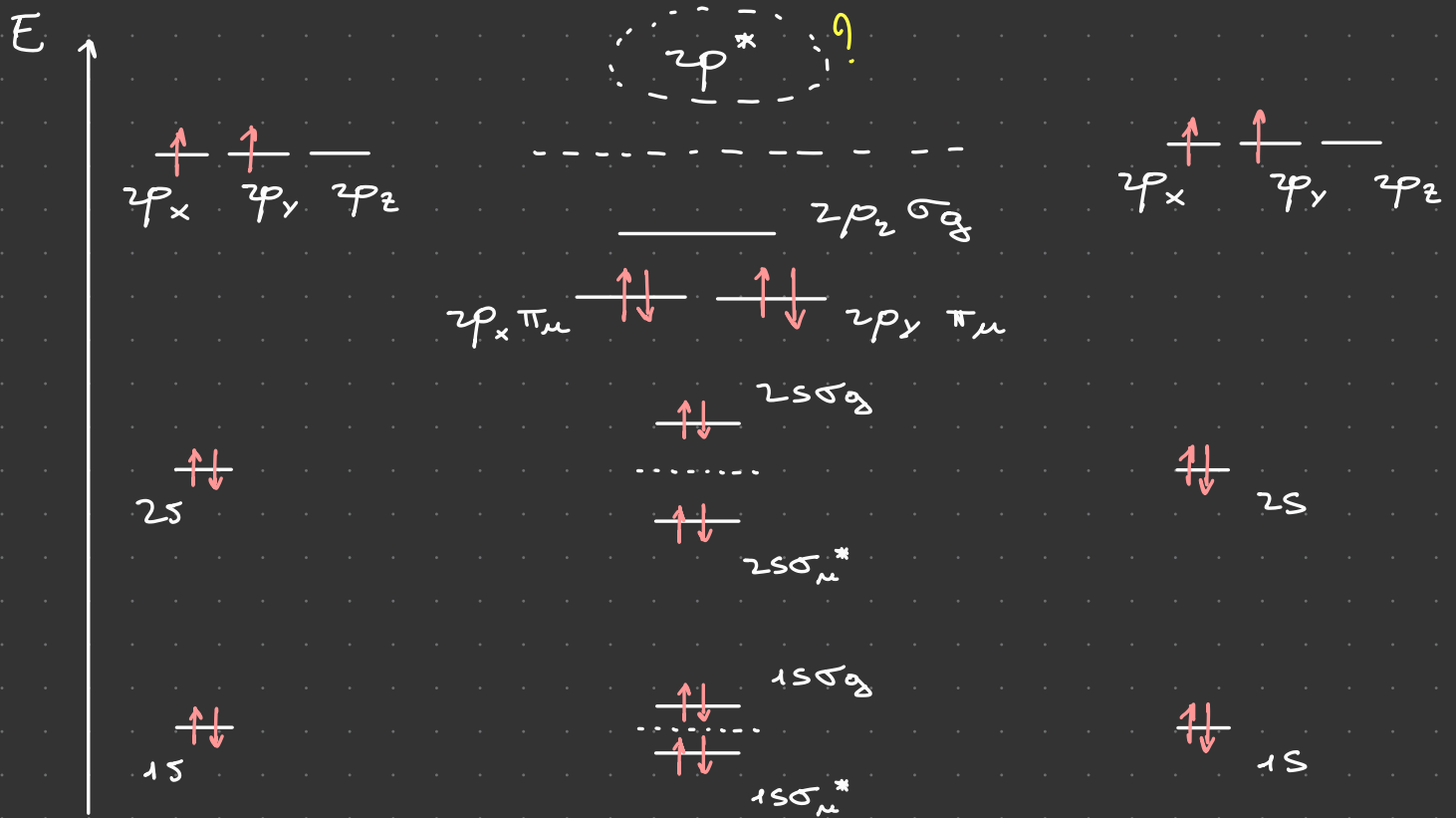
QUINDI SI HA



C₂



QUINDI RISPETTO ORA B₂ SISTEMA IN 2e⁻ IN PIÙ
2p_{x,y} π_u.



VEDO $Odl = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

LA MOLECOLA C₂ È STABILE (COME CONFERMATO SPERIMENTALMENTE).

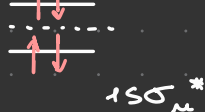
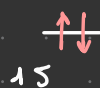
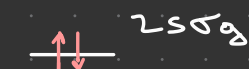
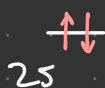
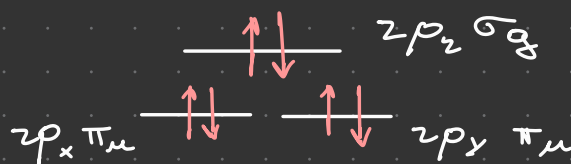
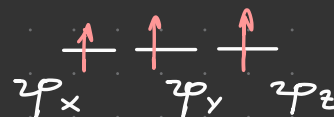
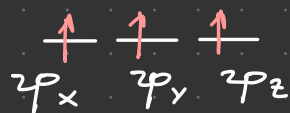
Odl(C₂) = 2 > Odl(B₂) = 1
DIREI CHE C₂ È PIÙ LEGATO DEL B₂. INTUITIVAMENTE

INOLTRE AVENDO UN SINGOLETTO DI SPIN
IN 2p, S = 0, NON MI ASPETTO CHE
C₂ ABBAIA PROPRIETÀ MAGNETICHE (È
CONFERMATO DAGLI ESPERIMENTI).

N₂



E ↑



SI VEDE

$Ord(N_2) = \frac{1}{2}(10-4) = 3$

INFATTI
LEGATA



È
FANNO

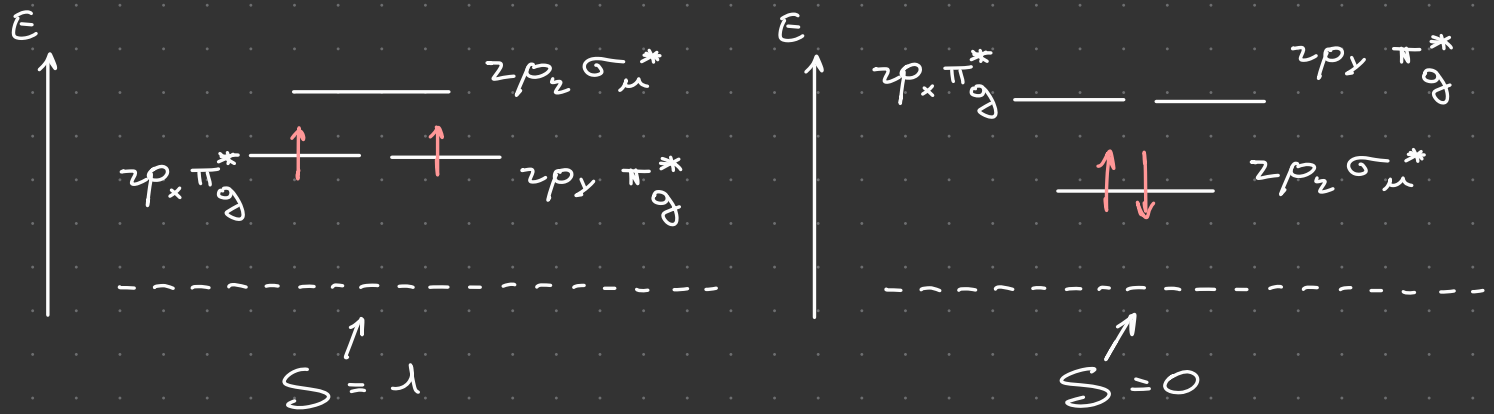
UNA
GLI

MOLECOLA
ESPLOSIVI)

PARTICOLARMENTE

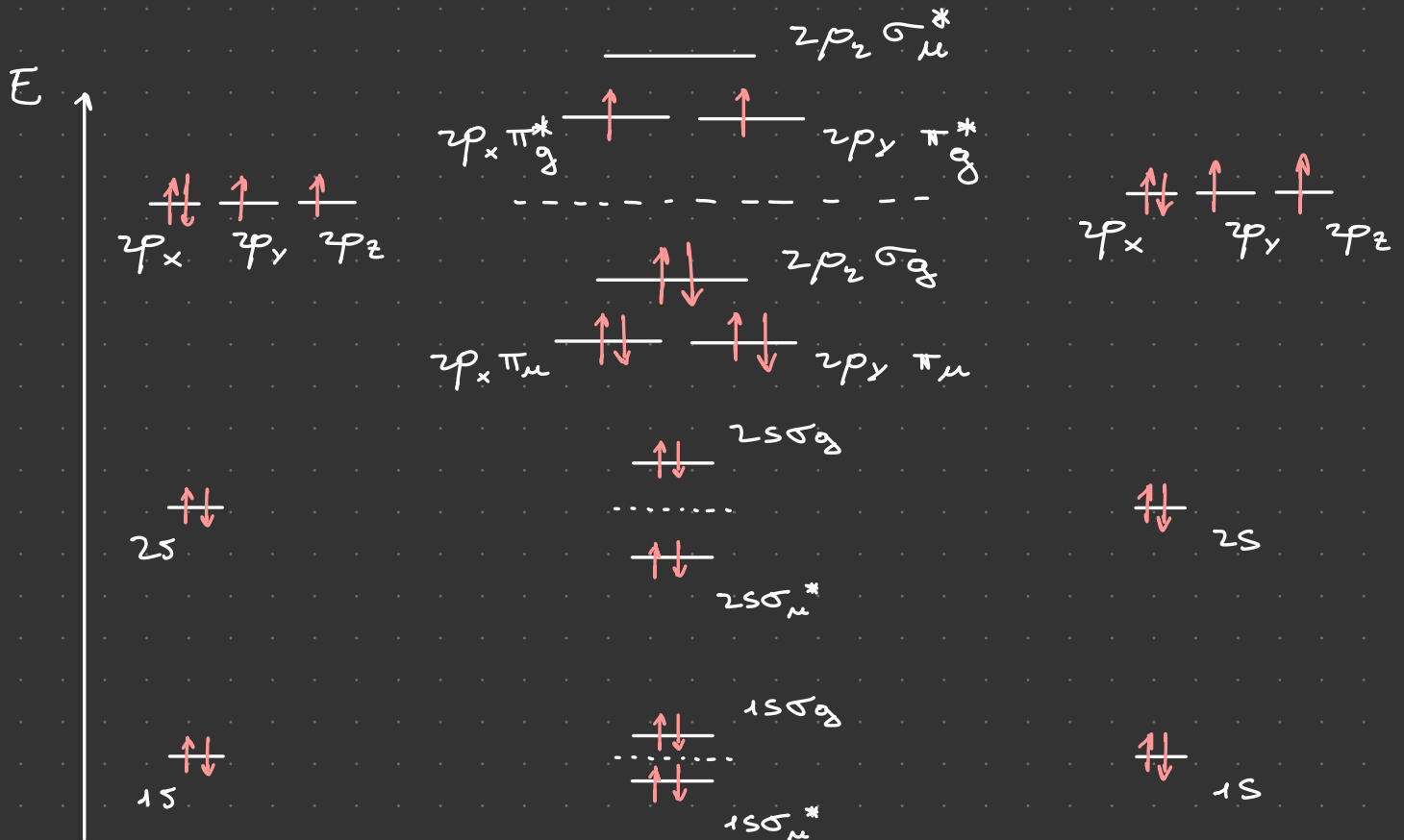


ENTRANO IN GIOCO GLI ORBITALI MOLECOLARI
 $2p^*$ DESTABILIZZANTI, MA COME PRIMA
 HO 2 SCENARI POSSIBILI

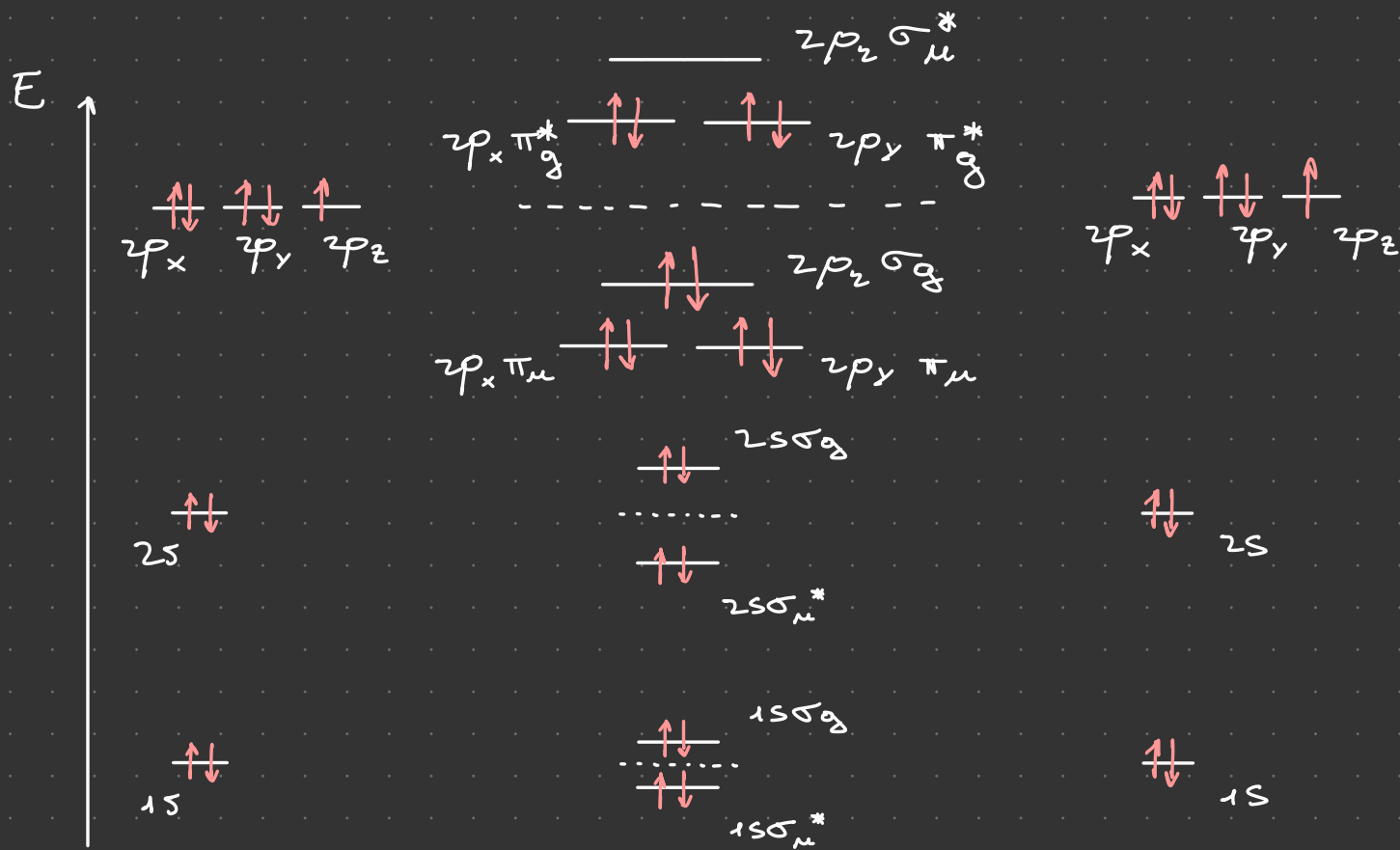
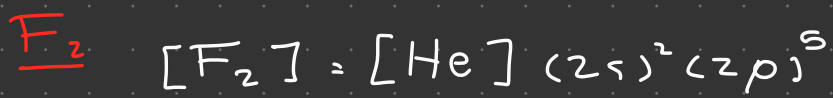


NON POTENDO FARE I CONTI CON
 LCAO + H.F. CI BASIAMO SULLE EVIDENZE
 SPERIMENTALI. O₂ ESIBISCE PROPRIETÀ MAGNETICHE
 INTRINSECHE, QUINDI LA CONFIGURAZIONE
 CORRETTA È QUELLA A SINISTRA.

GLI ORBITALI $2p_x \pi_g^*$ E $2p_y \pi_g^*$ SONO PIÙ
 LEGATI RISPETTO A $2p_z \sigma_u^*$.



VEDIAMO INOLTRE $Obl = \frac{1}{2}(10 - 6) = +2 \Rightarrow O_2$ STABILE



VEDIAMO

$$Ocl = \frac{1}{2}(10 - 8) = 1 \Rightarrow F_2 \text{ STABILE}$$

E COME
PROPRIETÀ
S = 0).

CI ASPETTIAMO NON
MAGNETICHE INTRINSECHE

VEDIAMO
(ABBIAMO

$$[\text{Ne}] = [\text{He}] (2s)^2 (2p)^6$$


NOTA SI POSSONO FARE CONSIDERAZIONI ANALOGHE ANCHE PER MOLECOLE BI-ATOMICHE MONO-NUCLEARI DEL PERIODO SUCCESSIVO, MA LE COSE SI COMPLICANO.

oss NON È OBBLIGATORIO IBRIDARE SOLO ORBITALI
DELL' STESSO TIPO. LCAO MI DIREBBE,
SE FACESSI I CONTI QUANTI SAREBBERO I
MIGLIORI, MA A PRIORI NON POSSO
DIRLO.

SÌ, POSSONO CREARE I COSIDDETTI
ORBITALI IBRIDI sp^1 , sp^2 , sp^3 .
IN LCAO CREO UNA C.L. DI UN ORBITALE
S CON 1, 2, 3 ORBITALI P E TROVO
ORBITALI CHE SONO PIÙ BASSI RISPETTO
QUELLI VISTI SOPRA.

ESEMPIO CARBONIO

NOTA NOI NON VEDREMO LEGAMI POLARI PERCHÉ
RIGUARDANO LEGAMI TRA ELEMENTI,
DIVERSI, COSA CHE NON ABBIAMO VISTO.

ORA COMINCIA LA PARTE DI STATO SOLIDO E
PARLIAMO DI CRISTALLI.
VEDI IL BLOCCO DI SLIDE RELATIVE.

CAPITOLI NELLE SLIDE "APPUNTI - STRUTTURA DEI SOLIDI"

05 - STRUTTURA DEI SOLIDI

05.1 - LEGAME CHIMICO NEI SOLIDI

05.2 - STRUTTURA DEI SOLIDI

05.2.1 - STRUTTURA CRISTALLINA
DEL GRAFENE

05.3 - CRISTALLOGRAFIA : GLI INDICI
DI MILLER

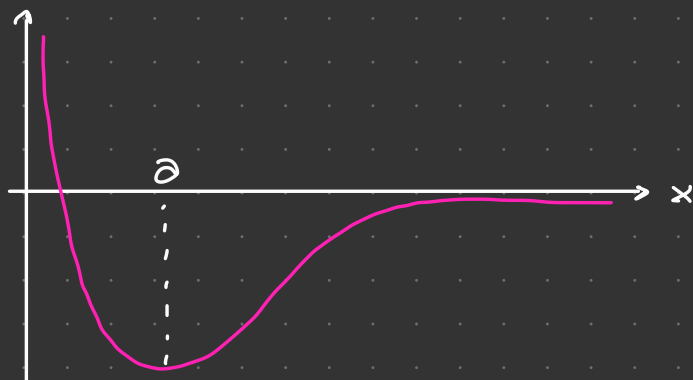
05.4 - DIFFRAZIONE DA CRISTALLI

VIBRAZIONI RETICOLARI

PRENDIAMO UN CRISTALLO MONODIMENSIONALE E CERCHIAMO UN MODELLO CLASSICO DI COME SONO FATTE LE VIBRAZIONI IN UN CRISTALLO



a = DISTANZA DI RIPOSO DI EQUILIBRIO



M = MASSA DI CIASCUN ATOMO

β = COSTANTE ELASTICA

m = INDICE SULL'ATOMO CONSIDERATO

GLI ATOMI ORA SI MUOVONO (NON SIAMO PIÙ NELL'APPROSSIMAZIONE DI BOHR-OPPENHEIMER), MA SIAMO IN UN INTORNO DEL MINIMO DEL POTENZIALE DI INTERAZIONE, POSSIAMO APPROSSIMARE $V(x)$ COME UNA PARABOLA E QUINDI CONSIDERARE GLI ATOMI COME LEGATI DA UNA MOLLA CON COSTANTE ELASTICA β .

$$E \sim \frac{1}{2} \beta (x - a)^2$$

VOGLIAMO TROVARE L'EQUAZIONE DEL MOTO DI QUESTI OSCILLATORI

$$x_m(t) = x_m^{eq} + \xi_m(t)$$

POSIZIONE
DI EQUILIBRIO
 $= ma$

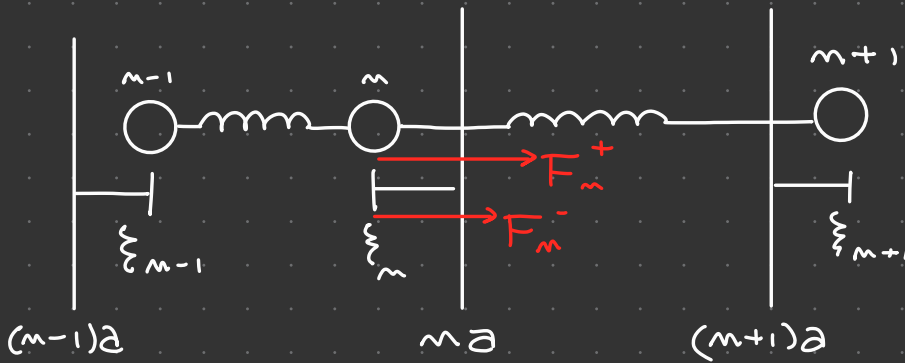
DISCOSTAMENTO
DALL'EQUILIBRIO

MA NOI ABBIAMO $N \rightarrow \infty$ ATOMI E
ALTRETTANTE EQUAZIONI DIFFERENZIALI DA RISOLVERE

$$F_m = M \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}$$

FORZA
ELASTICA

LE FORZE ELASTICHE LE RIUSCIAMO A
RAPPRESENTARE E IL LORO EFFETTO
PUO' ESSERE DUPLICE: TRASLARE L'ATOMO A
SINISTRA O A DESTRA IL CHE VUOL
DIRE CHE LA MOLLA PUO' COMPRIMERSI O
TIRARSI.



F_m^+ LEGA GLI
ATOMI M ED
M+1, INVECE,
 F_m^- LEGA M
CON M-1.

VOGLIAMO SCRIVERE IN MODO GENERALE
LE FORZE

$$F_m^+ = + \beta \left[\underbrace{(x_{m+1} - x_m) - a}_{> 0} \right]$$

$$F_m^- = - \beta \left[\underbrace{(x_m - x_{m-1}) - a}_{< 0} \right]$$

NOTA ATTENZIONE AI SEGNI DAVANTI β NELLE
DUE FORZE.

ORA, ESPLICITANDO F_m E RISOLVENDO L'EDO
 RIUSCIAMO A TROVARE LO SPOSTAMENTO $\xi_m(t)$

$$F_m^+ = +\beta \left[m a + a + \xi_{m+1}(t) - m a - \xi_m(t) - a \right]$$

$$= +\beta \left[\xi_{m+1}(t) - \xi_m(t) \right]$$

$$F_m^- = -\beta \left[m a + \xi_m(t) - m a + a - \xi_{m-1}(t) - a \right]$$

$$= +\beta \left[\xi_{m-1} - \xi_m(t) \right]$$

QUINDI ABBIAMO LE DUE FORZE CHE
 AGISCONO SULL'ATOMO M-ESIMO. LA RISULTANTE
 SARÀ :

$$F_m = F_m^- + F_m^+$$

$$= +\beta \left[\xi_{m+1}(t) + \xi_{m-1}(t) - 2\xi_m(t) \right]$$

POSSIAMO FARE IL CONTO

$$\frac{\partial^2 x_m}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (m a + \xi_m(t)) = \frac{\partial^2 \xi_m}{\partial t^2}$$

QUINDI L'EQUAZIONE DEL MOTO È

$$\beta \left[\xi_{m+1}(t) + \xi_{m-1}(t) - 2\xi_m(t) \right] = M \frac{\partial^2 \xi_m}{\partial t^2}$$

OSS FAI ATTENZIONE PERCHÈ DI QUESTE
 EQUAZIONI NE ABBIAMO N DA RISOLVERE
 E SONO TUTTE EQUAZIONI ACCOPPIATE.

$$m = 0, \dots, N-1$$

CERCHIAMO UNA SOLUZIONE FACENDO UN ANSATZ SU $\xi_m(t)$.

$$\xi_m(t) = A(t)$$

MA NON VA ANCORA BENE PERCHÉ NON TIENE CONTO DELLA SIMMETRIA DEL PROBLEMA. INNANZITUTTO NOI NON POSSIAMO DISTINGUERE L'OSCILLAZIONE DI DUE ATOMI DIVERSI, SE LASCIASSIMO ξ_m QUESTE POTREBBERO ESSERE DIVERSE PER INDICI DIVERSI; METTENDO $A(t)$ RENDIAMO L'OSCILLAZIONE UGUALE PER TUTTI. PERÒ SE IMMAGINO N ATOMI IN UN CRISTALLO NON LI IMMAGINO TUTTI OSCILLANTI IN FASE TRA LORO. L'ANSATZ FA QUESTO, QUINDI DEVO MODIFICARLO AGGIUNGENDO UNO SHIFT DI FASE, OSSIA CHE

$$\xi_{m+1}(t) = e^{i\phi_m} \xi_m(t)$$

PERÒ ATTENZIONE, PERCHÉ DEVO ANCORA AGGIUNGERE IL FATTO CHE LO SFASAMENTO TRA DUE ATOMI CONTIGUI (ES m CON $m+1$) NON SIA DIVERSA DALL' SFASAMENTO TRA ALTRI DUE QUALSIASI ATOMI CONTIGUI (ES $m+3f$ ED $m+3g$), QUINDI DEVO IMPORRE

$$\phi_m = \phi$$

IN PIÙ PER COMODITÀ MIA PARAMETRIZZO LA FASE IN UNITÀ DI a

$$\phi = ka, \quad k \in \mathbb{Z}$$

NOTA k QUANTIZZA LO SHIFT DI FASE IN UNITÀ DI a CHE È UNA GRANDEZZA CARATTERISTICA

QUINDI LO SFASAMENTO TRA DUE ATOMI È

$$\xi_{m+1}(t) = e^{i k a} \xi_m(t)$$

E L'ANSATZ CHE IN REALTÀ FACCIO È

$$\xi_m(t) = A(t) e^{i m \phi} = A(t) e^{i m k a}$$

SENZA PERDERE DI GENERALITÀ POSSIAMO
FISSARE LA FASE $\phi=0$ SULL'ATOMO 0-ESIMO
E QUINDI CHE LA FASE SULL'ATOMO
M-ESIMO SARA' $m\phi = m k a$.
QUINDI

$$\xi_0(t) = A(t) \cdot 1$$

$$\xi_1(t) = A(t) e^{i k a}$$

NOTA L'ANSATZ $\xi_m(t) = A(t) e^{i m k a}$ CHE FATTORIZZA
LA POSIZIONE E LA FASE M-ESIMA È
IL PIÙ GENERALE POSSIBILE CHE
RISPETTA LA SIMMETRIA DEL PROBLEMA.

ORA RIMANE DA DETERMINARE LA DIPENDENZA
DA t DI $\xi_m(t)$ (OVVERO DI $A(t)$).

DOBBIAMO RISOLVERE

$$\mu \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left\{ A(t) e^{i k m a} \right\} = + \beta \left[A(t) e^{i k (m+1) a} + A(t) e^{i k (m-1) a} - 2 A(t) e^{i k m a} \right]$$

$$e^{i k m a} \mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = \beta A(t) \left[e^{i k m a} e^{i k a} + e^{i k m a} e^{-i k a} - 2 e^{i k m a} \right]$$

$$\mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = \beta A(t) \left[e^{i k a} + e^{-i k a} - 2 \right]$$

$$\mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = \beta A(t) [2 \cos(ka) - 2]$$

$$\mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 2\beta A(t) [\cos(ka) - 1]$$

SFRUTTIAMO L'IDENTITÀ TRIGONOMETRICA

$$\begin{aligned} \cos(2\alpha) &= \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \\ &= 1 - 2\sin^2 \alpha \end{aligned}$$

IN CUI SCRIVIAMO $\theta = 2\alpha$

$$\Rightarrow \cos \theta - 1 = -2\sin^2 \frac{\theta}{2}$$

E QUINDI CI RIMANE

$$\mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 2\beta A(t) \left(-2\sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) \right)$$

$$\mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -4\beta A(t) \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)$$

NOTA È SPARITA LA DIPENDENZA DA m ! MEMORALE, PERCHÉ AVEVAMO GIÀ VISTO CHE $A(t)$ È LA STESSA PER TUTTI GLI ATOMI.

LA FASE HA ANCORA UNA SUA IMPORTANZA PERÒ! OTTENIAMO $A(t)$ DIVERSE PER VALORI DI k DIVERSI.

RISCRIVIAMO

$$\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\frac{4\beta}{\mu} A(t) \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)$$

ANALISI DIMENSIONALE:

$$\frac{[\beta][A]}{[K]} = \frac{\text{N m}^{-1}[A]}{\text{kg}} = \frac{\text{kg m s}^{-2} \text{m}^{-1}[A]}{\text{kg}}$$

$$\Rightarrow [A] = \text{s}^{-2}$$

NOTA POTREBBE ESSERE UNA FREQUENZA AL QUADRATO.

LA SOLUZIONE DELLA EDO È

$$A(t) = A_0 e^{-i\omega t}$$

MA VEDO

$$\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\omega^2 A_0 e^{-i\omega t} = -\omega^2 A(t)$$

E NELLA EDO AVREI

$$-\omega^2 A(t) = -\frac{4\beta}{\mu} \sin^2\left(\frac{\kappa a}{2}\right) A(t)$$

TROVO

$$\omega^2 = \omega^2(\kappa) = \frac{4\beta}{\mu} \sin^2\left(\frac{\kappa a}{2}\right)$$

QUINDI SOSTANZIALMENTE HO L'EQUAZIONE DELL'OSCILLATORE ARMONICO

$$\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\omega^2(\kappa) A(t)$$

CHE È L'EQUAZIONE CHE DESCRIVE IL MOTO DI N ATOMI.
QUINDI ABBIAMO

$$A(t) = A_0 e^{-i\omega t}$$

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{\mu}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

NOTA IL FATTO CHE $\omega = \omega(k)$ È MOLTO IMPORTANTE PERCHÉ POI QUANDO ANDRÒ IN MQ MI DARÀ LA RELAZIONE DI DISPERSIONE CHE COLLEGA LA VARIABILE E ALLA VARIABILE p .

HO OO OSCILLATORI ARMONICI E IL PARAMETRO k CHE MI DA COSE DIVERSE. PERÒ SE FISSO A_0 E k IDENTIFICO 1 SOLA SOLUZIONE DEL MIO PROBLEMA CHE CHIAMO **MODO VIBRAZIONALE**.

LE DIVERSE SOLUZIONI DEL MIO PROBLEMA SI DIFFERENZIANO SOLO PER IL VALORE DI k . FISSATO IL VALORE DI k SO CON CHE FREQUENZA STA OSCILLANDO L'ATOMO.

ANALIZZIAMO MEGLIO $\omega(k)$.

PER PRIMA COSA NOTIAMO CHE VALORI DI ω k CHE DIFFERISCONO DI $2\pi/a$ DESCRIVONO LO STESSO MODO VIBRAZIONALE:

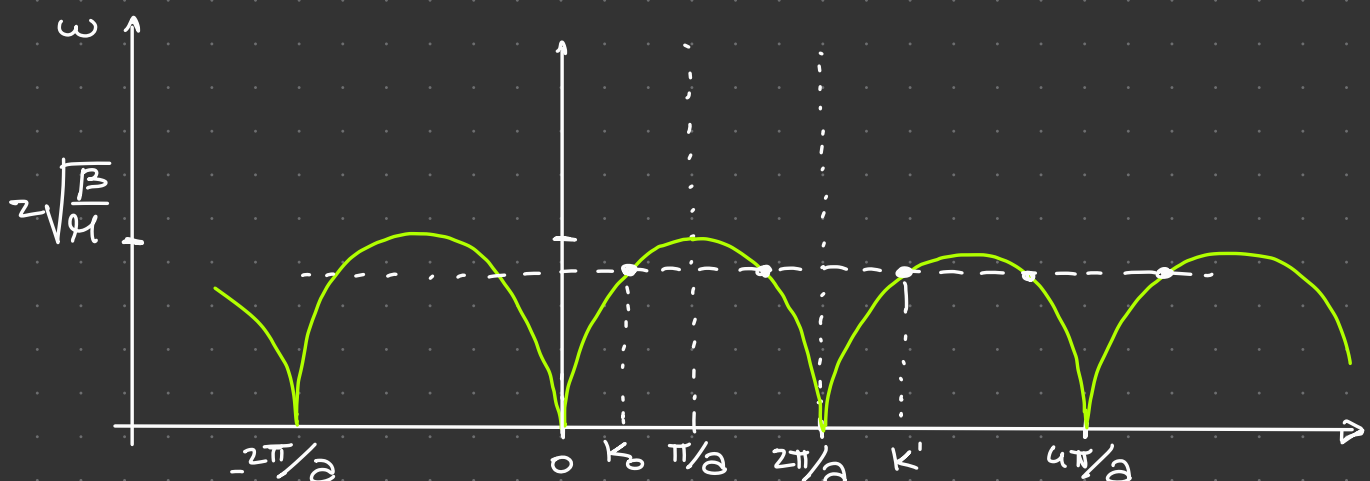
$$k' = k + \frac{2\pi}{a} \Rightarrow \begin{cases} \phi(k) = ka \\ \phi(k') = \phi' = k'a = \left(k + \frac{2\pi}{a}\right)a = ka + 2\pi \\ = \phi + 2\pi \end{cases}$$

E QUINDI

$$e^{-i\phi'} = e^{-i(\phi+2\pi)} = e^{-i\phi} e^{-i2\pi} = e^{-i\phi}$$

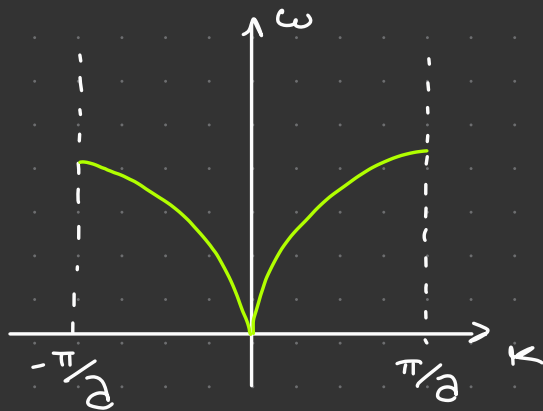
C.V.D.

POSSIAMO GRAFICARE $\omega(k)$



GUARDANDO SEMPLICEMENTE IL GRAFICO SEMBRA NON ESSERCI CORRISPONDENZA BIUNIVOCA TRA UN VALORE DI k E UNA SOLUZIONE, POICHÉ PER UN VALORE $\omega(k)$ (QUINDI UNA SOLUZIONE) HO PIÙ VALORI DI k POSSIBILI. PER QUESTI VALORI DI k SONO SPAZIATI DI UN FATTORE 2π E COME VISTO POCO SOPRA QUESTI (POTENZIALMENTE n) VALORI DI k DANNO SOLUZIONI CHE DIFFERISCONO DI UNA FASE IRRELEVANTE, QUINDI HANNO LA STESSA COSA, LO STESSO MODO VIBRAZIONALE.

QUINDI PER CARATTERIZZARE IL MIO PROBLEMA POSSO NON STUDIARE $k \in (-\infty, +\infty)$, MA POSSO CONCENTRARMICI SOLO SU UN INTERVALLO DI k COME IDENTIFICATIVI DI MODI VIBRAZIONALI SIGNIFICATIVAMENTE (FISICAMENTE) DIVERSI TRA LORO.



$\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$: 1° ZONA DI BRILLOUIN (BZ)

IN QUESTO INTERVALLO VEDIAMO LA PERIODICITÀ DI ω NELLO SPAZIO DELLE k , CHE NON È LO SPAZIO FISICO, MA GLI PROPRIETÀ DI PERIODICITÀ.

DALL'ANDAMENTO SOPRA VEDO CHE IL MIO SISTEMA FISICO PER DIVERSI VALORI DI k OSCILLA CON VALORI DIVERSI DI ω CHE POSSONO ANDARE DA 0 FINO AD UN VALORE MASSIMO

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{M}}$$

OLTRE IL QUALE (FISSATA β E M) GLI ATOMI NON POSSONO VIBRARE. TUTTE LE POSSIBILI VIBRAZIONI DEL CRISTALLO STANNO IN QUELL'INTERVALLO.

PER $k \rightarrow 0$ ABBIAMO UN MODO VIBRAZIONALE A BASSISSIMA FREQUENZA ($\rightarrow 0$) E IN CUI GLI ATOMI VIBRANO TUTTI IN FASE TRA LORO, POICHÈ LO SHIFT DI BASE

$$e^{ik\alpha} \rightarrow 1 \quad k \rightarrow 0$$

A MANO A MANO CHE MI SPOSTO DA $k=0$, LA DIFFERENZA DI FASE AUMENTA E CRESCE LA FREQUENZA.

A $k = \pm \frac{\pi}{a}$ IL SINGOLO ATOMO VIBRA ALLA MASSIMA FREQUENZA POSSIBILE E L'ATOMO SUCCESSIVO VIBRA CON UNA DIFFERENZA DI FASE

$$\phi' = ka = \pm \frac{\pi}{a} a = \pm \pi$$

OVERO SONO IN OPPOSIZIONE DI FASE. ONDE FATTE COSÌ, QUINDI CON $k = \frac{\pi}{a}$, SI HANNO ONDE STAZIONARIE.

POSSIAMO ANCHE DETERMINARE LA VELOCITÀ DI PROPAGAZIONE DEL MODO VIBRAZIONALE (VELOCITÀ DI GRUPPO).

LA CALCOLIAMO PER $k > 0$, QUINDI $k \in [0, \frac{\pi}{a}]$

$$\begin{aligned} v_g &= \frac{\partial \omega(k)}{\partial k} \\ &= \frac{\partial}{\partial k} \left\{ 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right\} \\ &= 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \frac{a}{2} \\ &= a \sqrt{\frac{\beta}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \end{aligned}$$

QUESTA È LA "PENDENZA" DELLA CURVA $\omega(k)$. SE LA CALCOLASSIMO PER $k < 0$, OSSIA CON $k \in [-\frac{\pi}{a}, 0]$ USCIREBBE UN SEGNO MENO.

NOTA CHE PER $k = \frac{\pi}{a} \Rightarrow v_g = 0 \Rightarrow$ ONDE STAZIONARIE

IN PIÙ PER $k \rightarrow 0 \Rightarrow$ ANDAMENTO $\sim$ LINEARE
E POSSIAMO VEDERE CHE LE ONDE SONORE SONO IN QUELLA ZONA.

CON $k \rightarrow 0^+$ ABBIAMO $k \ll \frac{\pi}{a} \Rightarrow \frac{ka}{2} \ll 1$ E ABBIAMO UNA RELAZIONE LINEARE

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{\mu}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \sim 2\sqrt{\frac{\beta}{\mu}} \left(\frac{ka}{2}\right) = a\sqrt{\frac{\beta}{\mu}} k$$

QUINDI

$$v_g = \frac{\partial}{\partial k} \left\{ a\sqrt{\frac{\beta}{\mu}} k \right\} = a\sqrt{\frac{\beta}{\mu}} = v_s \rightarrow \text{VELOCITÀ DEL SUONO IN UN MATERIALE}$$

GENERALMENTE ABBIAMO $a \sim \bar{A}$ E QUINDI
L'INTERVALLO Δk È

$$\left[-10^{-10} \text{ m}^{-1}, 10^{-10} \text{ m}^{-1} \right]$$

SO CHE $v_s \sim 10^2 \text{ m/s}$ LA VELOCITÀ DEL SUONO IN ARIA E IN UN SOLIDO È MOLTIPLICATA PER 10, QUINDI $v_s \sim 10^3 \text{ m/s}$

LA FREQUENZA DELLE ONDE SONORE È $\nu \sim 10^2 \text{ Hz}$

SE LE ONDE SONORE LE MODELLIZZIAMO COME ONDE PIANE POSSIAMO TROVARE LA LUNGHEZZA D'ONDA CARATTERISTICA DELLE ONDE SONORE

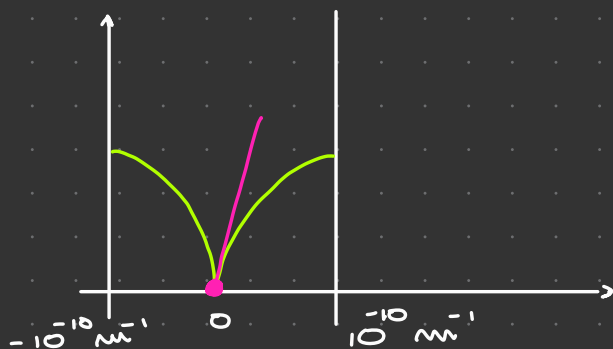
$$\nu = \frac{v}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{v}{\nu} \sim \frac{10^3 \text{ m/s}}{10^2 \text{ 1/s}} \sim 10 \text{ m}$$

È IL VALORE CARATTERISTICO DEL CORRISPONDENTE NUMERO D'ONDA È

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \sim \frac{2\pi}{10 \text{ m}} \sim 10^0 \text{ m}^{-1}$$

QUINDI LA k DELLE ONDE SONORE IN UN MATERIALE STA IN UN INTORNO

PICCOLISSIMO Δ 0



$\Rightarrow$ ONDE BASSISSIMA MA LA GRANDE POSSIBILE FREQUENZA PIÙ v_g

OSS LA VELOCITÀ DEL SUONO È LA MASSIMA VELOCITÀ DI PROPAGAZIONE CHE HANNO LE VIBRAZIONI IN UN CRISTALLO.

A QUESTO PUNTO QUINDI ABBIAMO UN MODELLO CLASSICO SODDISFACENTE, MA COME SI FA SEMPRE, DOBBIAMO QUANTIZZARE TUTTO.

SE QUANTIZZIAMO I MODI VIBRAZIONALI ASSOCIAMO AD OGNI MODO UN QUANTO DI VIBRAZIONE CHE CHIAMIAMO **FONONE**, CHE SONO PARTICELLE BOSONICHE.

NOTA L'ANALOGIA CHE POSSIAMO FARE È CON LA QUANTIZZAZIONE DELL'OSCILLATORE ARMONICO.

QUINDI QUELLO CHE SUCCEDDE È :

1 MODO VIBRAZIONALE $\leftrightarrow$ 1 VALORE DI ω $\leftrightarrow$ $\leftrightarrow$ ENERGIA CARATTERISTICA DEI FONONI CORRESPONDENTI $E_\omega = \hbar \omega$

I FONONI SONO GOVERNATI DA UNA STATISTICA $\rightarrow$ LA STATISTICA DI BOSE-EINSTEIN, CHE COME STUDIEREMO PIÙ DICE CHE IL MONDO È POPOLATO DA UN NUMERO (QUANTIZZATO) DI FONONI :

$$E_{m,\omega} = E_\omega \left(m + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(m + \frac{1}{2} \right)$$

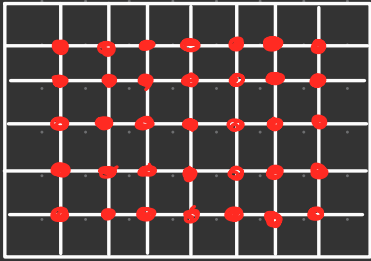
AUMENTANDO $E_{m,\omega}$ AUMENTA IL NUMERO DI FONONI.

RICORDIAMO CHE PER FISSARE UNA SOLUZIONE
DOVEVAMO DARE k E L'AMPIEZZA A_0 .

DATO $A_0 \rightarrow$ IDENTIFICA UN m = NUMERO DI FOTONI
AD UNA CERTA FREQUENZA

IDEALMENTE POSSIAMO PENSARE:

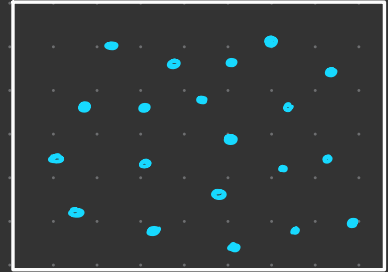
CRISTALLO



ATOMI DI
MASSA M
NEL RETICOLO



GAS DI
FONONI



INSIEME DI
FONONI (PARTICELLE
BOSONICHE)

NOTA FAI ATTENZIONE PERCHÉ LE PARTICELLE DI
MASSA M CHE IDENTIFICHIAMO NEL
CRISTALLO LEGATI DA MOLLE SONO
DIVERSE DALLE PARTICELLE BOSONICHE
(FONONI) CHE IMMAGINIAMO NEL GAS.

I FONONI (QUANTI DI ENERGIA VIBRAZIONALE)
POSSONO AVERE STESSA ENERGIA, QUINDI
FREQUENZA, E APPARTENGONO ALLO STESSO
MODO VIBRAZIONALE; OPPURE HANNO FREQUENZE
DIVERSE.

Lo SPETTRO DI FREQUENZE POSSIBILE PER
I FONONI È SEMPRE $[0, \omega_{\max}]$.

NOTA PARLIAMO DI GAS (DI FONONI) NON PER
ELEVARCI CHISSÀ DOVE, MA SOLO PER
INDICARE UN INSIEME DI PARTICELLE
VINCOLATO A STARE IN UNA SCATOLA.