

Part tre - Sistema 'd vaire particole

An costa part i comensoma con ël traté la molécola d'idrògeno e l'anliura che a ten ansema9j doi àtomo. Peui i passoma a parlé un èòch pì ant l'ancreus dlë spin, coma lë spin a càmbia le fonsion d'onda, e com as compòrto le particole identiche am base al valor ëd sò spin, comensand a consoderé doi boson e doi fermion. Da sù a ven peui ël prinsipi d'esclusion ëd Pauli. Peui i passoma a consideré ij sistema ëd vaire particole e i tratoma dla simetria dle fonsion d'onda-. Apréss i vardoma l'òtomo con vaire proton ant la nos 3 la formassion dj'orbitaj a tònich. I vardoma da davzin j'òtomo ij pì d'anteresse, l'eletronegatività e ij diferent tipo d'anliura. A sta mira i comensoma a parlé d'eletron confinà e diorbitaj molecular, pèr peui passé a consideré j'eletron ant ij sòlid, e la struttura a bande, con ël teorema ëd Bloch e ël modél ëd Kronig-Penney. I saroma ël discors con n'acennèd Mecànica Statistica Quantistica, limità a lòn ch'as arferiss a le distribussion tèrmiche ëd Maxwell-Boltzmann, ëd Bose-Einstein, na pì che tut ëd Fermi-Dirac.

Tàula dla part tre

| | |
|--|-----|
| Molécola d'idrògeno..... | 141 |
| Generalisassion a vaire particole | 141 |
| Molécola d'idrògeno | 141 |
| Operator Hamiltonian | 141 |
| Prim pass dël procediment apossimà | 142 |
| Densità ëd probabilità..... | 142 |
| Stat che a condìvidò j'eletron | 142 |
| Apossimassion variassional pèr lë stat fundamental | 144 |
| Sistema a doi stat..... | 144 |
| Spin..... | 147 |
| Operator dë spin..... | 147 |
| Fonsion d'onda con spin | 148 |
| Fonsion d'onda pèr na particola con spin | 148 |
| Prodòt intern con lë spin | 149 |
| Fonsion d'onda pèr doe particole con spin..... | 149 |
| Molécola d'idrògeno tnisend cont dlë spin..... | 149 |
| Equassion ëd Pàuli..... | 150 |
| Particole idèntiche | 151 |
| Simetria | 151 |
| Doi boson idèntich..... | 152 |
| Doi fermion idèntich..... | 152 |
| Prinsipi d'esclusion ëd Pauli..... | 153 |
| Aplicassion a j'àtomo..... | 153 |
| Estension a vaire particole..... | 155 |
| Simetria dle fonsion d'onda..... | 155 |
| Manere pèr simetrisé le fonsion d'onda..... | 156 |
| Boson idèntich | 157 |
| Fermion idèntich - Determinant dë Slater..... | 157 |
| Àtomo con vaire proton..... | 159 |
| Hamiltonian-a 'd n'àtomo con nùmer atòmich Z | 159 |
| Apossimassion dë "schermadura" | 160 |
| Orbitaj atòmich..... | 161 |
| J'element (quaidun d'anteresse)..... | 161 |
| Idrògrno (Z = 1) - Anvlup K | 162 |
| Elio (Z = 2) | 162 |
| Litio (Z = 3) - Anvlup L..... | 162 |
| Dal berilio fin-a al néon..... | 163 |
| L'anvlup M..... | 164 |

| | |
|---|-----|
| L'anvlop N - j'element ed transission | 164 |
| J'àutri element..... | 164 |
| Eletronegatività..... | 164 |
| Energia d'anliura..... | 165 |
| Tipo d'anliure chimiche..... | 165 |
| Anliura covalenta | 165 |
| Anliura covalenta polar..... | 166 |
| Anliura covalenta dativa | 166 |
| Anliura metalica | 167 |
| Anliura jònica | 167 |
| Eletron confinà | 167 |
| Problema hamiltonian a j'autovalor..... | 168 |
| Solussion con la separassion dle variàbij | 168 |
| Esame dla solussion..... | 169 |
| Pression ed degenerassion..... | 171 |
| Densità djè stat | 171 |
| Orbitaj molecolar..... | 174 |
| Orbitaj d'anliura e d'anti-anliura..... | 174 |
| Condission pèr la formassion ed OM..... | 175 |
| Strutura a bande | 176 |
| Potensial reticolar..... | 176 |
| Le bande d'energia | 177 |
| Potensial periòdich unidimensional..... | 178 |
| Teorema ed Floquet e ed Bloch | 178 |
| Periodissità dla fonsion d'onda..... | 180 |
| Modél ed Kronig-Penney..... | 181 |
| Condission al contorn..... | 181 |
| Condission ed periodissità..... | 181 |
| Solussion dël problema..... | 182 |
| Pèr $0 < \eta < 1$; ($E < V_0$)..... | 182 |
| Pèr $\eta > 1$; ($E > V_0$) | 182 |
| Solussion gràfica | 183 |
| Èl "pento ed Dirac" | 183 |
| Relassion ed dispersion fra E e k | 184 |
| Livél ed Fermi - Energia ed Fermi | 185 |
| Mecanica Statistica Quantistica | 187 |
| Echilibri statistich | 187 |
| Probabilità ed na distribussion | 187 |
| Nùmer djè stat ed base..... | 187 |
| Partìcole distinguibij..... | 188 |
| Boson idèntich..... | 188 |
| Fermion idèntich | 188 |
| Distribussion tèrmiche fonsion dl'energia | 188 |
| Distribussion ed Maxwell-Boltzmann..... | 188 |
| Degenerassion dlè stat i-ésim..... | 189 |
| Arserca dël màssim..... | 189 |
| Parameter fisich socià a α e β | 190 |
| Distribussion ed Fermi-Dirac..... | 191 |
| Molteplissità dla distribussion..... | 191 |
| Distribussion pì probàbil..... | 192 |
| Distribussion ed Bose-Einstein..... | 193 |
| Èl "gas ed foton" | 194 |

Tàula dle figure dla part tre

| | |
|---|-----|
| Figura 1 - Fonsion d'onda pèr la molécola d'idrògeno..... | 143 |
| Figura 2 - Anòiore sigma e pi..... | 166 |
| Figura 3 - Anliura dativa ant la molécola SO ₂ | 167 |
| Figura 4 - Reticol cristalin dël clorur ëd sòdio..... | 167 |
| Figura 5 - Spassi dij vetor nùmer d'omda..... | 170 |
| Figura 6 - Surfassa 'd Fernu e Livél ëd Fermi..... | 171 |
| Figura 7 - Densità djë stat pèr ël gas d'eletron..... | 172 |
| Figura 8 - Stat posspbij ant na làmina sutila..... | 173 |
| Figura 9 - Densità djë stat an làmina sutila..... | 173 |
| Figura 10 -..... | 174 |
| Figura 11 - Orbitaj molecular..... | 175 |
| Figura 12 - OM nen possibil pèr la tersa condission..... | 176 |
| Figura 13 - Potensiai vist da j'eletron..... | 177 |
| Figura 14 - Formassion dle bande ant ël sòdio..... | 177 |
| Figura 15 - Potensial periòdich ëd Kronig - Penney..... | 181 |
| Figura 16 - Origin dle bande d'emergia..... | 184 |
| Figura 17 - Relassion ëd dispersion E(k)..... | 185 |
| Figura 18 - Fonsion ëd Fermi..... | 192 |

página venida

Molécola d'idrògeno

I l'oma vist prima èd problema che a interessàvo fin-a a tre particole, ma nòstre supossion a j'ero sempe che an interessèssa sempe mach na fonsion d'onda relativa a na particola sola. Adèss i sercoma la fonsion d'onda pèr un sistema èd pì che na particola.

Generalisassion a vaire particole

La fonsion d'onda che a descriv un sistema èd doe particole, disoma 1 e 2, a sarà dël tipo $\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, t)$, fonsion dle ses variàbij spassiai, tre pèr ognidun-a dle particole. La probabilità èd trovè le doe particole a l'istèss temp ant un cubet $d^3 r_1$ la prima e ant èl cubet $d^3 r_2$ la sconda, a l'é sempe dàita da :

$$|\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, t)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

Costa probabilità a venta ch'a sia normalisà, e donca i l'avroma che

$$\langle \psi | \psi \rangle = \iint |\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, t)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 = 1$$

arcordand che as trata èd n'integral estèis a le ses variàbij spassiaj. Com i l'oma vist an Mecànica Analitica, nòstr sistema a l'é an efèt arpresentà da un pont ant nē spassi a ses dimension.

A l'é ciàir che, dovend consideré la combinassion èd tute le posission possìbij èd tute le particole interessà, as fà ampresa a rivè a nùmer èd variàbij che a peulo nen esse gestie con ij sòlit càlcoj. Già mach n'àtomo èd Carbònio, con 12 eletron a ciama 36 variàbij, senza ten-e cont djē spin e tut èl rest. Se peui i consideroma na molécola opura un cristal, pèr cit ch'a sia, as peul sùbit capì che a venta ségoe n'àutra strà.

Molécola d'idrògeno

La molécola d'idrògeno a l'é fàita da doi àtomo, donca da doi proton che a dividido ij doi eletron. I vèddroma che la situassion èd minima energia a l'é giusta cola che a dividid j'eletron anvece che essie n'eletron pèr ogni proton. Cost a l'é 'l prinsipi dl'anliura covalenta.

Operator Hamiltonian

I scrivoma l'operator Hamiltonian dël sistema, echivalent a l'energia total, ant l'ipòtesi semplificativa dij doi proton an posission fissa, coma cola ch'i l'oma fàit a propòsit dlē jon idrògeno (aprossomassiom èd Born-Oppenheimer). I l'oma che j'energie cinétiche e j'energie potensiaj an giuegh as adission-o :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1S}} + \frac{1}{r_{1D}} + \frac{1}{r_{2S}} + \frac{1}{r_{2D}} - \frac{1}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \right)$$

andova i l'avroma che

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad ; \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

rispèt a un dàit sistema d'arferiment cartesian qualonque, e ncora che $r_1 = (x_1, y_1, z_1)$ a l'é la posission dël prim eletron e $r_2 = (x_2, y_2, z_2)$ a l'é la posission dlē scond eletron, e peui r_{1S} e r_{1D} a son le distanse dl'eletron 1 dal proton dē sinistra e dal proton èd drita, mentre r_{2S} e r_{2D} a son le distanse dl'eletron 2 da j'istèss proton, e peui ancora $|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ a l'é la distansa fra ij doi eletron. I l'oma donca le doe energie cinétiche, j'energie potensiaj d'ogni eletron rispèt ai doi proton, e l'energia potensial d'arbut fra ij doi eletron.

Prim pass dël procediment apossimà

I comensoma a consideré un cas andova ògni proton a l'ha un sò eletron, pì ò manch com i l'avio fàit prima a propòsit dël jon. A venta che ij doi proton a sio distant lòn ch'a basta. An coste condission i podoma consideré la fonsion d'onda Ψ_S për l'eletron 1 antorna al proton dè snistra e la fonsion d'onda Ψ_D për l'eletron 2 antorna al proton èd drita, për lè stat fundamental. I partoma donca da le doe fonsion :

$$\Psi_S(\bar{r}) \equiv \Psi_{100}(\bar{r} - \bar{r}_{Sp}) \quad ; \quad \Psi_D(\bar{r}) \equiv \Psi_{100}(\bar{r} - \bar{r}_{Dp})$$

andova Ψ_{100} a l'é la fonsion d'onda dl'idrogeno ant lè stat fundamental.

La fonsion d'onda che a descriv la situassion dij doi eletron ognidun antorna a sò proton a l'é dàita giusta dal prodòt dle doe fonsion d'onda si dzora:

$$\Psi(\bar{r}_1, r_2) = \Psi_S(\bar{r}_1) \cdot \Psi_D(\bar{r}_2)$$

e an efèt, se i vardoma cola ch'a l'é la probabilità P che ël prim eletron a sia an r_1 e lè scond an r_2 , se le doe probabilità a son andipendente coma an sto cas, i vëddoma che a l'é 'l prodòt dle doe probabilità pijà coma separà, e donca $P = |\Psi_S(\bar{r}_1)|^2 d^3\bar{r}_1 \cdot |\Psi_D(\bar{r}_2)|^2 d^3\bar{r}_2$. Sòn a supon che la posission ed n'eletron a sia nen anfluensà da la posission èd l'àutr eletron.

Densità èd probabilità

I podoma pì nen indicé la densità 'd probabilità con la nivola èd tonalità 'd gris, dal moment che as trata èd na fonsion èd ses variàbij, e i savoma nen arpresenté an manera gràfica na particola ant lè spassi a ses dimension, ma i podoma scrive la probabilità èd trové, ant lè spassi ordinari a tre dimension, un-a qualonque dle doe particole. I ciamoma $n(\bar{r})$ sta "**pseudo densità 'd probabilità**", e i scrivoma che sta probabilità a l'é dàita da la probabilità èd trové n'eletron pì la probabilità èd trové l'àutr eletron coma event andipendent. I l'oma

$$n(\bar{r}) = \int |\Psi(\bar{r}, \bar{r}_2)|^2 d^3r_2 + \int |\Psi(\bar{r}, \bar{r}_1)|^2 d^3r_1$$

che a l'é la densità 'd probabilità 'd trové, ant l'unità 'd volum, un dj'eletron e che a corrispond a cola che as treuva për doi àtomo separà butà davzin. J'anviron d^3r_1 e d^3r_2 a son infinitésim, e la probabilità èd trov* ij doi eletron ant listéss pòst a l'é zero.

Stat che a condivido j'eletron

I dovroma la notassion $\Psi_S\Psi_D$ për indicé lè stat andova l'eletron 1 a l'é antorna al proton dè snistra e l'eletron 2 a l'é antorna al proton èd drita. Lè stat andova l'eletron 1 a l'é antorna al proton èd drita e l'eletron 2 antorna a col dè snistra i lo ciamoma $\Psi_D\Psi_S$, donca con la convension che la prima fonsion a l'é cola dl'eletron 1. Da na mira fisica a cambia gnente, dal moment che ij doi eletron a son idèntich.

Se i pensoma dè scrive tute le possibij combinassion djè stat dl'eletron 1 con jè stat dl'eletron 2, i dovrìo 'dcò consideré jè stat $\Psi_S\Psi_S$ e $\Psi_D\Psi_D$, andova tuti doi j'eletron a son antorna a l'istéss proton. Però i soma ancamin ch'i sercoma lè stat èd minima energia, e donca i podoma trascuré jè stat $\Psi_S\Psi_S$ e $\Psi_D\Psi_D$ a rason dl'arbut fra eletron che a fà chërse l'energia e a esclud che sti stat a peusso esse interessà a la minima energia.

Jè stat andova j'eletron a son nen atribui a un particular proton a peulo esse dèscrivù coma combinassion linear djè stat $\Psi_S\Psi_D$ e $\Psi_D\Psi_S$ (apossimassion LCAO):

$$\Psi = a\Psi_S\Psi_D + b\Psi_D\Psi_S$$

Sta fonsion a venta ch'a sia normalisà. e donca a venta ch'a sia:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \iint |\Psi(r_1, r_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 = 1$$

arcordand che Ψ a l'é na fonsion ëd ses variàbij.

I l'oma peui ancora che Ψ_S e Ψ_D a son normalisà e reaj, se i pijoma 'dcò a e b coma reaj, i podoma scrive, coma për ël jon molecular

$$a^2 + b^2 + 2ab \langle \Psi_S | \Psi_D \rangle^2 = 1$$

La densità 'd probabilità $n(r)$ ëd costa combinassion linear, ant ël sens ch'i l'oma dit prima e a cont fàit, a l'é dàita da:

$$n(\vec{r}) = \Psi_S^2 + \Psi_D^2 + 2ab \langle \Psi_S | \Psi_D \rangle \left[2\Psi_S \Psi_D - \langle \Psi_S | \Psi_D \rangle (\Psi_S^2 + \Psi_D^2) \right]$$

Com i l'oma già vist për lë jon idrògeno, ëdcò ambelessì la situassion la pì interessanta a l'é cola "simétrica" con $a = b$, andova la fonsion d'onda a dventa:

$$\Psi(r_1, r_2) = a [\Psi_S(r_1) \Psi_D(r_2) + \Psi_D(r_1) \Psi_S(r_2)]$$

andova j'eletron a l'han na bon-a probabilità ëd trovésse fra ij doi proton, e a-i é nen un pian meridian fra ij proton andova la probabilità a sia zero.

Ëdcò an sto cas i podoma avèj na situassion "anti-simétrica" con $a = -b$, andova la fonsion d'onda a dventa, anvece :

$$\Psi(r_1, r_2) = a [\Psi_S(r_1) \Psi_D(r_2) - \Psi_D(r_1) \Psi_S(r_2)]$$

andova j'eletron a l'han na pòca probabilità ëd trovésse fra ij doi proton, e a-i é un pian meridian fra ij proton andova la probabilità a l'é zero.

I podoma arpresenté coste fonsion d'onda con la convension, ch'i l'oma fàit prima, ëd pensé a un dij doi eletron, e i disegnomo ël profil dla fonsion arlongh la reta che a coléga ij doi proton. As oten lòn ch'i arportoma an figura 1.

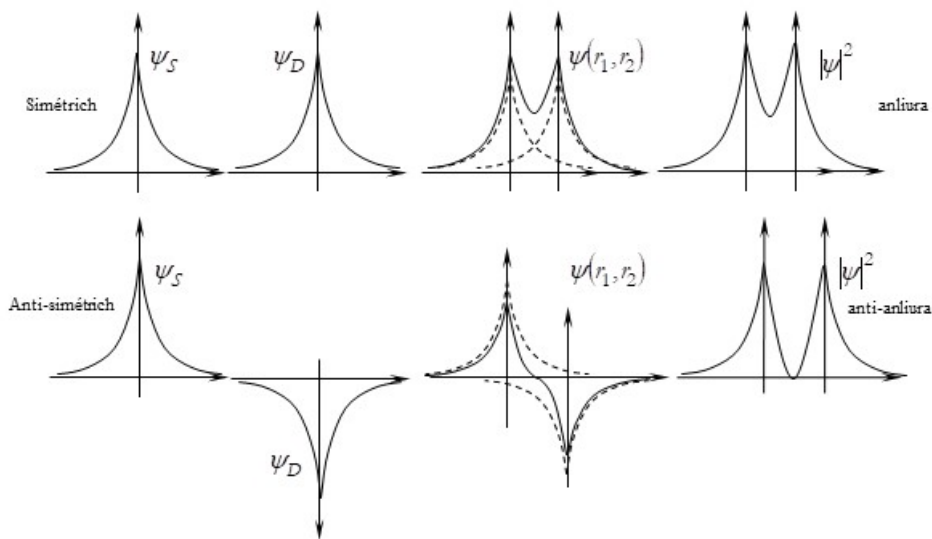


Figura 1 - Fonsion d'onda për la molécola d'idrògeno

Ant ël cas simétrich as forma n'anliura pitòst fòrta, mentre ant ël cas ant-simétrich a-i é na fòrsa d'arbut. Su sòn i tornroma 'ncora arpijand ël discors dlë spin.

Aprossimassion variassional pèr lè stat fundamental

I aplicoma l'istéss procediment ch'i l'oma dovrà pèr èl jon molecular d'idrògeno. I sercoma donca lè stat con èl valor spetà d'energia èl pì bass. Èl valor spetà pèr l'energia a peul esse trovà com i l'oma vist ant la sconda part con èl prodòt intern $\langle \psi | H | \psi \rangle$ arcordand che adéss i soma an ses dimension.

I stoma nen a fé tuti ij passagi pèr trovè l'espression dèl valor spetà pèr E , che a l'é n'espression bastansa complicà, che a peul esse integrà e minimisà con èd método numérich (pì ò manch coma pèr èl jon) ma i arportoma mach l'arzultà che a dà un minim pèr la situassion $a = b$, con n'energia d'anliura èd $3,2 \text{ eV}$ a na distansa fra proton èd $0,87 \text{ \AA}$.

An realità da na mira sperimental a peul misuré che l'enerègia d'anliura a l'é pì àuta, e a val $4,74 \text{ eV}$ con ij proton che a son a $0,74 \text{ \AA}$ fra 'd lor.

Sistema a doi stat

I l'oma vist che ij doi proton dèl jon molecular d'idrògeno a son anlià da n'eletron condividù, mentre la molécola d'idrògeno a l'é tnùta anlià da na cobia èd eletron. -An natura l'anliura con la cobia d'eletron che a l'é dita anliura covalenta, a l'é motobin spantià, mentre a l'é ràira l'anliura con n'eletron sol.

An sti doi modéj i l'oma considerà doi stat èd partensa Ψ_1 e Ψ_2 . Con èl jon as tratava djè stat andova l'eletron a l'era antorna a un ò antorna a l'àutr dij doi proton, e pèr la molécola èl prim èstat a l'era col dl'eletron 1 antorna al proton dè sinistra e l'eletron 2 antorna a l'àutr proton, mentre lè scond èstat a l'éra col con j'eletron scambià. Parèj a son èdcò tuti ij cas andova un ò tuti doi ij proton a son sostitù da jon positiv.

Èdcò le fòrse nuclear, che a son bin fòrte, a ven-o dèscrivùe e giustificà travers la condivision èd diferente partìcole, coma ij meson- π .

An tuti costi cas a-i son doi stat èd partensa Ψ_1 e Ψ_2 , e le carateristiche dèl sistema a ven-o da nè stat Ψ combinassion linear dij doi, vis-a-di lè stat $\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2$.

Second le régole 'd base dla mecànica quantìstica i l'oma che $|a|^2$ a l'é la probabilità che èl sistema a sia ant lè stat Ψ_1 e che $|b|^2$ a l'é la probabilità che èl sistema a sia ant lè stat Ψ_2 . Peui i l'oma che la probabilità che èl sistema a sia ant un dij doi èstat a venta che a sia 1, e donca i l'oma 'dcò che $|a|^2 + |b|^2 = 1$.

Pèr che sòn a sia vèra a venta che ij doi stat a sio ortonormaj. As peul fé an manera che sta condission a sia verificà, ma s'i i introma nen ant la costion, dal moment che an sostensa a càmbia gnente.

La costion, anvece, a l'é èd trovè che combinassion dè stat a l'ha la pì bassa energia. Second lòn ch'i l'oma vist èl valor spetà d'energia a sarà dàit da:

$$\langle E \rangle = \langle a\Psi_1 + b\Psi_2 | H | a\Psi_1 + b\Psi_2 \rangle$$

e as peul espande sto prodòt coma s'i sota:

$$\langle E \rangle = a^*aH_{11} + a^*bH_{12} + b^*aH_{21} + b^*bH_{22}$$

andova i l'oma butà $H_{11} = \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle$; $H_{12} = \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle$; $H_{21} = \langle \Psi_2 | H | \Psi_1 \rangle$; $H_{22} = \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle$, e dal moment che l'operator H a l'é hermitian, i l'oma che H_{11} e H_{22} a son reaj, e i podoma sempe rangé jè stat an manera che $H_{11} \leq H_{22}$. Ij termo H_{12} e H_{21} a son an general compléss, ma as peul moltipliché un-a dle doe fonsion pèr na costant tala che tuti doi ij termo a arzulto istéss, reaj e negativ.

Is arcordoma che $a^*a = |a|^2$ e che $b^*b = |b|^2$. An coste condission l'energia spetà a peul esse dividù a an doe part, dont la prima a l'é l'energia média dàita da $|a|^2 H_{11} + |b|^2 H_{22}$ che as ved esse l'energia média fra cole dij doi stat, e se coste a son istésse coma pèr l'idrògeno, a echival a l'energia d'un dij doi stat, dal moment che $|a|^2 + |b|^2 = 1$.

La sconda part a peul esse scrivù coma : $(a^*b + b a^*)H_{12}$. Sto termo, che a l'é negativ e a ven ciamà "termo dè scambi", a pòrta sempe l'energia spetà $\langle E \rangle$ pi bassa dèl pi bass termo H_{11} dij doi stat èd partensa. As peul vèdde che l'efèt dèl termo dè scambi a l'é pi fòrt cand jè stat ψ_1 e ψ_2 a son echivalent e a l'han l'istèssa energia. An sto cas i l'oma che lè stat fundamental (stat èd tèra com a diso j'inglèis) as oten pèr $a = b = \sqrt{\frac{1}{2}}$. An sto cas l'energia pi bassa E_F (livé fundamental) a l'é èd H_{12} sota l'energia $H_{11} = H_{22}$.

Se anvece a arzulta che l'energia an ψ_1 a sia motobin pi bassa dl'energia an ψ_2 , antlora a càpita che èl termo $|a|$ a l'é beleche 1, mentre 'l termo $|b|$ a l'é beleche 0. An sto cas èl termo dè scambi a dventa motobin cit. Sòn a càpita pr'esempi ant el jon LiH^+ , che a l'é stàbil, ma mach pèr 0,14 eV. St'anliura a ven dèscrivù méj pensand a le jon èd Litio che a polariza l'àtomo d'idrògeno e a lo ten anlià pèr na fòrsa d'atrassion elétrica.

Ant la molécola LiH , anvece, dovria torna essie n'anliura a doi eletron condividù, le doe fonsion d'onda ψ_1 e ψ_2 a son torna quàsi istèsse e 'l termo dè scambi a dovria torna esse eficent. An realità su sta molécola stàbil i l'oma che in doi eletron a son motobin spostà da na part, e l'anliura a arzulta motobin jònica, a la mira che nòstr modél a arpresenta pi nen vàire bin cost'anliura.

página venida

Spin

I l'oma già acenà al problema dlë spin, e ambelessi i lo vardoma pì ant ij particolar. I l'oma vist che as trata d'un moment angular che a l'é pròpi dla partìcola midema, e ògni partìcola a l'ha un sò moment angular dë spin. I podoma anmaginé che, pèr n'eletron, a sia dovù a na rotassion antorna a un sò ass, ma costa a l'é giusta anmaginassion, giusta pèrchè le dimension de sto paràmeter a son cole d'un moment angular.

A venta consideré lë spin coma na proprietà dla partìcola, propi coma a son soa caria elétrica opura soa massa. A-i é nen un corispondent clàssich dlë spin, e as peul nen procede com i l'oma fàit prima, andova i partìo da l'espression clàssica fonsion ëd posission e moment e i sostituìo j'operator a le grandèsse.

Operator dë spin

I l'ona vist prima per un genérich moment angular quantisà, e an particolar pèr ël moment angular orbital, che i podoma definì n'operator ëd moment angular, che pèr ël moment angular orbital i ciamoma L , dont a son d'interésse l'operator L^2 e la component L_z , dont j'autovalor as arcavo da j'espression

$$L^2 \Psi_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{l,m} \quad ; \quad L_z \Psi_{l,m} = \hbar m \Psi_{l,m}$$

I l'oma dit che costa procedura a l'é general, e as dimostra che a l'é aplicàbil ëdcò al moment angular dë spin. As peul donca definì n'operator dë spin \hat{S} dont a anteresso an particolar l'operator \hat{S}^2 e l'operator \hat{S}_z , component arlongh l'ass z dël moment dë spin total.

Pèr l'operator \hat{S}^2 ciamoma s ël nùmer quàntich che a corispond a l ant ël moment angular orbital, e i notoma che pèr lë spin s a peul esse antrégh ò semi-antrégh ma a peul mach avèj um sol valor carateristich pèr ògni tipo ëd partìcola. Se peui i ciamoma 'ncora m ël nùmer quàntich relativ a l'operator \hat{S}_z , i disoma che a val sempe la relassion $-s \leq m \leq +s$, andova m a peul cambié mach a sàut ëd n'unità.

I giontoma che le partìcole che a l'han spin semi-antrégh a son dite "**fermion**", mentre cole con spin antrégh a son dite "**boson**".

Pèr j'eletron, che a son fermion, i l'oma che $s = \frac{1}{2}$ e donca $m = \pm \frac{1}{2}$. Se i ciamoma $|\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ la fonsion d'onda relativa a j'autostat dlë spin, i podoma scrive:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar^2 s(s+1) \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \hat{S}_z \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar m \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \frac{1}{2} \hbar \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

Donca la component z dël moment angular dë spin a l'ha mach doi autostat possibij, dont un a l'é col "**an sù**", con moment angular (autovalor) $\frac{1}{2} \hbar$, e l'àutr a l'é col "**an giù**", con moment angular (autovalor) $-\frac{1}{2} \hbar$. I l'oma 'dcò le component arlongh j'ass x e y che a son arpresentà da j'operator \hat{S}_x e \hat{S}_y . Edcò ambelessi a valo régoles 'd comutassion dël tipo 'd cole relative al moment angular orbital, vis-a-dì :

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i \hbar \hat{S}_z \quad ; \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i \hbar \hat{S}_x \quad ; \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i \hbar \hat{S}_y$$

I l'oma peui ëdcò che $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$, an manera corispondenta a l'òn ch'i l'avìo pèr ël moment angular orbital-

Fonsion d'onda con spin

Si daprs i consideroma còsa a produv la presensa dlè spin an sle fonsion d'onda. I vèddroma 'dcò che lòn ch'i l'oma vist prima a propòsit d'autovalor e autofonsion a continua a valèj se a-i son nen camp magnétich aplicà da fòra.

Fonsion d'onda për na particola con spin

I l'oma vist che, se as considera nen lè spin, la fonsion d'onda a sarà dël tipo $\Psi(\vec{r}, t)$. Se as considera 'dcò lè spin, an pràtica as gionta na variàbil a cole che a dèscrivo jè stat possibij dla particola. La fonsion d'onda completa a sarà donca $\Psi(\vec{r}, S_{\vec{\zeta}}, t)$.

Donca i l'avroma che 'l valor dl'espression $|\Psi(\vec{r}, S_{\vec{\zeta}}, t)|^2 d^3\vec{r}$ a darà la probabilità ëd trové la particola ant ël volumet $d^3\vec{r}$, con moment angular dè spin $S_{\vec{\zeta}}$ ant la diression $\vec{\zeta}$. A l'é ciàir che as trata ëd doi tipo diferent ëd variàbij: mentre le variàbij ëd possission a peulo pijé qualonque valor, ël valor dlè spin, për ël cas ëd eletron, proton, neutron, a peul mach pijé ij valor $+\frac{1}{2}\hbar$ e $-\frac{1}{2}\hbar$ e gnente d'àutr. As peul nen pensé a un vér ass për $S_{\vec{\zeta}}$, e a venta trové d'àutre manere d'arpresentassion. Na manera pì eficenta d'arpresentassion a l'é, pr'esempi, cola ëd consideré la fonsion dividù a doe part, Ψ_+ e Ψ_- , che a dipendo mach da la possission:

$$\Psi_+(\vec{r}; t) \equiv \Psi_+\left(\vec{r}, \frac{1}{2}\hbar; t\right) \quad \text{e} \quad \Psi_-(\vec{r}; t) \equiv \Psi_-\left(\vec{r}, -\frac{1}{2}\hbar; t\right)$$

A soa vira ste doe part a peulo esse considerà coma component d'un vetor bidimensional che a dipend mach da la possission:

$$\Psi(\vec{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}, t) \\ \Psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

e sto vetor a peul esse scrivù coma na grandèssa moltiplicà për un vetor unitari

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = \Psi_r(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{r}, t) \\ \chi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

andova 'l vetor (χ_1, χ_2) a l'é ciamà "spinor" për indiché che soe component a càmbio nen ant le rotassion dël sistema ëd coordinà.

Contut che an coste nòte i dovroma mach la fonsion scalar, dle vire a conven scrivla ant na forma echivalenta a cola vettoriàl:

$$\Psi(\vec{r}, S_{\vec{\zeta}}; t) = \Psi_+(\vec{r}, t) \chi_+(S_{\vec{\zeta}}) + \Psi_-(\vec{r}, t) \chi_-(S_{\vec{\zeta}})$$

andova la fonsion χ_+ a val 1 cand lè spin a l'é $\frac{1}{2}\hbar$, mentre χ_- a val 0 an sto cas. Cand anvece lè spin a val $-\frac{1}{2}\hbar$ antlora la fonsion χ_+ a val 0 mentre χ_- a val 1. St'espression a peul ëdcò esse scrivù a coma:

$$\Psi(\vec{r}, S_{\vec{\zeta}}; t) = \Psi_+(\vec{r}, t) \uparrow + \Psi_-(\vec{r}, t) \downarrow$$

Prodòt intern con lè spin

Për fé sto prodòt i podoma nen integré arlongh l'ass dle spin, che a l'ha mach doi pont, e donca a venta trové n'àutra manera ëd fé. La còsa la pì natural a l'é cola d'adissioné su sti doi pont. Donca ël prodòt ëd doe fonsion d'onda $\Psi_1(\vec{r}, S_{z_1}, t)$ e $\Psi_2(\vec{r}, S_{z_2}, t)$ a l'é antlora:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \sum_{S_{z_1} = \pm \frac{1}{2} \hbar} \int_{\vec{r}} \Psi_1^*(\vec{r}, S_{z_1}, t) \Psi_2(\vec{r}, S_{z_2}, t) d^3\vec{r}$$

opura, an manera estèisa:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_{\vec{r}} \Psi_1^*\left(\vec{r}, \frac{1}{2} \hbar, t\right) \Psi_2\left(\vec{r}, \frac{1}{2} \hbar, t\right) d^3\vec{r} + \int_{\vec{r}} \Psi_1^*\left(\vec{r}, -\frac{1}{2} \hbar, t\right) \Psi_2\left(\vec{r}, -\frac{1}{2} \hbar, t\right) d^3\vec{r}$$

Se le fonsion d'onda a son scrivùe coma vetor ant la base dij vetor dè spin $\uparrow = \chi_+$ e $\downarrow = \chi_-$, sò prodòt intern as separa an doi prodòt intern, un spassial e l'àutr dè spin. Senza arport'oj passagi

$$\langle \Psi_{1+} \uparrow | \Psi_{2+} \uparrow \rangle = \langle \Psi_{1+} | \Psi_{2+} \rangle \langle \uparrow | \uparrow \rangle$$

Fonsion d'onda për doe partìcole con spin

I l'oma già vist la fonsion d'onda për la molécola d'idrògrno, senza ten-e cont dlè spin. Se i pijoma an considerassion ëdcò lè spin, la fonsion d'onda a pija la forma (considerand tuti ij cas possìbij);

$$\Psi(\vec{r}_1, S_{z_1}, \vec{r}_2, S_{z_2}; t)$$

e donca ël valor $|\Psi(\vec{r}_1, S_{z_1}, \vec{r}_2, S_{z_2}; t)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$ a dà la probabilità ëd trové a l'istèss temp la partìcola 1 ant ël volimet $d^3\vec{r}_1$ e la partìcola 2 ant ël volimet $d^3\vec{r}_2$. , la prima con moment angolar dè spin S_{z_1} arlongh l'ass z_1 , e la sconda con moment angolar dè spin S_{z_2} arlongh l'ass z_2 .

Is limitoma a consideré lè spin 1/2 coma pèt j'eletron, ant ògni pont (combinassion ëd posission dij doi eletron) a-i saràn, an teorìa, quatr èstat possìbij për lè spin, che i podoma arpresenté, an manera bin intuitiva coma

$$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$$

andova la prima flécia as arferiss a la prima partìcola e la sconda flécia as arferiss a la sconda partìcola.

A sta mira la fonsion d'onda a peul esse scrovù a an termo ëd fonsion mach spassiaj e fonsion mach dè spin, an costa manera ;

$$\Psi_{++}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \uparrow\uparrow + \Psi_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \uparrow\downarrow + \Psi_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \downarrow\uparrow + \Psi_{--}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \downarrow\downarrow$$

Molécola d'idrògeno tnisend cont dlè spin

I l'oma già vist la fonsion d'onda ëd costa molécola ant lè stat fundamental) senza ten-e cont dlè spin. Ambelessì i vardoma còs a càmbia se i consideroma 'dcò lè spin. I l'oma vist che la fonsion d'onda

$$\Psi(r_1, r_2) = a [\psi_S(r_1) \psi_D(r_2) + \psi_D(r_1) \psi_S(r_2)]$$

andova $\psi_S(r_1)$ a l'é la fonsion d'onda, a le stat fundamental, dl'àtomo dè snistra, mentre $\psi_D(r_2)$ a l'é la fonsion d'onda, a le stat fundamental, dl'àtomo ëd drita. La cosrant a a l'é giusta na costant ëd normalisassion. Costa fonsion a l'é stàita trovà senza consideré l'esistensa dlè spin. An pràtica i l'oma che, për consideré tuti ij cas possìbij idovoma adissioné quat vire costa fonsion d'onda, ognidun-a dle quat moltiplicà për un-a dle quat

configurasson poss'bij djè spin. Se donca i consideroma lè spin e i aplicoma lòn ch'i l'oma vist sù dzora, n'expression general èd cosra equasson a dovrìa esse dèl tipo

$$\Psi_{++}(r_1, r_2; t) \uparrow \uparrow + \Psi_{+-}(r_1, r_2; t) \uparrow \downarrow + \Psi_{-+}(r_1, r_2; t) \downarrow \uparrow + \Psi_{--}(r_1, r_2; t) \downarrow \downarrow$$

qualonque a sia lè stat, fundamental ò nen. A l'é ciàir che ant lè stat fundamental che a ten-a cont dlè spin, le quatr fonsion spassiaj $\Psi_{\pm\pm}$ a venta che a sio proporsionaj a la solussion spassial con l'energia la pì bassa fra cole trovà prima, cand i l'avio nen considerà lè spin. Sòn a pòrta a conclude che lè stat fundamental dla molécola d'idrògeno contand lè spin, a dovrìa esse dèl tipo :

$$a[\psi_S(r_1)\psi_D(r_2) + \psi_D(r_1)\psi_S(r_2)](c_{++} \uparrow \uparrow + c_{+-} \uparrow \downarrow + c_{-+} \downarrow \uparrow + c_{--} \downarrow \downarrow)$$

andova $a, c_{++}, c_{+-}, c_{-+}, c_{--}$ a son an general, èd costant, che i vèddroma peui.

Equasson èd Pàuli

I partoma dal moment angular ed na particola èd massa m_0 che a vira an s'un sercc. Sto moment a l'é $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m_0 \vec{v}$ e se sta particola a l'é n'eletron che a vira an soa òrbita (sì i suponoma ed podèj parlè d'òrbita), èl temp d'un gir a dura $2\pi r/v$, e dal moment che as trata èd na cària elétrica $-e$, an sl'òrbita a circolerà na corent $I = -\frac{ev}{2\pi r}$, che a soa vira a produv un moment magnétich èd dipòlo che a val $\vec{\mu}_d = I \vec{a}$ andova \vec{a} a l'è la surffassa dla spira ansercià da l'eletron, con diression èd soa normal. Pèr l'eletron i l'oma:

$$|\mu_d| = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2}$$

e an termo vetoriaj i podoma donca scrive:

$$\vec{\mu}_d = -\frac{e \vec{r} \times \vec{v}}{2} = -\frac{e \vec{L}}{2m_0}$$

Se st'eletron as treuva ant un camp magnétich d'indussion \mathbf{B} , i l'avroma n'energia d'interasson èd: $E_u = -\vec{\mu}_d \cdot \vec{B}$, e se i suponoma che $\vec{B} = \hat{x} B_x$ a la fin i podoma scrive che

$$E_u = \frac{e}{2m_0} B_x L_x = \frac{e}{2m_0} B_x m \hbar$$

andova m a l'é un nùmer quàntich. Tnisend cont che 'l magneton èd Böhr a val $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0}$, i scrivoma

$$E_u = m \mu_B B_x$$

Se 'l camp estern a l'é bastansa débol e a contribuiss mach pèr na cita variasson dl'energia, e tnisend cont che l'Hamiltonian-a a arpresenta l'energia total, i podoma giusta gionté sta variasson d'energia, che a arzulta

$$\hat{H}_v = \frac{e B_x}{2m_0} \hat{L}_x$$

I l'oma vist prima che, senza camp magnétich, e con nùmer quantich l , pèr èl nùmer quàntich m a-i son $2l+1$ valor. Con èl camp magnétich sti valor as èsdobio an due série èd $2l+1$ valor (efèt Zeeman).

Costa equassion a peul esse scrivùda coma $\hat{H}_v = \frac{e}{2m_0} \hat{L} \cdot \vec{B}$. Se as gionta ël moment angular dè spin \mathcal{S} , st'equassion a dventa:

$$\hat{H}_v = \frac{e}{2m_0} (\hat{L} + g\hat{S}) \cdot \vec{B}$$

andova g a l'é ciamà ël fator giromagnétich, che da na mira sperimentala a l'é determinà con un valor ≈ 2 .

Se as ësvilupa l'hamiltonian-a con la gionta ch'i l'oma vist, ant l'ipòtesi ëd camp magnétich débol e potensial magnétich scalar ugual a zero, senza sté a fé passaggi e càlcoj, as oten l'hamiltonian-a ëd Pauli, e da sù l'equassion ëd Pauli, che a peul esse scrivùda coma:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) \right] \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

andova la fonsion d'onda a l'é arpresentà coma vetor a doe component second ij doi valor possibij dè spin. As peul sùbit védde che l'equassion as arduv a l'equassion dè Schrödinger se a-i é nen càmp magnétich butà da fòra. Për sòn, për trovè l'equassion d'Schrödinger i l'oma nen considerò lè spin.

Particole idèntiche

An Mecànica clàssica i podoma, almanch an teorìa, ségoe ogni partìcola second soa trajetòria, e dèstingoe l'un-a da l'àutra an base a la strà che a l'han pèrcorù e donca ogni partècola a manten soa identità contut che a peussa esse ansema a d'àutre particole idèntiche a chila, e donca senza d'àutre carateristiche distintive. An MQ i l'oma vust che a-i é pì nen ël concèt midem ëd trajetòria, a rason dèl prinsipi d'indeterminassion ëd Heisemberg, e donca i l'oma pì nen costa possibilità ëd dèscriscion, gnanca da na mira mach teòrica

An Mecànica clàssica, ant un sistéma ëd particole idèntiche i podoma pensé dè scambié doe particole fra 'd lor e i otnoma un sistema diferent, contut chr a sia echivalent a col ëd partensa. An MQ se ant un sistema a ven-o scambià doe particole idèntiche, a-i é nen manera, con tute le misure che a sevo, ëd dèstingoe fra ël sistema ëd prima a col ëd dòp lè scambi, antlora as trata nen ëd doi sistema istèss ma dl'istèss sistema. Pr'esempi, lè stat ëd doe particole idèntiche a l'é dèscrivù da la fonsion d'onda:

$$\psi(q_1, q_2)$$

andova i l'oma dovrà le coordinà generalisà, che a indico ognidun-a nen mach la posission ant le tre dimension, ma ëdcò la component dlè spin.

Simetria

Se i scambioma le particole fra 'd lor lè stat a càmbia nen, e i arcordoma che lòn che a l'ha significà fisich a l'é ël quadrà dla fonsion d'onda, e donca a ventrà ch'i l'àbio

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2 \quad \text{vis-a-dì} \quad \psi(q_1, q_2) = \gamma \psi(q_2, q_1)$$

andova $\gamma = e^{i\alpha}$, con la fase α a l'é nen arbitrària, pèrché, an general, a venta che n'àutr ëscambi dle variàbij a arpòrta a la situassion ëd partensa, e donca a venta che:

$$e^{2i\alpha} = 1 \quad \text{vis-a-dì} \quad e^{i\alpha} = \pm 1$$

Sòn a veul dì che doe partècole idèntiche a l'han fonsion d'onda **simétrica** ò **anti-simétrica** për lè scambi dle particole. An general a l'é un postulà dla MQ che jè stat possibij d'un sistema ed particole idèntiche a

venta ch'a sio simétrich ò anti-simétrich. Ant la MQ nen relativistica, da na mira giusta sperimental as nòta che le particole con lè **spin antrégh**, che a son ciamà **boson**, a l'han fonsion d'omda simétriche e donca a deuvro èl segn $+$ ant l'espression sì dzora, mentre le particole con lè **spin semi-antrégh**, che a son ciamà **fermion**, a l'han fonsion d'omda anti-simétriche e donca a deuvro èl segn $-$ smt l'espression sì dzora. Ant la MQ relativistica (fòra da nòstr but) lè spin e lòn ch'a na deriva a ven an manera natural con la teoria-

I podoma 'dcò consideré che pèr doe parttìcole identiche che, an general, a son dèscrivùe da le fonsion d'omda $\psi_a(q_1)$ e $\psi_b(q_2)$, la fonsion d'onda dèl sistema $\Psi(q_1, q_2)$ a peul esse scrivùa coma :

$$\Psi(q_1, q_2) = c_{12} \psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + c_{21} \psi_a(q_2) \psi_b(q_1)$$

andova $\psi_a(q_1)$ e $\psi_b(q_2)$ a son le fonsion d'onda dle doe parttìcole relative a le posission q_1 e q_2 . I l'oma 'dcò vist sì dzora che a val la relassion $\Psi(q_1, q_2) = \gamma \Psi(q_2, q_1)$, andova i l'oma che $\gamma = e^{i\alpha}$. Se adéss i sostituima l'espression sì dzora am costa relassion i otnoma:

$$c_{12} \psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + c_{21} \psi_a(q_2) \psi_b(q_1) = \gamma [c_{12} \psi_a(q_2) \psi_b(q_1) + c_{21} \psi_a(q_1) \psi_b(q_2)]$$

donca i l'oma che a venta ch'a sia: $c_{12} = \gamma c_{21}$; $c_{21} = \gamma c_{12}$ e da sì che : $c_{12} = \gamma c_{21} = \gamma^2 c_{12}$ còsa che a l'é possibil mach se $\gamma^2 = 1$ e donca se $\gamma = \pm 1$; $c_{12} = \pm c_{21}$ e parèj:

$$\Psi(q_1, q_2) = c_{12} [\psi_a(q_1) \psi_b(q_2) \pm \psi_a(q_2) \psi_b(q_1)]$$

Èl segn $+$ opura $-$ a dipend da la parttìcola. Èl $+$ as arferiss ai boson (spin antrégh) e $-$ as arferiss ai fermion (spin semi-antrégh). Èl fàit che na parttìcola a sia un fermion opura un boson a l'é giusta un fàit sperimental. La costant c_{12} a l'é cola che a serv pèr normalisé la fonsion.

Doi boson identich

Ant èl cas èd doi boson identich, pòch cobia am ,amera cje a sio trascuràbij le assion d'un an 's l'àutr, la fonsion d'onda dèl sistema a sarà dèl tipo:

$$\Psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + \psi_a(q_2) \psi_b(q_1)] & \text{per } a \neq b \\ \psi_a(q_1) \psi_a(q_2) & \text{per } a = b \end{cases}$$

I notoma che cand $q_1 \cong q_2$ (al limit, cand $q_1 = q_2$) la fonsion d'onda as anula nen, ma ansi, a l'é dobia rispét al cas clàssich, e i notoma 'dcò che la fonsion a contìnuua a esiste se jè stat a son istéss pèr le doe parttìcole, donca com $a = b$. Ij boson donca a tiro a avzinésse e a ocupé l'istéss èstat èd minima energia.

Doi fermion identich

Ant èl cas èd doi fermion identich, coma pr'esempi doi eletron, la fonsion d'onda a sarà dèl tipo:

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(q_1) \psi_b(q_2) - \psi_a(q_2) \psi_b(q_1)]$$

e da costa espression i podoma sùbit arcavé che la fonsion d'onda a và a zero tant ant èl cas che $q_1 = q_2$, coma ant èl cas che $a = b$. La fonsion d'onda che a và a zero a dis che a-i son gnun-e probabilità che le doe parttìcole a peusso esse ant l'istéss pòst, e che le doe parttìcole a peusso esse ant l'istéss èstat quàntich.

I vardoma d'esse un pòch pì precis enunsiand èl prinsipi sì sota:

Prinsipi d'esclusion ëd Pauli

I l'oma vist che për ij fermion, dont le fonsion d'onda a son pòch cbià com a sario an prima approssimassion doi eletron antorna a na nos, la fonsion d'onda a l'é dàita da:

$$\Psi_{dp}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \Psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]$$

se i consideroma lë spinnen coma na coordinò dla posission, na coma a variàbil dlë stat. I l'oma donca che ij vetor indicà con \vec{r}_1 e \vec{r}_2 a son la posission dle particole an tre dimension rispée a un nòstr aeferiment., mentre a , b a son jë stat dle particole, caraterisà dai quat nùme quàntich ch'i l'oma vist : numer quàntich prinsipal n , numer quàntich del moment angular l , numer quàntich magnétich m , nùme quàntich dë spin s .

Se an costa equassion i consideroma $a = b$, e donca i pensoma a l'istéss estat për ij doi eletron, i notoma che la fonsion d'onda a spariss, e donca ij doi eletron a peulo nen esse ant l'istéss estat. Èdcò se $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ la fonsion d'onda a spariss.

Për ij fermiom identich ant j'ipòtesi ed cobiament ch'i l'oma vist (pr'esempi për j'eletron antorna a na nos d'àtomo) a val ël **prinsipi d'esclusion ëd Pauli** che a dis che *doi fermion a peulo nen ocupé l'istéss pòst ant lë spassi e a peulo nen avèj tuti e quatr ij nùme quàntich ustéss.*

Aplicassion a j'àtomo

I podoma vardé com a fonsion-a sto prinsipi considerand coma j'eletron a òcupo jë stat quàntich antorna ait ij tre àtomo pì cit (idrògeno, elio, litio).

Ant l'àtomo d'idrògenoa-i é mach n'eletron, che ant lë stat fundamental a treuva soa minniima emergia ant l'orbital ciamà $1s$, e ij quat nùme quàntich a son

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = +1/2.$$

Ant l'àtomo d'èio a-i son doi eletron, e tuti doi a stan an 's l'orbital $1s$, ma con spin diferent. Për un dj'eletron ij nùme quàntich a son sempe

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = +1/2, \text{ mentre për l'àutr a càmbia ël nùme dë spin e i l'oma}$$

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = -1/2.$$

Ant ël cas dl'àtomo ëd litio a-i é un ters eletron da sistemé. ma con $n = 1$ i l'oma che l e s a peulo mach esse zero, e donca un meuv livél con la minniima emergia possìbil a l'é

$$n = 2, l = 0, m = 0, s = +1/2, \text{ che as gionta ai doi livéj ëd prima.}$$

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = +1/2,$$

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = -1/2.$$

Pi an general i arcordoma che i l'oma vist a sò temp che për ij nùme quàntich a val la régola

$$n > l \geq |m|$$

e peu i l'oma vist cje për ògni trien-a ëd costi nùme a-i son da consideré, coma part dlë stat dla particola, ij doi valor possìbij dlë spin (për j'eletron).

Man man che le càrie positive dla nos a chërso, ij relativ eletron che man man as gionto, a van a ocupé stat d'energia pì àuta. Sì sota i arportoma na prima part ëd costa sucession, arcordand che, për adéss, costa a l'é na semplificassion che a ten nen cont ëd vaire còse che i vëddroma peu.

| | n | l | m | s |
|------------------------------|-----|-----|-----|------|
| <i>prim eletron</i> | 1 | 0 | 0 | +1/2 |
| <i>scond eletron</i> | 1 | 0 | 0 | -1/2 |
| <i>ters eletron</i> | 2 | 0 | 0 | +1/2 |
| <i>quart eletrin</i> | 2 | 0 | 0 | -1/2 |
| <i>eletron ch'a fa sinch</i> | 2 | 1 | -1 | +1/2 |
| <i>eletron ch'a fa sés</i> | 2 | 1 | -1 | -1/2 |
| <i>eletron ch'a fa set</i> | 2 | 1 | 0 | +1/2 |
| <i>eletron ch'a fa eut</i> | 2 | 1 | 0 | -1/2 |
| <i>eletron ch'a fa neuw</i> | 2 | 1 | +1 | +1/2 |
| <i>eletron ch'a fa dés</i> | 2 | 1 | +1 | -1/2 |

e via fòrt parèj.

Estension a vaire particole

I l'oma già parlà ëd particole identiche e i l'oma 'dcò vist le proprietà 'd base ëd boson e fermion, giusta però considerand na cobia ëd coste particole. I foma adéss un pass anans e i consideroma un grup ëd N particole identiche, arcordand che la fonsion d'onda che a peul dèscribe jè stat ëd N particole identiche a dovrà esse simétrica (se as trata ëd boson) ò anti-simétrica (se as trata ëd fermion) për lè scanbi ëd doe particole, parèj com i l'avio vist për la cobia ëd particole.

Macassia, ambelessì i arpijoma ël diiscors an manera un pòch pì sistemàtica. An efèt costi a son argoment motobin anterssant për la fisica dij cristaj, che a comprend tuta la tratassion dl'eletrònica ant ij cristaj semiconductor dont lè studi a ven preparà da coste nòte.

Simetria dle fonsion d'onda

A l'é un fàit sperimental e consegoensa dël fàit che a-i é nen manera ëd distingoe hra 'd lor doe particole identiche, che la fonsion d'onda Ψ d'un sistema ëd N boson identich a cambia nen se as ëscambio fra 'd lor doi boson, Se i e j a son doi boson identicj i l'oma che :

e i l'oma anvece che la fonsion d'onda Ψ d'un sistema ëd N fermion identich a cambia segn, se as ëscambio fra 'd lor doi fermion, Se i e j a son doi fermion identicj i l'oma che :

Donca i l'oma che, un sistema ëd boson identich a l'ha na fonsion d'onda simétrica, e un sistema ëd fermion identich a l'ha na fonsion d'onda anti-simétrica. Sòn a arduv motobin lòn che a peul esse la fonsion d'onda. I podoma vèdde coma as produv st'ardussion dij termo dla fonsion d'obda rispèt a la scrittura ëd "ogni possibilità", considerand coma esempi la molécola d'idrògeno, I podoma parte da la fonsion d'onda

$$a[\Psi_S(r_1)\Psi_D(r_2) + \Psi_D(r_1)\Psi_S(r_2)](c_{++} \uparrow\uparrow + c_{+-} \uparrow\downarrow + c_{-+} \downarrow\uparrow + c_{--} \downarrow\downarrow)$$

che i podona ëdcò scrive coma

$$a[\Psi_{++}(r_1, r_2)c_{++} \uparrow\uparrow + \Psi_{+-}(r_1, r_2)c_{+-} \uparrow\downarrow + \Psi_{-+}(r_1, r_2)c_{-+} \downarrow\uparrow + \Psi_{--}(r_1, r_2)c_{--} \downarrow\downarrow]$$

Se adéss i scambioma fra 'd lor le doe particole, l'eletron 1 con sò spin a va al pòst dl'eletron 2 con sò spin, e al contrari, e l'equassion a dventa

$$a[\Psi_{++}(r_2, r_1)c_{++} \uparrow\uparrow + \Psi_{+-}(r_2, r_1)c_{+-} \downarrow\uparrow + \Psi_{-+}(r_2, r_1)c_{-+} \uparrow\downarrow + \Psi_{--}(r_2, r_1)c_{--} \downarrow\downarrow]$$

ma as peul sùbit vèdde che, për qualonque stat dlè spin a val

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_S(r_1)\Psi_D(r_2) + \Psi_D(r_1)\Psi_S(r_2) = \Psi_S(r_2)\Psi_D(r_1) + \Psi_D(r_2)\Psi_S(r_1) = \Psi(r_2, r_1)$$

e donca la diferensa fra jè stat prima e dòp lè scanbi dle particole a l'é dàita da lè spin. Për fé an manera che la diferensa a sia mach un cambi ëd segn, a-i son nen d'altre manere che avèj :

Con coste posiceion la fonsion d'onda prima dle scanbi as arduv a $ac[\Psi(r_1, r_2) \uparrow\downarrow - \Psi(r_1, r_2) \downarrow\uparrow]$ e dòp lè scanbi a

$$ac[\Psi(r_1, r_2) \downarrow\uparrow - \Psi(r_1, r_2) \uparrow\downarrow] = -ac[\Psi(r_1, r_2) \uparrow\downarrow - \Psi(r_1, r_2) \downarrow\uparrow]$$

A la fin la fonsion d'onda (normalisà) dla molécola d'idrògeno a peul esse scrivù coma

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_S(r_1)\psi_D(r_2) + \psi_D(r_1)\psi_S(r_2)][\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow]$$

Manere për simetrisé le fonsion d'onda

I dovroma sempe l'aprossimassiom d'arpresenté la fonsion d'onda d'un sistema ëd partìcole travers jè stat dle partìcole separà, Pr'esempi si dzore i l'oma scrivù la fonsion d'onda dla molécola d'idrògeno, che a la fin, svilupand ël prodòt i, a arzulta:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_S(r_1)\uparrow\psi_D(r_2)\downarrow - \psi_S(r_1)\downarrow\psi_D(r_2)\uparrow + \psi_D(r_1)\uparrow\psi_S(r_2)\downarrow - \psi_D(r_1)\downarrow\psi_S(r_2)\uparrow]$$

espression che a combin-a quat stat relativ a na partìcola sola, che a son:

- I) - $\phi_1(\vec{r}, S_{\vec{x}}) = \psi_S(\vec{r})\uparrow$ eletron con spin an sù" antorma al proton dè sinistra
- II) - $\phi_2(\vec{r}, S_{\vec{x}}) = \psi_S(\vec{r})\downarrow$ eletron con spin an giù" antorma al proton dè sinistra
- III) - $\phi_3(\vec{r}, S_{\vec{x}}) = \psi_D(\vec{r})\uparrow$ eletron con spin an sù" antorma al proton ëd drita
- IV) - $\phi_4(\vec{r}, S_{\vec{x}}) = \psi_D(\vec{r})\downarrow$ eletron con spin an giù" antorma al proton ëd drita

Coma prima ëdcò ambelessì is ocupoma giusta dlè stat fundamental.

I passoma adéss a consideré ël cas ëd Z partìcole dont ël sistema a l'é dèscrivù da N stat (ant ël cas ch'i l'oma vist si dzora i l'avio doe partìcole dèscrivèe da quat èstat). La fonsion d'onda la pi general, an sto cas, a pija la forma:

$$\Psi = \sum_{n_1=1}^N \sum_{n_2=1}^N \cdots \sum_{n_Z=1}^N a_{n_1 \dots n_Z} \phi_{n_1}(\vec{r}_1, S_{\vec{x}1}) \phi_{n_2}(\vec{r}_2, S_{\vec{x}2}) \cdots \phi_{n_Z}(\vec{r}_Z, S_{\vec{x}Z})$$

andova ij coeficent $a_{n_1 \dots n_Z}$ a son coj che a servo për ten-e cont dij vincoj fisich, la normalisassion, la simetria. Scrita tuta estèisa parèj l'espression a combin-a tuti jè stat possibij dla partìcola 1 con tuti jè stat possibij dla partìcola 2, e coste combinassion con tuti jè sta possibij dla partìcola 3, e via fòrt parèj.

Për scrive na fonsion d'onda parèj, che a corispondria a tute le combimassion possibij djè stat considerà, a venta trové ij N^Z coeficent che a comparisso ant l'espression. Se però as trara ëd partìcole identiche, antlora le còse a càmbio, e ij coeficent da trové a dvento motobim ëd manch.

I comensoma a arpijé l'esempi ëd doe partìcole e quatr èstat, Donca i l'oma $N = 4$ e $Z = 2$. Sòn a pòrta, an total, a $N^Z = 4^2 = 16$ terno dla somatòria che an darìa la fonsion d'onda Ψ indicà si dzora. A conven consideré sti 16 terno grupà an 10 grup coma si sota:

- I) - $a_{11} \phi_1(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_1(\vec{r}_2, S_{z2})$
- II) - $a_{22} \phi_2(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_2(\vec{r}_2, S_{z2})$
- III) - $a_{33} \phi_3(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_3(\vec{r}_2, S_{z2})$
- IV) - $a_{44} \phi_4(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_4(\vec{r}_2, S_{z2})$
- V) - $a_{12} \phi_1(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_2(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{21} \phi_2(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_1(\vec{r}_2, S_{z2})$
- VI) - $a_{13} \phi_1(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_3(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{31} \phi_3(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_1(\vec{r}_2, S_{z2})$
- VII) - $a_{14} \phi_1(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_4(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{41} \phi_4(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_1(\vec{r}_2, S_{z2})$
- VIII) - $a_{23} \phi_2(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_3(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{32} \phi_3(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_2(\vec{r}_2, S_{z2})$
- IX) - $a_{24} \phi_2(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_4(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{42} \phi_4(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_2(\vec{r}_2, S_{z2})$
- X) - $a_{34} \phi_3(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_4(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{43} \phi_4(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_3(\vec{r}_2, S_{z2})$

Ant ogni grup a-i é la stessa cobia dè stat, ma ant l'órdin contrari (ant ij prim quatr as trata dl'istèss èstat e donca a-i é na cobia sola). Diferent grup a l'han cobie diferente.

Se le particole, anvece che 2 a fusso Z , ògni termo ant un grup a doverria Z stat, sempe j'istéss pèr ij termo dèl grup. ma ant un diferent órdin. Coma prima, se ant un termo lè stat a l'é sempe l'istéss, antlora èl grup a l'é fàit da col sermo sol. D'áutra part, se un termo a l'é fàit da tuti Z lè stat diferent, antlora a sta ant un grup fàit da $Z!$ termo, dal moment che $Z!$ a son le pèrmutassion possibij.

Boson identich

Se le particole anteressò a son boson identich, a venta che la fonsion d'onda a resta nen cambià se doe particole as èscambio fra 'd lor. Se i continuoma a pijé coma esempi la situassion èd doe particole che a son dèscrivùe da quatr èstat, an manera èd dovré 'ncora la tabela sì dzora, ma suponend che as trata èd boson.

I podoma pensé dè scambié fra 'd lor la particola (\vec{r}_1, S_{z1}) con la particola (\vec{r}_2, S_{z2}) , e al contrari. As peul vèdde sàbit che sto cambi a càmbua gnente smt ij prim quat grup. Ant èl quint grup, anvece, lè scambi a fa dventé èl prim termo istéss a le scond, mentre èl coeficent a_{12} a resta l'istéss, mentre lè scond termo a dventa istéss al prim, ma a manten sò coeficent a_{21} . An coste condission, pèr nen che la fonsion d'onda a càmbua, a venta che i l'àbio $a_{12} = a_{21}$.

Na còsa dl'istéss tipo a càpita pèr ij grup da col ch'a fà ses a col ch'a fà des. An costa maneraij coeficent da trové pèr avèj na fonsion simtrica a son mach 10 anvece che 16. An pràtica a vent che $a_{ij} = a_{ji}$.

An pràtica, pèr la sinetria, a venta che a sio uguaj fra 'd lor ij coeficent che a deuvro j'istéss indes, contut che a sio ant un diferent órdin,

I suponoma adéss d'avèj N boson, che a peulo trovésse an r stat diferent. Ant ògni stat i a-i saran N_i boson. con $i = 1, \dots, r$ e com $N = N_1 + N_2 + \dots + N_r$.

Tutr lr pèrmutassion possibuj dle N particole a son, com i savoma, $N!$, ma i savoma 'dcò che $N_1!$ èd coste a son diferente fra 'd lor mach pèr pèrmutassion èd boson che a son ant l'istéss èstat 1, $N_2!$ èd coste a son diferente fra 'd lor mach pèr pèrmutassion èd boson che a son ant l'istéss èstat 2, e via fòrt. Costi grup èd pèrmutassion a conto ognidun coma na sola pèrmutassion.

Le pèrmutassion significative a son cole che a son diferente pèr scambi dj'indes dle particole che a stam an stat diferent, e coste a som, an total:

$$M = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_r!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r N_i!}$$

Ognidun-a dle M pèrmutassion possibij e significative a l'avrà N element con le carateristica ch'i l'oma vist sì dzora, e la fonsion d'onda compless'va a sarà dèl tipo

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_M \psi_{p_1}(q_1) \psi_{p_2}(q_2) \dots \psi_{p_i}(q_j) \dots \psi_{p_r}(q_N)$$

fonsion che a l'é d'autut simétrica, A venta nen confondse con le notassion dovrà: la somatòria a l'é estèisa a le M pèrmutassion dle particole che a òcupo N pòst distribuì frs r stat, an manera che a-i sion nen doe pèrmutassion diferente mach pèr la posission (ant la pèrmutassion) èd doe ò pì particole con l'istéss èstat.

An costa hanera as oten na fonsion che a l'é simétrica al complèt pèr scambi èd particole, e 'dcò normalisà com a venta ch'a sia na fonsion d'onda.

Fermion identich - Determinant dè Slater

I l'oma vist an prinsipi dèl capitol che èl cas èd la fonsion d'onda che a comprend "tute le poss'bij combinassion", che a peul andé bin pèr particole distinguìbij, as arduv motobin ant èl cas èd boson identich, a rason dla necessàrua simetrisassion dla fonsion d'onda. St'ardussion a l'é 'ncor pì gròssa ant èl cas èd fermion identich a rason dla anti-simetrisassion necessaria.

I arpijoma èl cas èd doe partìcole, che però adéss i consideroma fermion, pròpi coma ij doi eletron dla molécola d'idrògeno. I consideroma torna la tabela èd 16 termo dividù an 10 grup.

Scambié la partìcola 1 con la partìcola 2, ant ij prim quat grup (da I a IV) a lassa ij gruo istéss a lor midem, ma l'ùnich nùmer ugual a sò negativ a l'é zero, e donca a venta che a sia $a_{11} = a_{22} = a_{33} = a_{44} = 0$

An pì i l'oma che ant j'àutri grup (da V a X), a venta che ij coeficent a venta che a sio opòst pèr oten-e èl cambi dèl segn. Vis-a-dì che $a_{ij} = -a_{ji}$ con $i \neq j$.

Pijoma adéss la còsa da na mira un pòch diferenta. I consideroma N fermion che a formo un sistema, ant l'ipòtesi semplificativa èd prima, che a l'é l'aprossimassion ed Hartree. An costa aprossimassion i l'oma vist che as supon che la fonsion d'onda dèl sistema a sia dàita dal prodòt dle fonsion d'onda dj'eletron separà, senza ten-e cont dl'assion fra eletron, Contut sòn peròogni eletron dèl sistema a l'ha un sò stat relativ a posission e spin, ò se as preferiss relativ a orbital e spin, e doi eletron dèl sistema a peulo nen ochpé l'istéss èstat. Sòn,an particular as àplica a j'eletron antorna a na nos ant un àtomo.

Se però as considera giusta èl prodòt dle fonsion d'onda dj'eletron coma fonsion d'onda dèl sistema, costa a l'é nen anti-simétrica, e i l'oma vist che a serv na combinassion linear diferenta dle vaire fonsion d'onda dk'eletron. A la fin a venta oten-e na fonsion anti-sinétrica e normalisò.

Se i l'oma N fermion (eletron) che a òcupo N stat (orbital + spin, dàit daj quat nùmer quàntich) i podoma scrive na matris $N \times N$ dont l'element genérich a l'é:

$$\psi_{ij} = \psi_i(j) \quad \text{con } i = 1, \dots, N \quad \text{indes dl'è stat (n, l, m, s)} \quad ; \quad j = 1, \dots, N \quad \text{indes dle partìcole.}$$

Se i a l'é l'indes dle righe e j col dle colòne, i l'avroma che ògni riga a corrispond a ne stat, e ògni colòna a corrispond a na partìcola. I cnsideroma, antlora, èl determinant èd costa matriss, che, con soe proprietà, a l'é d'anteresse particular, A l'é dit **determinant dè Slater**.

$$\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_j) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_j) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_i(q_1) & \psi_i(q_2) & \cdots & \psi_i(q_j) & \cdots & \psi_i(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_j) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

Scambié fra 'd lor doi eletron a veul dì scambié fra 'd lor doe colòne dèl determinant. e sòn a veul dì cambieje èl segn, ma sòn a l'é lòn ch'a ciama l'anti-sometria pèr le fonsion d'onda dij sistema èd fermion. An pì i l'oma che se doe colòne a son istéss, èl determinant a val zero, e an sto cas doe colòne istéss a voreria dì che doe partìcole a sarìo ant l'istéss èstat, e donca a-i sarìa nen la fonsion d'onda.

An efèt la fonsion d'onda d'un sistema èd N fermion identich a peil esse scrivùta coma :

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_j) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_j) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_i(q_1) & \psi_i(q_2) & \cdots & \psi_i(q_j) & \cdots & \psi_i(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_j) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

andova $1/\sqrt{N!}$ a l'ç èl fator èd normalisassion, suponend èdcò che lè fonsion dje stat a sio normalisà. A l'é ciàir che ambelessi èl determinant a l'é nen un nùmer da trovè, ma lòn ch'antressa a l'é sò svilup. I foma n'esempi con j'eletron antorna a l'àtomo èd litio.

Ant èl cas dèl litio, i l'oma un susrena fàit da tre eletron negativ che a son antorna a na nos che a l'ha tre càrie positive. Ant l'aprossimassion ch'i l'oma dovrà fin-a adéss, la fonsion d'onda dèl sistema a l'é dàita dal prodòt dle fonsion d'onda dij tre eletron consideràcoma indipendent, e a venta che a sia anti-simétrica al complèt pèr lè scambi tra doi eletron qualonque.

Ant lè stat fundamentali i l'oma vist prima che ij tre eletron, mersi al prinsipi d'esclusion èd Pauli, a vam a ocupé jè stat caraterisà da

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = +1/2, \text{ che a l'é dit } \mathbf{1s} \uparrow$$

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = -1/2 \cup \emptyset, \text{ che a l'é dit } \mathbf{1s} \downarrow$$

$$n = 2, l = 0, m = 0, s = +1/2, \text{ che a l'é dit } \mathbf{2s} \uparrow$$

Second la convension èd prima i podoma scrive la fonsion d'onda dèl sistema, fonsion dle tre posission dj'eletron e dlè spin, coma:

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, q_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(r_1) \uparrow_1 & 1s(r_2) \uparrow_2 & 1s(r_3) \uparrow_3 \\ 1s(r_1) \downarrow_1 & 1s(r_2) \downarrow_2 & 1s(r_3) \downarrow_3 \\ 2s(r_1) \uparrow_1 & 2s(r_2) \uparrow_2 & 2s(r_3) \uparrow_3 \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ 1s(r_1) \uparrow_1 1s(r_2) \downarrow_2 2s(r_3) \uparrow_3 + 1s(r_2) \uparrow_2 1s(r_3) \downarrow_3 2s(r_1) \uparrow_1 + 1s(r_3) \uparrow_3 1s(r_1) \downarrow_1 2s(r_2) \uparrow_2 - \\ &- 2s(r_1) \uparrow_1 1s(r_2) \downarrow_2 1s(r_3) \uparrow_3 - 2s(r_2) \uparrow_2 1s(r_3) \downarrow_3 1s(r_1) \uparrow_1 - 2s(r_3) \uparrow_3 1s(r_1) \downarrow_1 1s(r_2) \uparrow_2 \} \end{aligned}$$

Àtomo con vaire proton

I vardoma un pòch pì da davzin ij problema che as treuvo ant lè studi djì àtomo pì grev (da l'èlio an sù). Un problema che i l'oma nen pijà an considerassion prima a l'é l'assion èd repulsion che a-i é fra ij diferent eletron, che a peul cambié motobin la situassion.

Un calcul analitich precis a saria tròp complicà se ne ampossibil, e donca a venta andé su quàich aprossimassion, e ambelessi i vardoma n'aprossimassion pitòst grossera, checontut che a daga arzultà numèrich pitòst lontan dal giust, a dà macassia interessànte informassion an sla struttura dj'àtomo-

I savoma che j'àtomo dij diferent element as dèstingou fra 'd lor pèr èl nùmer èd proton dla nos, e donca pèr èl nùmer d'eletron antorna a la nos.

Hamiltonian-a 'd n'àtomo con nùmer atòmich Z

I podoma scrive l'Hamiltonian-a èd n'àtomo con nùmer atòmich Z , sempe ant l'ipòtesi èd na nos con na massa motobin pì gròssa èd cola dj'eletron, an manera èd podèj consideré, con i l'avio dià fàit a propòsit dla nos dl'idrògeno, la nos fërma ant l'orìgin èd nòstr sistema d'arferiment.

L'hamiltonian-a a arzulta:

$$H = \sum_{j=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r_j} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \right]$$

andova èl prim termo 'ndrinta a la parèntesi quadra as arferiss a l'ènergia cinética dl'eletron j , lè scònd termo a l'é l'ènergia potencial d'atrassion an sl'eletron j dovua a la cària Ze dla nos, èl ters termo a l'é l'ènerg'a socià a

l'arbut dj'auutri eletron an s'eletron j . Cost'ultima energia as suppon dividua an part istesse fra ij doi eletron anreressà, e sòn a dà rason dël fator $1/2$ che a-i é ant l'espression. Èl problema a j'autovalor dl'operator Hamiltonian a pija donca la forma:

$$H\psi(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}, \dots, \vec{r}_Z, S_{zZ}) = E\psi(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}, \dots, \vec{r}_Z, S_{zZ})$$

Aprossimassion dè "schermadura"

I l'oma già acenà al fàit che l'equassion s'è dzora a peul nen esse arzolva an manera precisa perchè ij termo d'arbut fra eletron a la rendo tròp complicà.

I l'oma già dit che l'aprossimassion ch'i foma a l'é pitost grossera, e a l'é cola ëd consideré che ëer ògni eletron, l'efèt ëd j'auutri $Z - 1$ eletrom a sia col dè schermé $Z - 1$ proton dla nos, an manera che l'eletron modèrn a "senta" mach l'atrassion d'un proton.

Con n'aprossimassion parèj, ògni eletron a ineragiss nen con j'auutri, e ògni eleytron as compòrta coma col ëd n'òtomo d'idrògeno. A l'é donca ciàir che le fonsion d'onda che a son solussion për ògni eletron a saran cole për l'àtomo d'idrògeno ch'i l'oma vist a sò temp. Ab costa aprossimassion l'hamiltonian-a a dventa:

$$H = \sum_{j=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right)$$

A sta mira as peul arzolve ël problema dj'autovalor dl'hamiltonian-a con la separassion dle variàbij, suponend che la fonsion d'onda a sia

$$\psi = \phi_1(\vec{r}_1, S_{z1}) \phi_2(\vec{r}_2, S_{z2}) \dots \phi_Z(\vec{r}_Z, S_{zZZ})$$

con j'è sta $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_Z$ che a son ancor da determiné. Se i sostituima costa fonsion d'onda ant l'equassion $H\psi = E\psi$, i podoma separé ël problema ant un problema për ògni eletron. As treuva che ògnidun-a dle fonsion $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_Z$ a sodisfa l'ostéss problema coma col dl'àtomo d'idrògeno, e che donca për tuti j'eletron a-i son j'istesse solussion. Rispèt a cole ch'oi l'oma giò vist a sò temp, adéss i tnima cont ëdcò dl'è spin.

An psrticular i disoma che për ël prin eletron le solussion për $\phi_1(\vec{r}_1, S_{z1})$ a saran :

$$\psi_{100}(\vec{r}_1)\uparrow, \psi_{100}(\vec{r}_1)\downarrow, \psi_{200}(\vec{r}_1)\uparrow, \psi_{200}(\vec{r}_1)\downarrow, \dots$$

e për j'auutri eletron a-i saran solussion ëd liistéss tipo. La solussion gençrica për l'eletron i a peul esse indicà con $\psi_{n_i l_i m_i}(\vec{r}_i)\uparrow\downarrow$ amdova n_i, l_i, m_i ij tre nùmer quàntich, mentre ël simbol $\uparrow\downarrow$ a indica n'è spin che a peul esse ò an sù ò an giù. J'auiofonsion për l'àtomo complèt a son antlora d'èl tipo:

$$\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\uparrow\downarrow \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)\uparrow\downarrow \dots \psi_{n_Z l_Z m_Z}(\vec{r}_Z)\uparrow\downarrow$$

Qualonque sernua possibil dij nùmer quàntich e dla diression dl'è spin për ògni eletrob, a dà na diferenta autofonsion për l'òtomo complèt.

A venta macassia ten-e cont che i l'oma da fé con fermion identich e che donca la fonsion d'onda a venta che a sia anti-simétrica e che a ven-a respetò ël prinsipi d'esclusion ëd Pauli.

Si sota i comensoma a consideré l'è stat fundamental dj'element dovrand l'aprossimassion ch'i l'oma vist s'è dzora, che, contut che a sia n'aprossimassion motobin grossera, macassia a peul dé d'anror, assion anteressamte anteressamtean sla natura e an s'èl comportament dij diferent element.

I fèrmoma prima j'idèje an sla relassion che a-i é fra nùmer quàntich e orbitaj atòmich, arpetend magari ëdcò quaicòs ch'i l'oma già dit, ma che a peul sempe vnì a taj.

Orbitaj atòmich

Antorna a la nos èd n'atomo nen jonisà a "viro" tanti eletron quantu ch'a son ij proton ant la nos midema, e ògni eletron a l'ha na quadrien-a èd nùmer quànlich che s'ì i disoma n, l, m, s , e antorna a na nos a peulo nen essie doi eletron con l'istessa quadrien-a èd costi nùmer.

I l'oma vist che për "orbital", is arferima a na "nìvola" ant lè spassi, ed densità èd probabilità ed trovè l'eletron ant un dàit volumet amfinitésim antorna a un dàit pont. Costa probabilità a v'è a zero mach a l'anfini, ma a l'è prest trascurùbils lontanand-se da ola nos. Për dé na sàgoma a costi orbitaj i podoma disegnè ant lè spassi surfasse che a unissi ij pont d'istessa probabilità e serché la surfassa che a l'ha èl 95% èd probabilità èd conten-e l'eletron. I ciomoma "forma d'orbital" costa surfassa-

Èl nùmer n a l'è èl *nùmer quànlich prinsipal*, e a l'è n'antrègh che a part da 1, e peui 2, 3, ... e via fòrt parèj anans. A l'è anlià a l'energia dlè stat d'eletron, Is arcordoma che as trata èd n'energia negativa, e donca l'eletron as treuva ant na buca 'd potensial. Sto potensial a v'è a zero a distansa anfinià da la nos. L'eletron a v'è a ocupé èl pòst liber d'energia pì bassa. Un nùmer n bass, an nòstra apossimassion, a indica n'eletron pì davzin a la nos e donca n'energia pì bassa. An realità i vèdroma che l'energia a dipend nen mach da sto nùmer. Sto nàmer a compariss an ponta a la sigla che a identifìca n'è star.

Èl nùmer l a l'è èl *nùmer quànlich angolar*, a l'è antrègh e a v'è da 0 fìm-a a $n - 1$. A stabiliss èl tipo d'orbital.

Cand i l'oma $l = 0$ l'orbital as dis d'èl tipo s e a l'ha simetria sférica.

Cand i l'oma $l = 1$ l'orbital a l'è d'èl tipo p , e d'è sto tipo a-i son tre orbitaj diferent. An efèt, cand i l'oma che $n = 2$, l'orbital a arzulta fàit da l'ansema èd doi lòbo coma fàit da la rotassion antorna a l'ass vertical dla sàgoma d'èl n'èmer eut. J'orbitaj d'è sto tipo a son tre perchè con $l = 1$ i l'oma che èl nùmer quànlich m che a l'è èl *nùmer quànlich magnétich* e che a peul avèj valor $-l \leq m \leq l$, an sto cas a peul valèj $-1, 0, +1$. Ij tre stat as treuvo con èl pont èd crosiera d'èut ant l'origin (la nos) e con l'ass arlongh un dj'ass coordinà. As supon che con $m = 0$, l'orbital as treuva arlongh l'ass z , e l'è stat a l'è dit p_z . Con $m = -1$, l'orbital as treuva arlongh l'ass x , e l'è stat a l'è dit p_x . Con $m = +1$, l'orbital as treuva arlongh l'ass y , e l'è stat a l'è dit p_y . Con $n > 2$ j'orbitaj p a càmbio un pòch forma ba a bavreb-o j'orientassion visre.

Cand i l'oma $l = 2$ l'orbital a l'è d'èl tipo d , e sta vira a-i son sinch orbitaj possibij, perchè con $l = 2$, èl nùmer quànlich m a peul pijé ij valor $m = -2, -1, 0, +1, +2$, La forma èd costi orbitaj a dventa a pì lòbo, orientà an vaire manere.

Cand i l'oma $l = 3$ l'orbital a l'è d'èl tipo f , e sta vira a-i son set orbitaj possibij, perchè con $l = 3$, èl nùmer quànlich m a peul pijé ij valor $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, La forma èd costi orbitaj a dventa a pì 'ncor pì complicà.

Tuti costi orbitaj a son a doi pòst perchè i l'oma 'ncora èl nùmer quànlich s dl'è spin, che a diferensia j'è stat e che a peul pijé ij doi valor ch'i l'oma vist.

Costi a son orbitaj a l'è stat fundamental, ma peui a-i son dcò orbitaj ocupà ant j'è stat ecità. I disoma 'dcò che costi orbitaj a son otnù arsolvend l'equassion d'è Schrödinger ant j'ipòtesi semplificative fàite (atomo idrogenòid), ma an realità a esisto orbitaj ibrid e orbitaj degenetà, che al moment i lassoma sté, e che i vèddroma peui se e cand a sarà necessari cambié nòstr modél.

J'element (quaidun d'antèresse)

I doma n'uciada a coma j'eletron as dispon-o antorna a la nos, man man che costa a dventa pì gròssa, e as passa da j'elenem legèr a coj pì pesant.

I l'oma dit che i stoma dovrand n'apossimassion pitòst grosséra, che però a peul macassia dé d'importanta anformassion.

Idrògrno (Z = 1) - Anvlup K

I l'oma già vist an manera abundanta l'àtomo d'idrògrno, che a corispond a $Z = 1$. Ambelessi i stoma pì nen a parlen. I disoma giudya che sò eleyton, ant lè stat fundamental a stà amt l'orbital $1s$ e che soa energia èd jonissiom a l'é $13,6 \text{ eV}$. As dis anvlup K le stat $1s$, che a peul conten-e ij doi eletron pì davzin a la nos.

Elio (Z = 2)

Ant lè stat fundamental ij doi eletron a son tuti doi ant èl pì bass livél d'energia, caraterisà dai nùmer quàntich $n l m = 100$, mentre jè spin a son diferent pèr ij doi eletron. Cost element a completa l'anvlup K. La fonsion d'onda a venta però che a sia anti-simétrica, e sòn a peul esse otnù, com i l'oma vist prima, dovrand èl determinant dè Slater;

$$\Psi(\vec{r}_1, S_{\vec{r}_1}, \vec{r}_2, S_{\vec{r}_2}) = \frac{c}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{100}(\vec{r}_1)\uparrow & \psi_{100}(\vec{r}_1)\downarrow \\ \psi_{100}(\vec{r}_2)\uparrow & \psi_{100}(\vec{r}_2)\downarrow \end{vmatrix}$$

che, arzolvend èl determinant e separand la part spassial da lè spin a dà:

$$\Psi(\vec{r}_1, S_{\vec{r}_1}, \vec{r}_2, S_{\vec{r}_2}) = c \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) \frac{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}{\sqrt{2}}$$

che a l'é simétrica cola part spassial, e anti-simétrica pèr jè spin, Ij doi eletrom a formo cal che a ven dit l'anvlup K antorna a la nos atòmica, caraterisà dal nùmer quàntich $n = 1$.

Se as fan ij cont, com i l'oma fàit a sò temp pèr l'idrògrno, dle energie, con l'aprossimassion fàita a l'é ciàir che as treuva l'stessa energia 'd jonission pèr ij doi eletron, istessa a cola ch'i l'avio trovà pèr l'idrògrno, vis-a-dì $13,6 \text{ eV}$. An realtà l'energ'a èd jonission (per slontané n'eletron) che as peul misuré a riva a $24,6 \text{ eV}$, che a l'é motobin diferenta.

An efét, l'aprossimassion fàita a supon che un dj'eletron a scherma d'autut, a l'àutr eletron, un dij proton, ma sòn a l'é nen vera, e l'arbut ressiapproch dij doi eletron a arzulta bin pì bass èd lòn ch'as diria.

Litio (Z = 3) - Anvlup L

Secomd lòn ch'a ciama l'anti-simetria dle fonsion d'onda dj'eletron e second èl prinsipi d'esclusion èd Pàuli, che da li a deriva, a-i é nen manera èd fé sté tre eletron con l'istessa energia che a corispond a jè stat $\psi_{100}\uparrow$ e $\psi_{100}\downarrow$. Da lòn ch'i l'oma vist e da le relassion che a anlio ij nùmer quàntich, pèr gionté un ters eletron a venta passe da un livél d'energia E_1 (con nùmer quàntich $n = 1$) a un livél d'energia E_2 (con $n = 2$). Sto livél a l'é dit anvlup L.

An sto livél a-i son eut possibilità èd gionté d'eletron (diferent èstat quàntich) che a derivo da le régole ch'i l'oma vist pèr ij nùmer quàntich. Costi a son jè stat : $\psi_{200}\uparrow\downarrow$ che a son ij doi stat che a ven-o ciamà $2s$, e peui $\psi_{211}\uparrow\downarrow$, $\psi_{210}\uparrow\downarrow$, $\psi_{21-1}\uparrow\downarrow$, che a son ij ses èstat ciamà $2p$.

An l'aprossimassion ch'i l'oma fàit, costi stat a l'han tuti la stes energia E_2 , ma an realtà la simetr'a sférica djè stat $2s$ a porta j'eletron a sté pì davzin a la nos, e donca a avèj energia pì bassa rispét a jè stat $2p$.

Pèr èl litio a-i som mem preferense pèr lè spin dèl ters eletron, e donca tuti doi a son èstat possibij, an manera che i l'oma doi determinant dè Slater che a concoro a formé la fonsion d'ondacompléta dl'àtomo èd litio.

$$\Psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{c_1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(r_1)\uparrow_1 & 1s(r_2)\uparrow_2 & 1s(r_3)\uparrow_3 \\ 1s(r_1)\downarrow_1 & 1s(r_2)\downarrow_2 & 1s(r_3)\downarrow_3 \\ 2s(r_1)\uparrow_1 & 2s(r_2)\uparrow_2 & 2s(r_3)\uparrow_3 \end{vmatrix} + \frac{c_2}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(r_1)\uparrow_1 & 1s(r_2)\uparrow_2 & 1s(r_3)\uparrow_3 \\ 1s(r_1)\downarrow_1 & 1s(r_2)\downarrow_2 & 1s(r_3)\downarrow_3 \\ 2s(r_1)\downarrow_1 & 2s(r_2)\downarrow_2 & 2s(r_3)\downarrow_3 \end{vmatrix}$$

Èl ters eletron a l'é anli a la nos con n'energia $|E_2|$ bin pi bassa che l'energia $|E_1|$ dl'anvlu da sota, e sòn a rend l'eletron pòch anlià, an manera che èl litio a l'é motobin reativ. L'energia èd jonissassion a l'é mach èd $5,4 \text{ eV}$. Nòstra teoria arossimà. an sto ca a antived n'energia èd jonissassion èd $3,4 \text{ eV}$, che a l'é motobin pi davzin-a a la misura che nen lòn ch'a càpita pèr l'elio. Sn a dis che l'assion dè schermadura fàita dai doi eletron $1s$ da sota, a l'é pitòst eficenta. Sòn a ven èdcò dal fàit che èl ragg dl'orbital $1s$ a l'é bin pi cit dèl ragg dl'orbital $2s$.

Se i paragonoma litio e elio i vèddoma che èl ters eletron dèl litio a l'é- motobin pòch anlià e a ven pèrdù fàcil ant le reassion chimiche. L'elio, che a l'ha un proton èd manch, a l'ha gnun-e tendense a atiré n'àutr eletron, mentre i l'oma vist che ij doi eletron a son motobin anlià a la nos, e donca a l'han gnun-e tendense a slontanésse, Sòn a fà an manera che l'elio a sia inert mentre èl litio a l'é motobin reativ.

Dal berilio fin-a al néon

Andand anans a àtomo con Z sempe pi gròss, col ch's ven dòp a l'é èl **berilio** con $Z=4$. A sta mira ij doi stat $2s$ a-i son tuti doi, e a corispondo a doi eletron, un con spin an sù e l'àutr con spin an giù. Èl determinant dè Slater a l'é un sol èd dimension 4×4 , che i sceivoma con jè stat an colòna e j'eletron an riga :

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4) = \frac{c}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \psi_{100}(\vec{r}_1)\uparrow & \psi_{100}(\vec{r}_1)\downarrow & \psi_{200}(\vec{r}_1)\uparrow & \psi_{200}(\vec{r}_1)\downarrow \\ \psi_{100}(\vec{r}_2)\uparrow & \psi_{100}(\vec{r}_2)\downarrow & \psi_{200}(\vec{r}_2)\uparrow & \psi_{200}(\vec{r}_2)\downarrow \\ \psi_{100}(\vec{r}_3)\uparrow & \psi_{100}(\vec{r}_3)\downarrow & \psi_{200}(\vec{r}_3)\uparrow & \psi_{200}(\vec{r}_3)\downarrow \\ \psi_{100}(\vec{r}_4)\uparrow & \psi_{100}(\vec{r}_4)\downarrow & \psi_{200}(\vec{r}_4)\uparrow & \psi_{200}(\vec{r}_4)\downarrow \end{vmatrix}$$

L'energia èd jonissassion a monta a $9,3 \text{ eV}$, a rason dla cària pi gròssa e dal fàit che ij doi eletron estern a deuvo nen schèrné èd proton.

Giontand un proton a la cària dla nos, i rivoma al **bòro** con $Z=5$. Èl quint eletron a peul pi nen sté amt jè stat $1s$ e $2s$, e a venta che a vada a ocupé un dij ses èstat possibij dèl tipo $\psi_{21m}\uparrow$. An realità a-i é nen, an nòstra arossimassion, un dij ses èstat che a sia privilegià. Costi orbitaj a l'han nen na simetria sfèricama a son fàit da doi lòbo, con la nos an més e a stan arlongh un di'ass coordinà. A-i é arbitrarietà amt èl serme j'ass, e pèr èl bòro i suponoma che l'eletron a òcupa l'orbital arlongh l'ass z , syay cke i disoma $2p_x$ opura ψ_{210} . La fonsion d'onda a dvrnta diressional e l'energ'a èd jonissassion a dventa $8,3 \text{ eV}$.

Com ses proton i rivoma al **carbònio**, domca con $Z=6$, amdova a venta ocupé n'àutr èstat $\psi_{21m}\uparrow$ pèr piassé l'eletron ch'a fa ses. An nòstra arossimassion a-i saria 'ncor un pòst ant lè stat $2p_x$, ma an realità l'arbut èd l'àutr eletron a rend sto stat "èscòmod" pèr èl neuv eletron, che anvece a va a piassésse ant lè stat $2p_x$. arlongh a l'ass x , normal a l'ass z . L'emergia -ed jonissassion a l'é $11,3 \text{ eV}$.

Ant l'**azòto**, che a l'ha $Z=7$, a càpita torna che èl neuv eletron a treuva n'emercia pi bassa ant lè stat $2p_y$. normal a j'autri doi. L'emergia -ed jonissassion a l'é $14,5 \text{ eV}$.

Pèr l'**ossigeno**, che a l'ha $Z=8$, a-i son pi nen de stat d'autut liber, e l'eletron che a fà eut a va a ocupé èl pòst che a l'é restà liber ant un djè stat, pr'esempi torna $2p_x$. L'emergia èd jonissassion a l'é $13,5 \text{ eV}$, pi bassa ed cola dl'azòto a rason dla repulsion fra ij doi eletron che, con spin diferent, a òcupa l'istèss èstat.

Dòp l'ossigeno a ven èl **fluoro** che a l'ha $Z=9$. An cost àtomo l'eletron ch'a à neuv a vè a ocupé un dij doi pàst liber che a restoant jè stat $2p$, pr'esempi èl $2p_x$. con m'energia èd jonissassion èd $17,4 \text{ eV}$.

Con èl **neon**, che a l'ha $Z=10$, l'ùltim pòst ant l'anvlu L a ven ocupa, e gnun àutr eletron a peul esse butà al livèl d'energia E_2 . L'energia èd jonissassion a passa a $21,6 \text{ eV}$. Lòn ch'as nòta subit a l'é che cand l'anvlu a l'é complèt l'energia èd jonissassion a dventa motobin àuta e i soma anans a un gas inert ò "nòbil".

Se i vardoma èl Litio, prim element dl'anvlu L , as peul vèdde che l'ànich eletron che a l'ha a livèl d'energia E_2 a l'é bin pòch anlià, e a peul esse perdà fàcil, mentre l'energia che a ten j'eletron dèl fluoro a l'é bin

àuta e ël fluoro a l'é bin difìcil che a peussa perde n'eletron, mentre anvece a l'ha la tendensa a caturé n'eletron. Costa tendensa as dis "**eletronegatività**".

L'anvlop M

A parte dal nùmer atòmich $Z = 11$, che a corispond al sòdio, as comensa l'anvlop M, che a corispond a l'energia E_3 . As comensa 'dcò a vèdde che l'aprossimassion dovrà fin-a a s'ì a fonsion-a p'ì nen, gnanca da na mira giusta qualitativa, An efèt, an sto anvlop, a-i sarìo jè stat che a corispondo a $\psi_{300} \uparrow$, che a peul ten-e doi eletron $3s$, e peui i l'oma che conël nèmer quàntich $l = 1$, i l'oma ij ses element $\psi_{31m} \uparrow$ che a van dal magnésio fin-a a l'argom, che a l'é torna un gas nòbil, semsa gnun-e tendensa a piassé d'àuti eletron, conrur che a l'àbia ancora des pòst l'ber ant jè stat $\psi_{32m} \uparrow$ che a son stàit liber e che a ven-o dit èstat $3d$. Èl nùmer atòmich ëd l'argon a l'é $Z = 18$.

L'anvlop N - j'element ed transission

Giontand un proton as riva a $Z = 19$, che a corispond al potassio. La novità a l'é che l'eletron che as gionta a va nen a ocupé un dij des èstat $\psi_{32m} \uparrow$ (che a son ciamà "**orbitaj d'**") amcora liber, ma a v' a piassésse amt in neuv anvlop, che a ven dit anvlop **N**, d' energia E_4 , e che a comensa con ij doi stat $4s$. L'energia dè sto stat a l'é donca p'ì bassa ëd cola djè stat lassà liber ant l'anvlop M. L'element che a ven dòp a l'é ël calcio, con n-mer atòmich $Z = 20$, che a piassa 'ncora ël neuv eletron ant lè stat $4s$ ancora liber.

A sta mira, però, a parte da $Z = 21$ (lè scàndio) fin-a a $Z = 30$ (ël zinch), i relativ element a comenso a ampini jè stat lassà liber ant l'anvlop M, Costi des element a son ël grup dj'**element ëd transission**, che a son metaj e ël grup a ven ëdcò dit **grup D**. Da l'element $Z = 31$ (galio) fin-a a l'element $Z = 36$ (cripton ò kripton)

as torna a ampin' ij ses pòst ant jè stat $\psi_{41m} \uparrow$. Cand costi a son complèt i l'oma torna un gas nòbil (ël kripton)- I podoma continué a noté che cand j'anvlop ch'i l'oma vist a l'han eut eletron estern, costi a fan na greuja che n' a perd n' a tira eletron e i l'oma un gas nòbil, Cand l'anvlop a l'ha mach n'eletron antlora l'element a l'é bin ativ ant le reassion ch'ìliche p'èrchè a céd fàcil l'eletron. Cand a completé la greuja a manca mach n'eletron (7 eletron perifèric) i l'oma torna n'element bin ativ, che però a tira a catré n'eletrin.

J'àutri element

Da s'ì anans ël mès-cesse dij livéj energétich as fà bin complicà. ma a l'é p'ì nen ant l'interésse ëd nòstr but, e donca i stoma nen a parléne. Natura che, coma sempe, se e cand a-i na sarà da manca i arpijrona sto sogèt.

Anliure ch'ìliche

La struttura che a p'ijo j'eletron ant ij diferent element a l'é a la base dij mecanism dle anliure fra j'àtomo, A coste a concoro sempe mach j'eletron p'ì estern (ël seul estern che a v' da 1 a 8 eletron), che a carateriso ël tipo d'element, soe carateristiche ch'ìliche e la capacità a fé d'anliure e ëd che tipo a son coste anliure.

Eletronegatività

Ant ël tipo d'anliure che a peulo formésse fra àtomo a l'é fundamental la tendensa a perde eletron ò a caturé d'eletron. Cost'ùtima a l'cciamà "**eletronegatività**".

An realità l'eletronegatività a peul nen esse misurà an manera direta, e a l'é influensà da la situassion che l'àtomo midem a sprimenta. A-i son v'aire manere ëd definì l'eletronegatività, che a son stàite propòste ant ël ttemp, e la p'ì dovrà a l'é cola ëd Pauling.

Partend da na fòrmula che a considera l'energia ëd dissociassion dle anliure. Se A e B a son doi atomo diferent e $E_d(AB)$ a l'é l'energia ëd dissociassion dl'anliura A-B, e peui $E_d(AA)$ a l'é l'energia ëd dissociassion dl'anliura A-A, e peui $E_d(BB)$ a l'é l'energia ëd dissociassion dl'anliura B-B, as did che le diferensa d'eletronegatività $|\chi_A - \chi_B|$ a l'é s'aita da:

$$|\chi_A - \chi_B| = (eV)^{-1/2} \sqrt{E_d(AB) - \frac{E_d(AA) + E_d(BB)}{2}}$$

andova èl fator $(eV)^{-1/2}$ a serv giusta për avèj un nùmer adimensional. J'energìa a son an eV,

Për avèj un valor d'eletronegatività relativ a ògni element (còsa motobin pì pràtica) a venta pijé n'arferiment èd partensa, stabilije un valor d'eletronegatività convensional, e da lì arcavé un valor per j'òutri element. Për convension as oija com arferiment l'idrògeno, e a cost as d'ù, sempe an manera convensional, -el valor $\chi_H = 2,1$. An costa manera l'eletronegatività èd tuti j'element a resta comprèisa fra 0,7 e 3,98. A l'é donca ciàir che la diferenza d'eletronegatività fra doi àtomo a peul andé da 0 (atomo istéss) e 3,28.

Energìa d'anliura

An general, doi (ò pì) àtomo as unisso a formé na molécola mach cand l'energìa potensial dla molécola a l'é pì bassa èd cola dj'àtomo separà. Donca n'anliura stàbil fra doi àtomo as forma liberand d'energìa, èd solit sota forma èd calor.

L'energìa d'anliura a ven definìa coma l'energìa che a serv a rompe l'anliura midema portand ij doi àtomo a distansa anfinìa fra 'd lor.

An chimica as costuma arferisse a la quantità èf materia èd na mòle e misuré costa energìa èd dissociassion am **kilojoule për mòle (kJ mol⁻¹)** opura an **kilocalor'e për mòle (kcal mol⁻¹)** opura 'ncora am **elétrinvolt (eV)** për anliura ant èl contést dèl tipo ch'i stoma vardand noiàutri.

I l'oma già vist prima l'anliura fra doi àtomo d'idrògeno a formé na molécola, costa anliura a l'é, an particolar, l'anliura swmpia la pì fòrta. I l'oma vist a sò temp che ant la molécola d'idrògeno la densità eletrònica fra le doe nos a l'é bin àuta, e latrassion coulombiam-a fra eletron e proton a l'é nen schermà da d'àutri eletron.

L'energìa d'anliura, a 25 °C e a la pression èd 1 atm a val 435,7 kJ/mol, che a corrispond a 4,516 eV. Èl calor a peul fornì l'energìa per la dissociassion, na për l'idrògeno, portù a 2700 °C e a pression 1 atm la dissociassion, an wchilnri a riva macjk a l' 8%, mentre për na dissociassion quàsi total a venta rivé antorma a 6000 °K, che a l'é pì ò manch la temperatura dla surfassa dèl sol.

Tipo d'anliure chimiche

As dèstinguo prima èd tut doe categorie d'anliure che a son j'anliure primàrie e j'anliure secondàrie. Le prime a son fra àtomo e a son fàite dal buté an comun fra doi àtomo d'eletron èd valensa (coj dl'anvlup pì estern, che a conten j'eut pòst *ns, np*) à fàit dal trasferiment d'eletron ds n'àtomo a n'òab manera d'avèj doi jon che as atiro l'un l'àutr, opura ancora -ed situassion a metà strà J'anòliure secondàrie, anvece, a son dàite da molécole nen simétriche da na mira elétrica, che donca a formo un dipòlo- Costi dipòlo, an certe posission, as atiro l'un con l'àutr a dormé l'amliura. Ambeless' i soma anterssà a j'anliure primàrie.

An fonsion dla diferenza d'eletronegatività fra ij doi àtomo, l'anliura che as forma a l'ha diferenza carateristiche: se ij doi àtomo a son istéss, l'lrtrton a ven condividù a l'istessa manera dai doi àtomo e i l'oma n'anliura covakenta pura, se la diferenza d'eletronegatività a l'é gròssa, n'eletron as trasferiss da n'òtomo a l'àutr, as formo doi jom èd degn opòst che as atiro, e l'anliura a l'é d'òautut jònica. A-i son peui vaire cas antrames. I vardoma le diferente situassion s'ò sota.

Anliura covalenta

Se la diferenza d'eletronegatività fra àtomo a l'é meno èd **0,4** as dis che l'anliura a l'é covalenta pura, Sòb a càpita sens'àutr fra òtomo istéss, coma pr'esempi ant la molécola d'idrògeno **H₂** fàita giusta da doi àtomo d'idrògen, An sto cas ij doi eletron *1s* a formo na fonsion d'onda dzorposission dle doe, che a dà la màssima peobabilità èd trovè j'eletron fra le doe nos, La nivola èd demsità 'd probabilità a l'é sentrà an sl'ass tra le doe nos, e costa circostansa a caraterisa cola che as dis **anliura covalenta sigma**, An sto cas ij doi orbitaj a son *1s*, ma

j'anliure èd tipo sigma as formo èdcò fra doi orbitai p e fra n'orbital p e n'orbital s , Pr'esempi l'àtomo èd cloro a l'ha, ant l'anvlop estern (anvlop M), ij doi eletron s e sinch eletron p . Ant la molécola èd cloro Cl_2 , pèr completé j'eut eletron d'èl seul a-i na manca giusta un, e donca doi àtomo a buto an comun ognidun n'eletron p , che a formo n'orbital molecular pèr dzorposission, ògni eletron con spin diferent, e l'amliura as treuva sempe an s'l'ass che a uniss le doe nos.

Se i vardoma na molécola d'azoto N_2 . costa a l'é fàita da doi àtomo che a l'han tre pòst liber ant l'anvlop estern (anvlop L), xhe a son un ant l'orbital p_x . un ant l'orbital p_y e un ant l'orbital p_z . A-i é donca la possibilitá èd fé n'anliura tripla pèr completé l'anvlop a eut eletron. Disoma che j'orbitaj p_x a peulo buté ansema j'eletron a formé n'anliura covalenta sigma con l'ass an sla linia che a passa da le doe nos. Èdcò j'orbitaj p_y e p_z a buto ansema sò eletron, ma costi a son normaj a l'orbital p_x , e a pijo ognidun na cconfigurassion diferenta, che as dis **anliura covalenta pi (gréch)**. La figura 2 a nostra an manera schemàtica la formassion èd n'anliura covalenta sigma fra doi orbitaj p_x , e la formassion èd n'anliura covalenta pi fra doi orbitaj p_x .

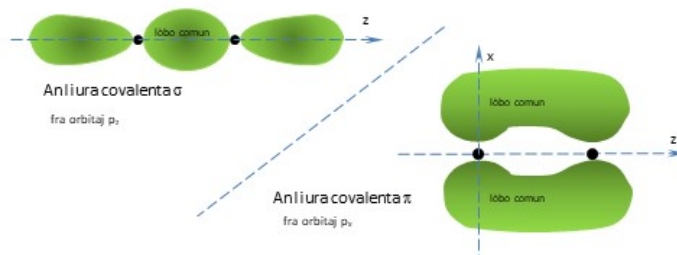


Figura 2 - Anliure sigma e pi

Anliura covalenta polar

A l'é l'anliura che as stabiliss fra doi àtomo dont la duferensa d'eletronegatività a l'é comprèisa fra **0,4** e **1,7**. La nivola èd densità èd probabilitá che a forma l'anliura a l'é p' nen ant na posission simétrica ò quasi rispét a le nos, ma a l'é spostà pì vers l'àtomo pì eletronegativ.

Sòn a càpita, pr'esempi, ant la molécola èd HCl (àcid cloridrich), andova l'idrògeno a liha eletronegatività èd **2,2** mentre èl clòro a l'ha **3,16**, con na duferensa èd **0,96** a vantagi d'èl clòro. Sòn a veul di che a-i é sempe n'orbital con na cobia d'eletron an comun antorna a le doe nos, ma la probabilitá èd trové j'eletron a l'é pì àuta da la part d'èl clòro.

Sto fàit a fà an manera che as produv un dipòlo elétrich, che an base èd com a l'é fàita la paeticolar molécola, a peul tiré d'àutre molécole dl'istéss tipo e dé origio a n'**anliura secondària** che i veddroma dòp.

Anliura covalenta dativa

An costa anliura ij dou eletron dla cobia butà an comun a l'é fornìa da ub dij doi àtomo, che a-j diso "**dator**", mentre l'àutr àtomo a l'é dit "**aceto**" e a venta che a buta a disposission n'orbital veuid. Coma sempe l'anliura as produv se l'energìa d'èl compòst final a l'é pì bassa -ed cola èd partensa.

N'esempi a l'é la formassion d'anidrida solforosa. Ossigeno e solf a l'ha l'istéssa configurassion eletrònica esterna, ma l'ossigeno a l'ha n'eletronegatività èd **3,50**, mentre èl solf a l'ha **2,44**, a sarà donca èl solf a buté la cobia d'eletron pèr l'anliura. L'anidrida solforosa a l'ha fòrmula SO_2 , e donca as forma nen l'anliur che a smija la pì natural. An efét la configurassion d'èl seul estern d'ossigeno a l'ha doi eletron ant l'è stat $2s$, doi eletron ant l'è stat $2p_y$, n'eletron ant l'è stat $2p_x$ e n'eletron ant l'è stat $2p_x$. Pèr èl solf a l'é l'istessa còsa con la duferensa che i soma al livél energétich E_3 anvece che E_2 .

A smijrà natural che as formèisso doe anliure, un-a con j'eletron p_x e un-a con j'eletron p_x dij doi element dand origio a la molécola $S=O$ e basta, ma a càpita nen mach sòn. An efét a arzulta pì stàbil na strutura andova n'àtomo d'ossigeno a pòrta amt l'orbital p_x l'eletron che a l'era an p_x e a lassa liber cost orbital. A sta mira ij doi eletron, disoma, $3p_y$ d'èl solf a van a condivide l'orbital liberà ant l'ossigeno, formand n'anliura

datuva. Ant èl solf, peui, as formo edcò le doe anliure, un-a con j'eletron p_z e un-a con j'eletron p_x dij doi element dand orìgin a la molécola che a arzulta an figura 3.

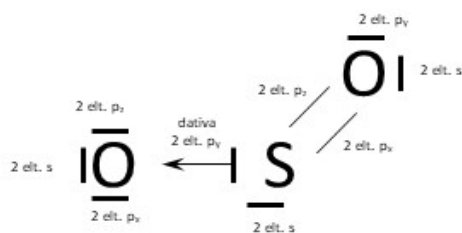


Figura 3 - Anliura dativa ant la molécola SO_2 .

Anliura metàlica

Ij metaj, an general, a l'han un valor d'eletronegatività pitòst bass, e 'dcò n'energia èd jonisassion pitòst bassa. donca j'eletron periférich) èd valensa) a son pòchi e pòch anlià a la nos. Na struttura stàbil pèr ij metaj a l'é cola d'un reticol cristalin fàit da j'àtomo che as trasformo an jom positiv pèrchè a cedo sò eletrin èd valensa (coj estern, che a son sempe pòchi) butà an comun nen mach con n'àutr àtomo davzin, ma con tut èl reticol. Ij jon positiv a son parèj sircondà e tnù ansema da j'eletron èd valensa, che però a aparten-o nen a un particular àtomo, ma a son liber èd bogèsse an tut èl cristal.

I tornroma a sò temp su sto tipo d'anliura, parland dla strutture a bande.

Anliura jònica

Cand la diferensa d'eletronegatività a sùpera èl valor èd $1,7 - 1,9$ (a-i é na zòna d'incertèssa an sto camp), cand ij doi àtomo a interagisso fra 'd lor, l'àtomo con eletronegatività pì àuta a riva a porté via l'èlètron a l'àutr e a trasformèsse ant un jon negativ, mentre l'àutr àtomo a resta un jom positiv. A sta mira a-i é giusta l'atrassion eletrostatica che a ten ansema ij doi àtomo (che a l'é èd sòlit bin fòrta).

Ij jon d'un segn a tiro a sircondèsse con jon dl'àutr segn, e a dan orìgin a un reticol cristalin. andova as peul nen didtingoe ij doi àtomo èd na molécola, ma a-i é giusta un regular alternèsse dj'àtomo.

Pr'esempi i podoma consideré èl clorur èd sòdio (sal da cusin-a), dont la molécola **NaCl** a l'é compòsta da n'àtomo èd clòro e n'àtomo èd sòdio. Èl clòro a l'ha n'eletronegatività èd $3,16$ mentre èl sòdio a l'ha $0,93$, con na diferensa èd $2,23$. Èl sòdio, ant l'anvlup estern (M) a l'ha giusta n'eletron $3s$, pòch anlià, mentre èl clòro a l'ha, sempe ant l'anvlup estern (M) set eletron (2 eletron $3s$ e 5 eletron $3p$); a-i na manca giusta un pèr completé l'anvlup. Èl clòro a pòrta vial'eletron 3e dèl sòdio e parèj a completa sò anvlup M, e as trasforma ant un jon negativ, e a lassa èl sòdio coma jon positiv.

Ij Jon èd sòdio e koj èd clòro as atiro e a treuvo na struttura stàbil formand un reticol cristalin andova ognidun èd j'àtomo d'un tipo a l'ha ses àtomo dl'àutr tipo antorna, com as peul vèdde an figura 4-

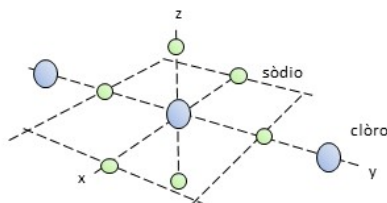


Figura 4 - Reticol cristalin dèl clorur èd sòdio.

Eletron confinà

Se i consideroma j'eletron èd valensa ant un metal e, an general, ant un sòlid, i l'oma vaire fermion che a son confinà a sté andrinta al sòlid midem e i savoma, dal prinsipi d'indeterminassion èd Heisemberg, che pì i "localosoma" na particola e pì xò momenyt linear a dvnta incert e a peul esse gròss. Peui a venta consideré che,

për ël prinsipi d'esclusion ëd Pòuli, j'eletron a peulo nen andé a ocupé tuti jë stat a emergìa pì bassa, ma a venta che as didtri buisso fra stat a energìa diferenta, Për studièla situassion i dovroma ambelessì un modèl motobin teòrich, ch a l'é col ëd consideréj'eletron ëd valensa coma un "gas d'eletron liber".

Problema hamiltonian a j'autovalor

Amt ël modèl ch'i consideroma (modèl ëd Sommerfeld) j'eletron ëd valensa che as bogio amt ël reticol cristalin, a sperimento gmun-e fòrse, Përché as considera che tant l'arbut dj'àutri eletron, coma l'atrassion djë jom a sio fòrde che a rivo da tute le diression e xhe donca, an media, as compenso j'un-e con j'àutre. Donca i l'oma lòn ch'as dis un gas d'eletron ant un potensial costant, che i podoma consideré coma zero.

An coste condission, l'energìa total che a compariss ant l'hamiltonian-a d'ogni eletron a l'é giusta l'energìa cinética con l'operator \hat{T} . Èl problema a j'autovalor për n'eletron a dventa;

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi$$

I consideroma peui che j'eletron ëd valensa a sio confinà ant un blòch retangolar ëd material ëd dimension $l_x \times l_y \times l_z$, am manera che:

$$0 \leq x \leq l_x \quad ; \quad 0 \leq y \leq l_y \quad ; \quad 0 \leq z \leq l_z$$

Le condission al contorn a son che la fonsion d'onda a sia $\Psi = 0$ an sle surfasse dël paraleleped ëd material. J'eletron a peulo nen seurte dal material përchè a son arciamà andarera dai jom positiv, che an sla surfassa a son pì nen compensà da n'atrassion da fòra. As supon che ël confinament a sia pèrfèt e che la fonsion d'onda a vada a zero an sla surfassa.

Solussion con la separassion dle variàbij

I l'oma già vist, ant la sconda part, a propòsit dla particola ant la scàtola tridimensional e për l'ossilator armònich an tre dimension, la solussion d'un problema dë sto tipo. I podoma donca pensé che ogni autofonsion a l'abia la forma $\psi = X(x) Y(y) Z(z)$ andova, com i l'oma vist prima, le tre fonsion $X(x), Y(y), Z(z)$ a son j'autofonsion relative ai tre problema uni-diressionaj;

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = E_y Y \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = E_z Z$$

andova E_x, E_y, E_z a son ij valor d'energìa cinética amt le tre firession x, y, z .

I consideroma un-a dle diression, e j'arzultà a peulo peui esse slargà a j'àutre diression. Com i l'oma già vist, le solussion normalisà dla prima equassion a son dla forma ;

$$\sqrt{\frac{2}{l_x}} \sin(k_x x)$$

andova k_x a l'é na costant, che a l'é ciamà "**nùmer d'onda ant la diression x**". Pì sto nùmer a l'é àut e ì la frequensa 'd vibrassion a l'é àuta. Sostituend st'arzultà amt l'equassion as arcava la relassion fra l'autovalor d'energìa e ël nùmer d'onda, che a l'é :

$$E_x = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_x^2$$

e donca ël valor ëd k_x a l'è corelàn an manera direta con l'energìa E_x dlë stat. Për sodisfé le condission al contorn (fonsion d'onda che a v' a zero am le surfasse : $\psi = 0$ cand $x = l_x$), a venta che $\sin(k_x l_x) = 0$. Sòn a l'é vèra mach se e cand :

$$k_x = n_x \frac{\pi}{l_x}$$

andova n_x a l'é un nùmer natural. As nota che ij sucessiv nùmer d'onda a son distansià dla stessa quantità $\frac{\pi}{l_x}$.

$$k_{x1} = \frac{\pi}{l_x} \quad ; \quad k_{x2} = 2 \frac{\pi}{l_x} \quad ; \quad k_{x3} = 3 \frac{\pi}{l_x} \quad ; \quad k_{x4} = 4 \frac{\pi}{l_x} \quad ; \quad \dots$$

Costi valor a son anlià ai sucessiv valor djë stat dl'energia, second lòn ch'i l'oma pen-a vist:

$$E_{x1} = \frac{\hbar\pi^2}{2m_e l_x^2} \quad ; \quad E_{x2} = 4 \frac{\hbar\pi^2}{2m_e l_x^2} \quad ; \quad E_{x3} = 9 \frac{\hbar\pi^2}{2m_e l_x^2} \quad ; \quad E_{x4} = 16 \frac{\hbar\pi^2}{2m_e l_x^2} \quad ; \quad \dots$$

Ant le diression y e z , as oten-o j'istessi arzultà. J'autofonsion an tre dimension as oten-o dal prodòt dj'autofonsion relative a ògni diression, che peui a ven normalisà. Sta fonsion a dipend sempe dai valor dij nùmer d'onda k_x , k_y , k_z , che a son considerà le component d'un "**vetor nùmer d'onda**" $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$. J'autofonsion normalisà a arzulto:

$$\psi_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{8}{l_x l_y l_z}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

J'autovalor an tre dimension a son l'adission dj'autovalor për ògni diression, e a la fin a dipendo mach da k^2 second la relassion :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$$

Ij valor possibij për ël vetor nùmer d'onda a son dàit dai valor possibij ëd soe component, vls-a-d'i $k_x = n_x \frac{\pi}{l_x}$; $k_y = n_y \frac{\pi}{l_y}$; $k_z = n_z \frac{\pi}{l_z}$ andova n_x, n_y, n_z a son nùmer naturaj

Esame dla solussion

I l'oma vist che j'autovalor dl'energia a dipendo dai valor dël vetor \mathbf{k} , che a soa vira a l'é determinò dai valor discret ëd soe component-

An ven giusta còmod arpresenté ij valor che a peulo esse pijà dal vetor nùmer d'onda \mathbf{k} , su un diagrama cartesian an tre dimension dont j'ass a arpòrto ij valor consenti dle component k_x, k_y, k_z , che a son valor discret e, su ognidun ëd j'ass, a son a l'istessa distansa l'un da l'àutr, e ògni ass a l'ha sò pass, anlià a le longhësse $l_x \cdot l_y \cdot l_z$.

A-i é nen un limit për ij nùmer n_x, n_y, n_z che i l'oma vist sù dzora, e donca ij nùmer djë stat possibij a son anfini. Ognidun ëd costi syay a l'é arpresentà da un èpnt ant lè spassi dij vetor nùmer d'onda ch'i l'ona arportà an figura 5, andova a l'* disegna un ëd costi anfini stat. As trata d'un vetor ideal che a v'andividoé un pont precis,

Ij pont che a arpresento jë stat possibij a formo un reticol tridimensional ëd cele paralelepipedont le dimension a son inversament proporsionaj a le dimension $l_x \cdot l_y \cdot l_z$ dël paralelepiped dël material considerà.

I l'oma vist che l'energia djë stat a dipend dal quadrà dël vetor \mathbf{k} , a meno d'un fator $\frac{\hbar^2}{2m_e}$ e donca jë stat a energia pì bassa a son coj arpresentà dai pont p' dazin a l'òrigin.

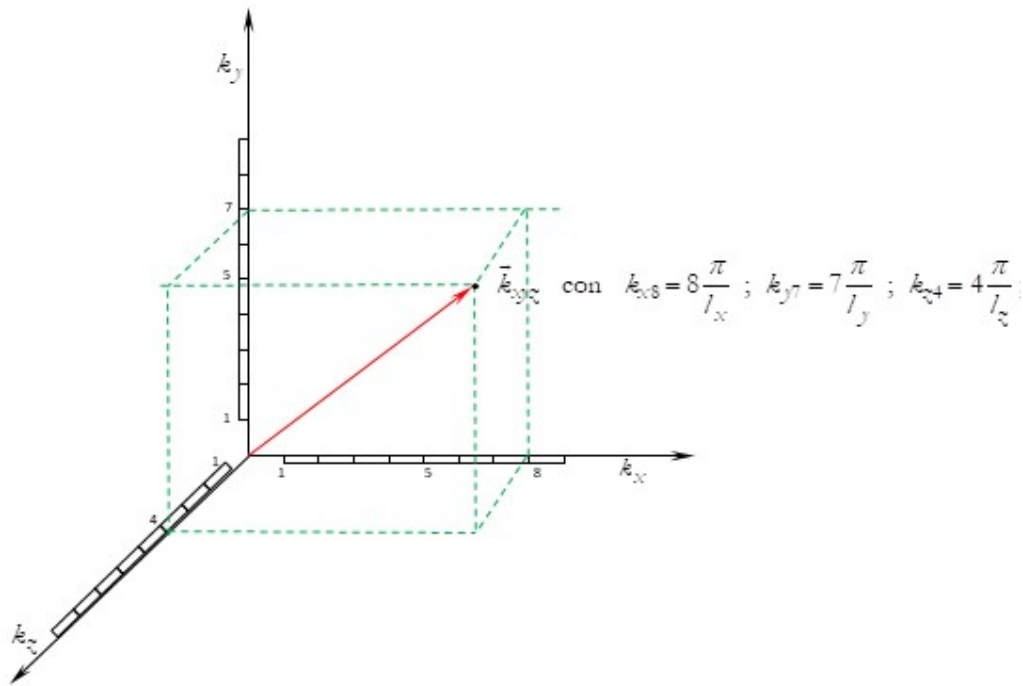


Figura 5 - Spassi dij vetor nùmer d'onda

Donca ògni pont ant lè spassoi dij vetor nùmer d'onda a arpresenta na trien-a k_x , k_y , k_z , che a corispund a un vetor \vec{k} e a un autostat dont la fonsion d'onda a l'é ;

$$\psi_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{8}{l_x l_y l_z}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

con l'autovalor dl'energia :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$$

Ant lè stat fundamental, contut che la temperatura a peussa andé vers ël zero assolut, j'eletron a tiro a ocupé ij livéj pì bass d'energia, ma sicome a son fermion, ant ògni livel a-i na stan mach doi, con spin diferent. Ij livéj ocupà a son donca almanch la metà ëd quanti a son j'eletron, e a rivo fin-a a na dàita energia, I notona che pì el tòch ëd material a l'é gròss, pì a-i son d'eletron liber da piassé, ma edcò j'intervaj fra ij pont ëd nòstr èspassi dij vetor nàmer d'onda a dvento cit e ij pont a son sempe pì s-ciass.

Lè spassi dij vetor dël nùmer d'onda a òcupa la part d'eut dlè spassi cartesian. che a l'ha tute tre le coordinà positive, dal momwnt che ij nùmer d'onda a son positiv. Ij pont che a corispundo a jè stat ocupà a aon coj vers l'origin. e na surfassa ëd na patr su eut ed na sfera, a comprend ij pont ëd frontiera .

Ij pont intern a costa surfassa (compchès coj an sla surfassa midena) a son coj che a corispundo a je stat ocupà a lè stat fundamental (vers ël zero assolut), coi da fòra a corispundo a stat nen ocupà. Costa surfassa a ven ciamà "**surfassa ed Fermi**". A ognidun dij pont intern a corispund n'energia ëd nè stat ocupà, e la pì àuta ëd coste energie a ven ciamà "**livél ëd Fermi**" dl'energia E_F .

I livéj dl'energia a son nen a l'istèssa distansa l'un da l'àutr coma a son ij nùmer d'onda, perchè a dipendo dal quadrà ëd \vec{k} , Ant la figura 6 i arpresentoma an manera schemàtica la surfassa ëd Fermi e nè spetr dj'energia, fasend atension che as trata ëd n'indicassion schemàtica andova a son arportà pòche righe d'energia al pòst d'un nùmer ëd righe nen disegnàbil e ugal a metà dj'eletron liber present.

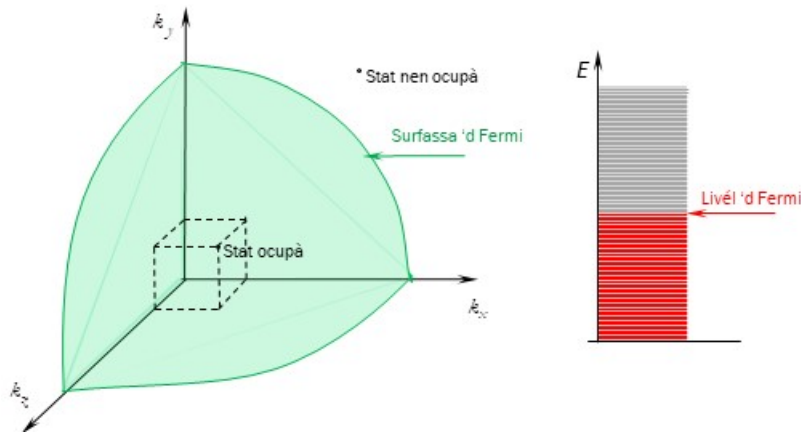


Figura 6 - Surfassa 'd Fermi e Livél 'd Fermi

Pression ëd degenerassion

I l'oma vist cge j'eletron confinà drinta a un tòch ëd metal a venta che a òcupo, fin-a al zero assolut ëd temperatura, livéj d'energia bin pì àut del livél mìnim. L'energ'a che a l'han, an mòstr modèò, a l'é giuata energia cinética, e donca j'eletron liber a l'han na

a-i son pì nen jon positiv che a compeno l'atrassion ëd coj intern, e donca velocità, con na dàitd distribussion che i vèddroma peui.

J'eletron che as treuvo davzin a la surfassa esterna dël tòch ëd metal a peulo avèj velocità che a tiro a féje seurte dal metal midem, ma fòra da la surfassa a-i son nen càrie positive che a peusso compensé cole d'andrinta, e donca j'eletron a son arciamò andarera. Le còse a van coma se l'eletron a "batèissa" contra kl0anmaginaria surfassa e a fussa "aebutà andarera" da costa. La fòrsa che j'eletron arbutà a esèrcito per unità ëd surfassa a l'é na pression, che a veen dita ed degenerassion.

Costa pression a l'é al rason dël fàit che un metal a sia nen fàcil da comprime, dal moment che a l'é bela fòrta. Sta pression a deriva donca dal prindipi d'esclusion ëd Pàuli, e nen da l'arbu dj'eletron fra 'd lor.

Densità djë stat

A sta mira is ciamoma ; dàita n'energia E , coma pr'esempi l'energia ëd Fermi, quanti a son jë stat che a l'han energia nen superior a E ?

Se i arpijoma an considerassion le figure 5 e 6, an base a lòn ch'i l'oma vist, amt lë spassi dij vetor \mathbf{k} , ògni cubet ëd "dimension"

$$\Delta k_x \times \Delta k_y \times \Delta k_z = \frac{\pi}{l_x} \times \frac{\pi}{l_y} \times \frac{\pi}{l_z}$$

a conten në stat (ochpàbil da doi eletron).

A l'énergia E a corrispond un vetor \mathbf{k} tal che $E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$, e donca la surfassa che a corrispond a

l'energia E (supòsta un su eut dë sfera) a l'avrà, ant lë spassi dij vetor \mathbf{k} , a l'avrà un "ragg" $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, e un

"volum" V dàit da $V = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$. Èl nùmer N djë stat che a son contrù an sto volum matmàtic a l'é

dàit da quanti cìbet èd coj ch'i l'oma vist prima a stan andrinta al "volum" sarà da la "surfassa d'un su eut dla sfera" dlè spassi dij vetor \mathbf{k} ch'i l'oma vist, e donca:

$$N = \frac{\frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}}{\frac{\pi}{l_x} \times \frac{\pi}{l_y} \times \frac{\pi}{l_z}} = C l_x l_y l_z E^{3/2}$$

andova C a l'é na costant che as arcava da l'espression sù dzora e che a dioend da j'unità èd misura dovrà, na che për adèss an interessa nen. Macass'a, da k0espression sù dzora, a arzulta che :

$$C = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Dal moment che ògni cubet a arpresenta në stat, èl nùmer N a arpresenta èdcò èl nùmer djè stat con energia nen pì àuta che E .

I notoma che $l_x l_y l_z$ a l'é èl prodòt dle dimension fisiche dèl tòch èd material considerà, e nen mach n'entità matemàtica ant lè spass' dij vetor \mathbf{k} . A sta mira i podoma divide sto nùmer për èl volum dèl material e trovè -el nùmer S djè stat con energia fin-a a E për unità èd volum:

$$S = C E^{3/2}$$

A peul esse pì interessant calcolé cola che a l'é la **densità dje stat** antorma a na dàita energia, e për unità èd volun $D_s(E)$, che a l'é giusta la derivà rispét a E dla grandèss S ch'i l'oma trovà sù dzora:

$$D_s(E) = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} C \sqrt{E}$$

An figura 7 i arportoma an manera qualitativa costa fonsion, che a dis che con l'energia a chèrs la densità, ma nen an manera linear.

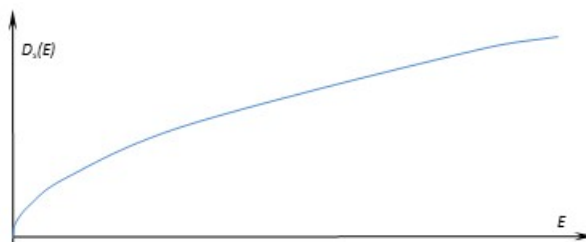


Figura 7 - Densità djè stat për èl gas d'eletron.

A venta di che costa a l'é na manera senplificà ed consideré la densità, perchè a trata la fonsion S coma na fonsion continua dl'energia, mentre, an realità la fonsion a arpresenta ma "media" fòita su volunet nen tròp cit. An efét, con un dE anfinitésim, man man che E a chèrs, cand la surfassa a incontra në stat i l'oma un pich èd densità e cand la surfassa a ncontra nen në stat i l'oma debinsità zero. La curva ornuva a aroresenta quant sti pich a son s-ciass ò ràir. A venta donca ten-e cont èd costa limitassion.

Fin-a sù i ò'oma parlà èd në spassi dij vetor \mathbf{k} coma col che a peul esse trovà ant un tòch èd metal con dimension l_x, l_y, l_z nen tròp diferente fra 'd lor e macassia bastansa gròsse da fé an manera che nòstr èspassi dij vetor \mathbf{k} a sia pien èd bin tanti stat, motobin davzin fra 'd lor. Ii pont che a aepresento jè stat a individuo ognidun tre pian paralél ognidun a un pian coordinà. I l'oma donca tre serie èd pian paralj che as ancrósio a formé un reticol sati èd pont che a arpresento jè stat. I l'oma vist che ij lat dle cele elementar de sto reticol a l'han

dimension $\frac{\pi}{l_x}, \frac{\pi}{l_y}, \frac{\pi}{l_z}$; se donca a càpita che un-a dle dimension, disoma l_y , a diventa motobin cita, e nòstr

cubo ëd naterial a diventa na làmina motobin sutìla, $\frac{\pi}{l_y}$ a diventa bin pi gròss, e ant lè spassi dij vetor \mathbf{k} , ij pian

paraléj al pian coordià $k_x k_y$ e donca normaj a k_y , che a conten-o jè stat, a dvento bin distansià fra 'd lor. Ij cont ch'i l'oma fàit prima a torno pi nen. I podoma pi nen consideré lè spassi dij vetor \mathbf{k} satì dè stat possibij, e donca a venta arconsideré la situasson. Is arferima a figura 8.

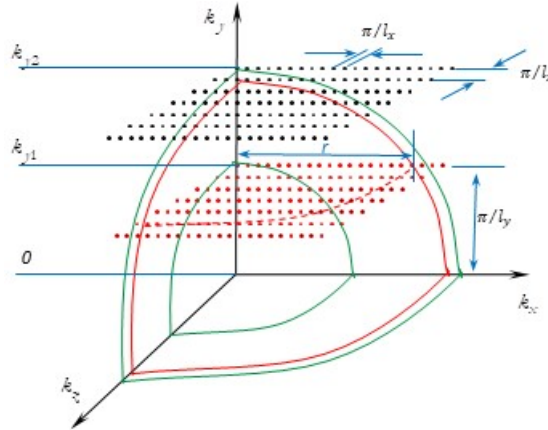


Figura 8 - Stat possibij ant na làmina sutìla.

Da figura 8, andova ij pontin a indico jè stat possibij, as peul védde che, ant lè spassi sij vetor \mathbf{k} , a-i son nen èstat possibij fin-a a cand k_y a pija ël valor k_{y1} . A sta mira a comenso a essie dè stat possibij con vetor \mathbf{k} e donca con na corispondent energia E , Ma costi stat, fin-a a cand ël vetor \mathbf{k} a riva nen a avèj la component k_y che a riva al valor k_{y2} , a son tuti an sël seul con $k_y = k_{y1}$. A parte da k_{y1} fin-a a k_{y2} , an sël prim seul a-i é n'otav ëd sercc che a comprend costi stat, che a l'ha un ragg r e che a chèrs ëd surfassa con k^2 , pròpi coma a fà l'energia E .

An fonsion dl'energia E donca sta chèrsua djè stat N a l'é linear, e parèj ëdcò ël nùmer për unità 'd volum S . La densità djè stat $D_S(E)$ a ven da la derivà ëd S , e donca a resta costant ant l'interval che i l'oma considerà. A parte da cand l'energ'a a riva a corispone a k_{y2} dla figura 8, as arpét, për lè scond seul dè stat possibij, l'istèssa procedura, che as gionta a l'efèt del prim seul, e via fòrt parèj. An definitiva l'andament dla densità djè stat a arzulta cola ed figura 9 an manera qualitativa, e sempe tnisend cont ëd lòn ch'i l'oma dit ant ël cas ëd figura 7.

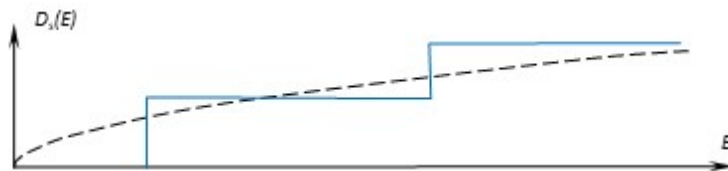


Figura 9 - Densità djè stat an làmina sutìla.

Fasend ij cont as peul verificché che aumentand l'energ'a, jè scalin a dvento pi bass e a la fin a tendo a esse bin approssimà da la fonsion ëd figura 8 (che a l'é nen disegnà ant l'istèssa scala).

Se le dimension che a ven-o strenzùe a son doe, disoma y e z , coma për un fil sutil, con j'eletron che a peulo bogèsse liber mach an diression x , ant lè spassi dij vetor \mathbf{k} jè stat a ven-o a trovèsse sù ëd pian normaj a l'ass k_y distansià coma prima, ma ëdcò su pian normaj a l'ass k_z ëdcò lor distansià, dal moment che tant π/l_y coma π/l_z a son diventà gròss. Jè stat a resto s-ciass mach ant la diression x , e donca a formo ëd linie pontegià an diression x , distansià fra 'd lor tant an diression y che an diression z .

Se as serco jè stat che a l'han energia nen pì gròssa che E , e donca nen pì gròssa che un dàit k , as peul vèdde da la figura 10, che la surfassa un su eut dè sfera con ragg k , socià a l'energia E , a riva al prim èstat possibil mach cand k_y a val π/l_y (che a l'é gròss), k_x a val π/l_x (che a l'é gròss), k_z a val π/l_z (che anvece a l'é cit). Da sta mira anans èl nùmer djè stat a comensa a chërse an manera linear con k , mentre l'energia a chers con èl quadrà ed k .

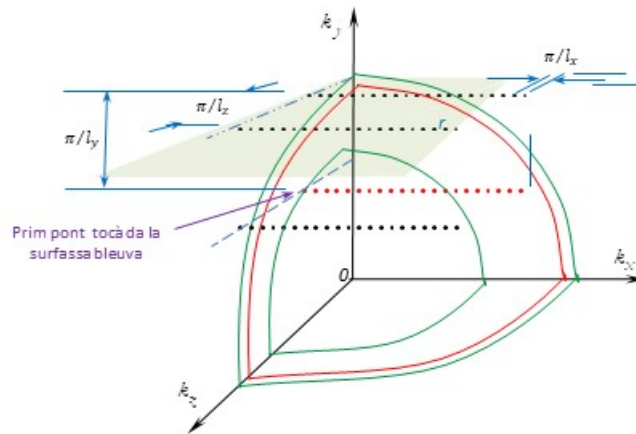


Figura 10 -

An figura 10 i l'oma arpresentà l spassi lè spassi dij vetor nùmer d'onda \mathbf{k} , andova as nòta che le linie xhe a conten-o jè stat, paralele a l'ass k_x , a son a la crosiera dij pian normaj a l'ass k_y e a l'ass k_z , fra 'd lor bin distansià.

Ab peul èdcò pensè è strenze tute e tre le dimension, fasend un "pont quàntich" che però, pèr nòstr but, a l'é nen d'anteresse.

Orbitaj molecular

Lòn ch'i l'oma vist fin-a si a propòsit d'anliure a ven da la teoria dj'eletron ed valensa, basà an sla tendensa dj'àtomo a completé èk seul estern con eut eletron. An costa teoria j'anliure a son stabilie fra doe àromo, contut che, pèr l'anliura metàlica, i l'oma suponù èl "gas d'rlrtron" arossimà coma eletron liber confinà amdrinta èl tòch ed metal.

Ant la teoria dj'orbitaj molecular as part da l'idèja che la combinassion dj'oritaj atòmich dij vari àtomo a dà orìgin a orbitaj molecular taj che j'eletron ed costi orbitaj a aparten-o pì nen a un dàit àtomo ma a tuta la molécola. Èl nùmer dj'orbitaj molecular che as formo a l'é l'istèss ed col dj'orbitaj atòmich che a concoro a combinèsse.

An general as peul di che j'orbitaj molecular a son an órdin pèr energia che a chèrs, e peui ant la mplécola j'eletron ed valensa a intro ant j'orbitaj molecular second el prinsipi d'esclusion ed Pàuli, vis-a-dì mem pì che doi eletron con spin opòst pèr ògni orbital, second èl prinsipi ed Aufbau, vis-a-dì ant l'órdin d'energia che a chèrs, second la régola ed Hund ò prinsipi dla màssims multiplissità dlè spin, vis-a-dì che j'eletron a van a ocupé, amt un sotlivél d'energia, èl nàssim nùmer d'orbitaj, an manera ed rende màssim èl nùmer total dè spin.. Pr'esempi, tre eletron che a intro ant n'orbital $2p$ a van a ocupé prina $2p_x$ con spin $+1/2$, peui $2p_y$ con spim $+1/2$, peui $2p_z$ con spin $+1/2$, an manera che lè spin total S a sia $S = +1/2 + 1/2 + 1/2 = +3/2$. Un quart eletron a andrà ant l'orbital $2p_x$ con spin $-1/2$, e via fòrt parèj.

Orbitaj d'anliura e d'anti-anliura

As supon che la combinassion linear fra le fonsion d'onda dj'orbitaj atòmich anteressà a arpresenta an manera matemàtica l'orbital molecular, I notoma che na fonsion d'onda da 's per chila elevà al quadrà a dà la

densità ed probabilità ed trovè l'eletron e donca an sto sens a l'é nen amportant sò segn, mentre èl segn a conta ant la combinassion linear ed doe fonsion d'onda.

J'onde che as combin-o a peulo esse an fase, e antlora as adission-o l'un-a com l'àutra, opura an contra-fase, e antlora as sottrà l'una da l'àutra. Ant èl prim cas a chers la probabilità ed trovè j'eletron fra le doe nos e as forma "**n' orbital d'anliura**" (dzorposission frontal) con energia pì bassa ed cola ed partensa, mentre ant lè scond cas as forma un pont fra le doe nos andova la probabilità ed trovè j'eletron a vè a zero, e as trata -ed "**n'orbital d'anti-anliura**" (dzorposission lateral) con energia pì àuta ed cola ed partensa.

Èdcò ambelessì, e con j'istèss criteri vist a sò temp, i podoma avèj orbitaj molecular d tipo σ e orbitaj molecular ed tipo π . An costi orbitaj molecular, qualunque a sia èl tipo, as forma sempe n'orbital d'anliura e n'orbital ed anti-anliura. J'orbitaj d'anti-anliura a son indicà giontand n'asterisch.

An costa teorìa sto método dla combinassion linear (che a l'é na semplificassion d'un problema dèsnò bin difìcil da arzòlve) a ven indicà coma **LCAO**. An pràtica, an sto cas, i l'oma che n'orbital molecular Ψ a liè d'at da la combinassion linear:

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i$$

andova Ψ a l'é l'orbital molecular, mentre ψ_i a son j'orbitaj atòmich che as combin-o, mentre c_i a son ij coeficent costant che a siabilisso èl pèis dij diferent orbitaj ant la combinassion. Sti coeficent a venta che a rendo la fonsion Ψ normalisà, e donca a venta che $\int_{V=0}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$

Pèr na molécola bi-atòmica (àtomo A e òtomo B), ji doi orbitaj atòmich che as combin-o ψ_A e ψ_B , a dan irigin ai doi orbitaj molecular: la prima, $\Psi_{anliura} = c_{Aanliura} \psi_A + c_{Banliura} \psi_B$, a l'é l'orbital d'anliura, mentre lè scond " $\Psi_{anti-anliura} = c_{Aanti-anliura} \psi_A - c_{Banti-anliura} \psi_B$ ", a l'é l'orbital d'anti-anliura. L'energia dl'orbital molecular d'anliura a l'é pì bassa dl'energia dl'orbitaj atòmich ed partensa, mentre l'energia dl'orbital molecular d'anti-anliura a l'é pì àuta dl'energia dl'orbitaj atòmich ed partensa, com a mostra figura 11.

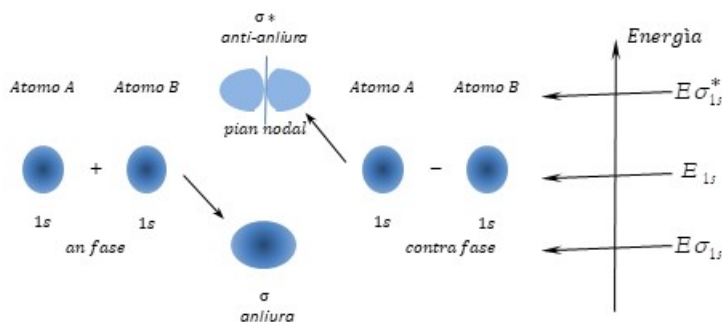


Figura 11 - Orbitaj molecular.

I l'oma, an general, che la combinassion ed n orbitaj atòmich (indicà con OA) a produv n orbitaj molecular (indicà con OM).

Condission pèr la formassion ed OM

Nen tuti j'orbitaj atòmich a peulo formé d'orbitaj molecular, ma costi as formo (ò a son significativ) mach cand a son rispetà tre condission.

La prima ed coste condission a l'é che j'energie dij doi orbitaj atòmich a sio istèsse opura nen tròp diferente. An efèt, se la diferenza d'energia a l'é gròssa, ij doi orbitaj molecular che as formerio a sarìo coincident, an pràtica, con j'orbitaj atòmich ed partensa, e donca a formo nen d'anliure; costi orbitaj a ven-o ciamà "**orbitaj nen d'anliura**".

La sconda condission a l'é che ij doi orbitaj a sio compatìbjm vis-a-di che a peussoi dzorpon-se an manera estèisa, e pèr sòn a venta che a sia diferent da zeru "***l'integral ëd zorposission S***":

$$S = \int_{V=\infty} \psi_A \psi_B dV \neq 0$$

e an costa manera ij doi orbitaj molecolar chr a arzulto a l'han energia duferenta fra 'd kor e da j'orbitaj ëd partensa. St'integral a peul esse a zero contut che j'orbitaj a ës zorpon-o, e sòn pèr rason ëd simetria.

La tersa condission a ven pròpi dal fàit che S a venta nen che a vada a zero pèr rason ëd simetria. Pr'esempi, la figura 12 a mostra coma na dzorposission che a produv nen orbitaj molecolar. Se l'ass fra le doe nos a l'é l'ass x e l'orbital A a l'é tipo s mentre l'orbital B a l'é tipo p_x , as nòta che la zorposission con segn positiv dël lòbo da dzora a ven anulà da cola con segn negativ dël lòbo da sota.

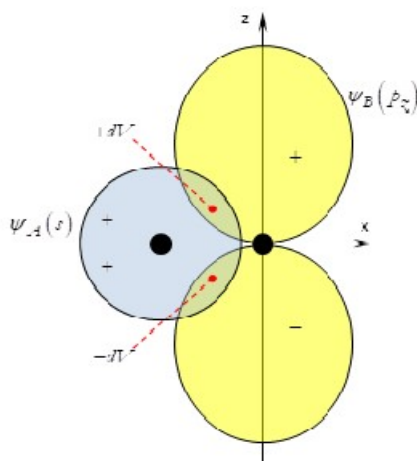


Figura 12 - OM nen possìbil pèr la tersa condission

Strutura a bande

Lè studi dj'orbitaj molecolar a l'ha vaire carateristiche e complessità se as van a studié le molécole dij diferent compòst chimich, ma ambelessì, pèr ij nòstr but, a interessa nen andé ant l'ancreus ant ij problema chmich, mentre a l'é amportant vardé lòn ch'a càpita ant un sòlid, e an particolar ant un cristal, a parte da un cristal metàlich.

Pèr le anliure metàliche i l'oma fàit l'ipòtesi dël "gas d'eletron", e peui i l'oma studiò, an costa ipòtesi, ël comportament dj'eletron confinà. I l'oma peui vist la teoria dj'orbital molecolar, che ambeless' i vardoma dè spantié a l'ansema ëd molécole che a formo ij cristaj. I comensoma a consideré che l'aprossimassion dël gas d'eletron liber a venta che a sia coregiù a tnisend cont dij jon positiv, e i daroma le linie prinsipaj dla teoria dle bande, andand peui un pòch pì ant l'ancreus.

Potensial reticolar

Ant un sòlid cristalin, i podoma 'ncora trascuré le assion fra eletron e eletron, ma i consideroma che ògni nos a génera un potensial coma col arèresentà an figura 13. Any la prima part ëd la figura a l'é arpresentà ël potensial generà da na nos ëd n'àtomo isolà, mentre ant la sconda part a l'é schematisà ël potensial che l'eletron a treuva andrinta a un cristal (che si a l'é arpresentà semplificà a un-a dimension) prodovù da l'adission dij potenziaj ëd tuti ij jon present.

As peul noté che an sij bòrd dël cristal (suponù gròss com as veul) a-i é cola bariera ch'i l'oma già vist, e che a ten confinà j'eletron. Mach an sël bòrd ël potensial a tend an manera assintòtica a zero, mentre andrinta al cristal ël potensial a l'é na sucession periòdica ëd buche an corispondensa dij jon, e con ëd massim con valor indicà con U_0 , che as treuvo a metà fra ògni doi jon.

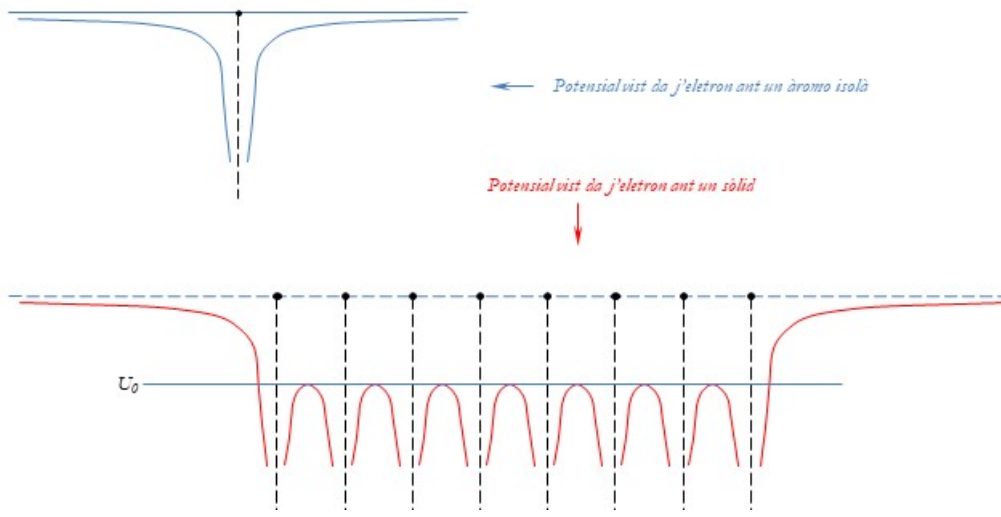


Figura 13 - Potenziàl vist da j'eletron

Le bande d'energia

I l'oma già vist ampressa, e pì anans i vëddroma con pì precision, che cand doi àromo as avzin-o fin-a a cand lr fonsion d'onda dj'eletron dij doi as dzorpon-o an manera significativa, ij livéj d'energia istéss ò davzin dij doi eletron as mës-cio a formé un livél d'anliura e un d'anti-anliura, separà sa un sàut d'energia. Pì èl cobiament èd j'àtomo a l'é strèt e pì a son separà ij doi livéj. Cand j'àtomo ch'as avzin-o, e che i suponoma tuti istéss, a son tanti, disoma N , ògni livél atòmich as separa an N livéj davzin, che a formo na "**banda èd kivéj d'energia**". che a l'ha na larghssa che an pràtica a dipend da quant j'àtomo a son davzin, ma bin pòch da quanti a son.

Ste banded'orbitaj as formo nen mach pèr j'orbitaj an tut ò an part ocupà da j'eletron ma 'dcò pèr orbitaj possibij ma liber. As peulo donca formé bande tute ocupà, bamde mese ocupà e mese libere e bande libere, Ste bande son ò a peulo esse separà da intervaj d'energia che a conteb-o nen d'orbitaj e donca a son intervaj d'energia proibì a j'eletron.

J'eletron pì intern dj'àtomo a ven-o bin pòch anteressà da sto fenòmeno, e an pràtica a resto anlià a sò atomo senza gròsse diferense con l'àtomo isolà, mentre a son motobin anteressà j'eletron èd valensa- I l'oma vist coma ant ij metaj, j'eletron che a formo costa banda a sio pì nen assegnà a n'àtomo precis, ma a aparten-o a tut èl cristal. An base a coma coste bande a son ocupà, i cristaj a l'han diferente proprietà fisiche, ma sòn i lo vëddroma peui. Ambelessì i vardoma d'esempi èd bande, e peui i vardoma la costion an manera pì analitica. An figura 14 i arportoma la formassion dle bande ant èl sòdio. As nòta la formassion èd na banda mesa ocupò e na banda d'autut libera, che per un cit interval a van ubn-a am sl'àutra.

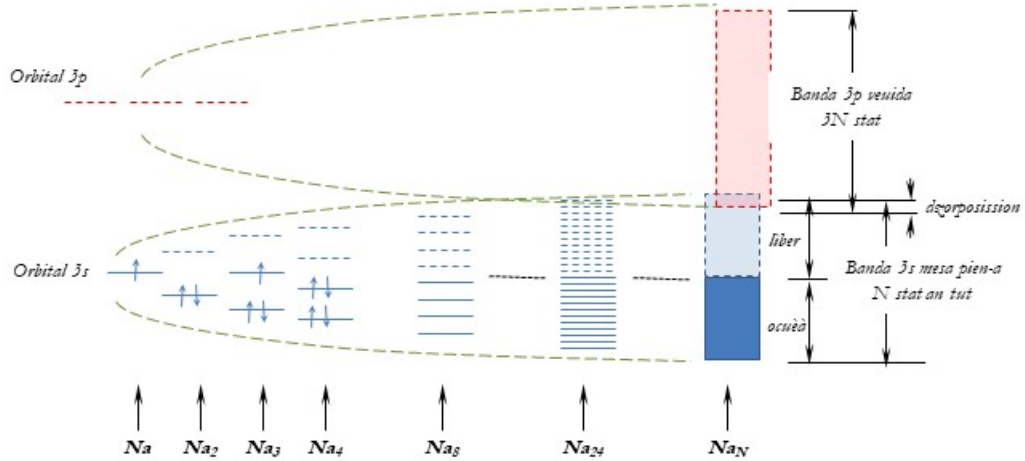


Figura 14 - Formassion dle bande ant èl sòdio

Potenzial periòdich unidimensional

I disoma che $V(x)$ a l'é un potenzial periòdich ed pass a , se a l'é sempe vera la relassion :

$$V(x + na) = V(x) \quad \text{andova } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

e donca an sto cas, l'equassion dè Schrödinger pèr n'eletron an sto potenzial, a cambia nen se $x \rightarrow x + na$.

Se $u_1(x)$ e $u_2(x)$ a son doe solussion linearment andipendente dl'equassion dè Schrödinger, antlora edcò $u_1(x + a)$ e $u_2(x + a)$ a son solussion. Dal moment che ògni solussion a l'é combimassion linear ed doe solussion andipendente, a venta 'dcò ch'a sia :

$$\begin{cases} u_1(x + a) = c_{1,1} u_1(x) + c_{1,2} u_2(x) \\ u_2(x + a) = c_{2,1} u_1(x) + c_{2,2} u_2(x) \end{cases}$$

Teorema ed Floquet e ed Bloch

Èl *teorema ed Floquet* a dis che ; *Fra le solussion dl'equassion dè Schrödinger a-i na esisto doe, ψ_1 e ψ_2 , che a l'han la proprietà che $\psi(x + a) = \lambda \psi(x)$ andova λ a l'é na costant.*

Pèr coste solussion a dovrò 'dcò arzulté che : $\psi(x + na) = \lambda^n \psi(x)$ andova $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

Se ψ a l'é na solussion, antlora i podoma scrivla, seconnd lòn ch'i l'oma vist, ant la forma:

$$\psi(x) = Au_1(x) + Bu_2(x)$$

Da le ugualianse scrivàe fin-a adéss i podoma edcò scrive che :

$$\begin{aligned} \psi(x + a) &= Au_1(x + a) + Bu_2(x + a) = A[c_{1,1}u_1(x) + c_{1,2}u_2(x)] + B[c_{2,1}u_1(x) + c_{2,2}u_2(x)] = \\ &= (Ac_{1,1} + Bc_{2,1})u_1(x) + (Ac_{1,2} + Bc_{2,2})u_2(x) \end{aligned}$$

Pèr che la proprietà $\psi(x + a) = \lambda \psi(x)$ a sia verificà, a venta che

$$\begin{cases} (Ac_{1,1} + Bc_{2,1}) = \lambda A \\ (Ac_{1,2} + Bc_{2,2}) = \lambda B \end{cases}$$

pèrchè oarèj i l'avr'o che $\psi(x + a) = \lambda Au_1(x) + \lambda Bu_2(x) = \lambda [Au_1(x) + Bu_2(x)] = \lambda \psi(x)$.

Èl sistema scrivù sù dzora a l'é un sistema linear omogéni ant le doe incògnite A e B , che a l'ha solussion significative se, e mach se, a l'é :

$$\begin{vmatrix} c_{1,1} - \lambda & c_{2,1} \\ c_{1,2} & c_{2,2} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Lè svilup dè sto determinant a l'é n'equassion algébrica dlè scond gré an λ , che a l'ha doe solussion, che i disoma λ_1 e λ_2 , che a soa vira a pèrmétto ed definì le doe solussion ψ_1 e ψ_2 dèl teorema ed partensa.

An efèt i l'oma che

$$\begin{aligned} (c_{1,1} - \lambda)(c_{2,2} - \lambda) - c_{1,2}c_{2,1} &= 0 \\ \lambda^2 - (c_{1,1} + c_{2,2})\lambda + c_{1,1}c_{2,2} - c_{1,2}c_{2,1} &= 0 \end{aligned}$$

I podoma vardé quaicòs ed pì su costi coeficent. Se i consideroma èl Wronskian dle le doe solussion ψ_1 e ψ_2 , vis-a-di $W(x) = \psi_1 \psi_2' - \psi_1' \psi_2$, i notoma che a val la relassion $W(x + a) = \lambda_1 \lambda_2 W(x)$, ma as peul

dimostré che ël Wronskian ëd doe autofoncion che a corispondo a l'istéss aytovalor a l'§ na costant, e donca a venta che a sia $W(x+a) = W(x)$ e da sòn a venta che $\lambda_1 \lambda_2 = 1$.

Le foncion ψ_1 e ψ_2 a peulo esse acetà se, e mach se,

$$|\lambda_1| = |\lambda_2| = 1$$

dèsnò as dimostra fàcil che se $|\lambda_k| \neq 1$ la foncion ψ_k a saria divergenta pèr $x \rightarrow \infty$ opura $x \rightarrow -\infty$. I podoma donca supone che

$$\lambda_1 = e^{ika} \quad ; \quad \lambda_2 = e^{-ika}$$

andova k a l'é un nùmer real. Le foncion ψ_k a son foncion periòdiche ëd k , e donca i podoma limitésse a consideré ij valor ëd k compèrès fra $-\frac{\pi}{a}$ e $\frac{\pi}{a}$. I l'avroma donca che a val, pèr coste autofoncion;

$$\psi(x+na) = e^{inka} \psi(x) \quad \text{con } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

La foncion d'onda a l'ha la stessa periodissità dël reticol, e pèr spostament ëd multipl dël pass a a cambia giusta la fase, còsa che a influiss nen an sla misura ëd qualonque grandéssa.

Lòn ch'i l'ona vist a l'é. an pràtica ël teorema ëd Bloch, che si da sota i vardoma d'enunsié e derivé an manera un pòch diferenta.

Ël **teorema ed Bloch** a part da lòn ch'a dis ël teorema ëd Floquet e a serca ij valor possibij pèr ël fator costant λ , pèr classifiché le solussion dl'equassion dë Schrödinger per l'energia, ant un potensial periòdich.

I comensoma a anticipé che na foncion dël tipo $\psi(x) = e^{\pm ikx} u_k(x)$ andova $u_k(x)$ a l'é na fonsiom periòdica con period a , (vis-a-di $u_k(x) = u_k(x+a)$), a l'é dël tipo dla foncion ch'i sercoma. An efèt;

$$\psi(x+a) = e^{\pm ik(x+a)} u_k(x+a) = e^{\pm ika} e^{\pm ikx} u_k(x) = e^{\pm ika} \psi(x)$$

ambelessì donca ël fator λ (fator ëd Floquet Q), a l'é na fase : $\lambda = Q = e^{\pm ika}$.

Ël fator ëd fase a càmbia nen la dèscrission dla f'sica dël sistema, dàuta da la foncion d'onda, che a resta l'istessa oër në spostament ëd a , pass dël potensial periòdich. Ël k che as treuva ant la fòrmula a l'é un paràmeter che a dà alfator ëd Floquet na série ëd valor possibij, com i vèddroma.

Ël **teorema ed Bloch** a dis che ; **Dòp avèj stabilì, mersi al teorema ëd Floquet, che le foncion d'onda solussion dl'equassion ëd Schrödinger d'un sistema con potensial periòdich a son taj da resté istesse, a meno d'un fator moltiplicativ** (fator dit "fator ëd Floquet Q"), **pèr lè spostament a d'un period :**

$$\psi(x+a) = Q\psi(x)$$

as dimostra che, an particolar, , che ste foncion d'onda a peulo esse scrivùe ant la forma :

$$\psi(x+a) = e^{\pm ika} \psi(x) \quad \text{opura} \quad \psi(x) = e^{\pm ikx} u_k(x)$$

andova $u_k(x)$ a l'é periòdica con l'istessa periodissità dël reticol : $u_k(x) = u_k(x+a)$

Le doe formulassion a son echivalente. An pràtica ël fator Q a peul mach pijé ij valor $Q = e^{\pm ika}$.

I pijoma pèr bom sto teorema, senza arportene tuta la dimostrassion. Le foncion d'onda dàite an costa manera, che a la fin a arzulto esse fàite da na foncion periòdica moltiplicà pèr n'onda pian.a a son ciamà le **foncion ëd Bloch**.

Periodicità della funzione d'onda

Il valore di k che compare nell'esponentiale. Ant la parte vista si chiama a il passo del reticolo periodico dell'atomo ed nostro cristallo ideale. Ambedue, e può più anzi, anche venire più comodo chiamare c il passo reticolare.

La funzione d'onda $\psi(x)$ a essere è costante periodicità, e si può definire un operatore di traslazione \hat{T} che applica la funzione $\psi(x)$ ed a distanza c . La funzione che si ottiene a dire che si sia un multiplo della funzione ed partenza, vale a dire che si chiama :

$$\hat{T}\psi(x) = t\psi(x) = \psi(x+c)$$

La costante t a dire che si abbia modulo unitario. Si operatore a essere applicato varie volte, e donca si può dire che scrive :

$$\hat{T}^n\psi(x) = t^n\psi(x) = \psi(x+nc) \quad \text{andova } n=0, 1, 2, 3, \dots$$

A si mira si può dire rappresentare le condizioni di periodicità di un reticolo periodico unidimensionale affinché dovendo le condizioni al contorno di Born-von Karman, che si suppona su una fila di N atomi, con N grande, sarà a anello. In queste condizioni, a parte da un atomo, dopo N trasferimenti, si torna ad un atomo. Applicando questo modello all'espressione si chiama si trova :

$$\hat{T}^N\psi(x) = t^N\psi(x) = \psi(x+Nc) = \psi(x)$$

Da si si può dire vedere che $t^N = 1$ e che t , un-a due N radici dell'unità, a essere scrivere come :

$$t = e^{2\pi i \frac{l}{N}} \quad \text{andova } l=0, 1, 2, \dots, N-1$$

A si mira si può dire definire k come: $k = \frac{2\pi l}{Nc}$ allora si chiama $t = e^{ikc}$, e donca si può dire scrivere

$$\psi(x+c) = e^{ikc}\psi(x)$$

Si può dire dire che la costante an costi termini: La probabilità di trovare l'elettrone nell'intervallo fra $\psi(x)$ e $\psi(x) + dx$ a essere $|\psi(x)|^2 dx$. Per che l'equazione di Schrödinger per un potenziale periodico con costante del periodo c , a essere soddisfatta da $\psi(x)$, a dire che la probabilità di trovare l'elettrone a essere la stessa per un istesso dx attorno a la posizione $x+nc$, andova n a essere un numero intero. Donca a dire che:

$$|\psi(x+nc)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad \rightarrow \quad \psi(x+nc) = C\psi(x)$$

andova C a essere una costante tale che $|C|^2 = 1$.

Si definisca k tale che si sia $C = e^{iknc}$ e donca si chiama $\psi(x+nc) = e^{iknc}\psi(x)$ e da questa si chiama che

$$\psi(x) = e^{-iknc}\psi(x+nc)$$

e se si moltiplicano i due membri per e^{-ikx} si ottiene :

$$e^{-ikx}\psi(x) = e^{-ik(x+nc)}\psi(x+nc)$$

allora la funzione $u(x) = e^{-ikx}\psi(x)$ a essere tale che $u(x) = u(x+nc)$ mentre l'equazione $\psi(x) = e^{ikx}u(x)$ a essere la soluzione dell'equazione di Schrödinger.

Modél ëd Kronig-Penney

An sto modél simplificà as dimostra che ant un potensial periòdich unidimensional fàit da buche 'd potensial separà da barriere 'd potensial sutile, com an figura 15, pèr d'eletron che a arsentò de sto potensial, as género ëd bande d'energia consentia, separà da intervaj d'energia proibìa.

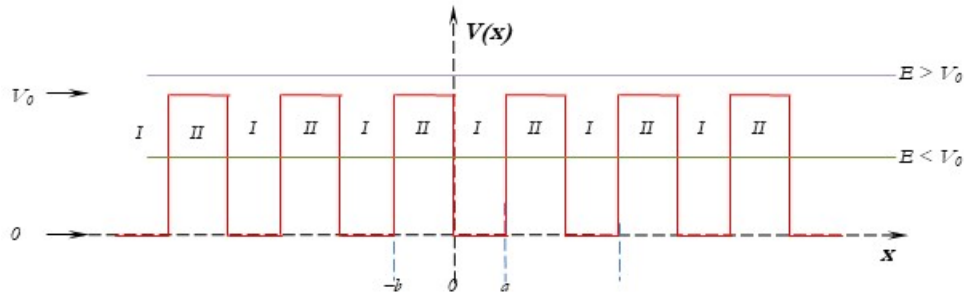


Figura 15 - Potenzial periòdich ëd Kronig - Penney

Com a arzulta da la figura, na fila ëd buche 'd potensial larghe a e separà da na bariera ëd potensial àuta V_0 e larga b , a formò un potensial unidimensiona con period $c = a + b$ (costant dël reticol).

L'equassion dë Schrödinger pèr l'eletron, da arzòlve, an corispondensa dla buca a l'é :

$$\text{Cand } 0 < x < a \quad \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \alpha^2 \psi(x) = 0 \quad \text{andova} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

An corispondensa dla bariera l'equassion dë Schrödinger a diventa

$$\text{Cand } -b < x < 0 \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \beta^2 \psi(x) = 0 \quad \text{andova} \quad \begin{cases} \beta = i\beta_- = i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} & \text{con } E < V_0 \\ \beta = \beta_+ = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} & \text{con } E > V_0 \end{cases}$$

Le solussion ëd coste equassion a son, com i l'oma vist a sà temp:

$$\begin{aligned} \text{ant la buca} \quad \psi_1(x) &= A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x) & \text{cand } 0 < x < a \\ \text{ant la bariera} \quad \psi_2(x) &= C \sin(\beta x) + D \cos(\beta x) & \text{cand } -b < x < 0 \end{aligned}$$

arcordand che cand $\beta = i\beta_-$ a l'é anmaginari le fonsion trigonometriche a dvento iperbòliche.

Condission al contorn

A venta che a-i sia continuità, passand da la bariera a la buca, e al contrari, fra le fonsion d'onda e fra soe derivà prime. An sla frontera an posission $x = 0$ (istessa a tute j'altre) a venta donca che

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \rightarrow B = D \quad ; \quad \left. \frac{\psi_1(x)}{dx} \right|_0 = \left. \frac{\psi_2(x)}{dx} \right|_0 \rightarrow \alpha A = \beta C$$

Condission ëd periodissità

Antant i disoma che $c = a + b$ a l'é ël pass ëd nòstr reticol. Dal teorema ëd Bloch as decuv che la fonsion $\psi_1(x)$ ant ël pont a a venta che a sia ugual a la fonsion $\psi_2(x)$ ant ël pont $-b$ moltiplicà pëf ël fator e^{ikc} e sòn a val ëdcò pèr le derivà prime dle doe fonsion ant j'istess pont. Sòn a pòrta d'altre doe condission che a venta ch'a sio rispetà. I podoma donca scrive:

$$\psi_1(a) = \psi_2(-b)e^{ikc} \rightarrow A \sin(\alpha a) + B \cos(\alpha a) = [-C \sin(\beta b) + D \cos(\beta b)]e^{ikc}$$

$$\left. \frac{\psi_1(x)}{dx} \right|_a = \left. \frac{\psi_2(x)}{dx} \right|_{-b} e^{ikc} \rightarrow \alpha A \cos(\alpha a) - \alpha B \sin(\alpha a) = [\beta C \cos(\beta b) + \beta D \sin(\beta b)]e^{ikc}$$

I l'oma donca quat equassion che a përmëtto ëd trovè le quat incògnite A, B, C, D .

$$\begin{cases} B = D \\ \alpha A = \beta C \\ A \sin(\alpha a) + B \cos(\alpha a) = [-C \sin(\beta b) + D \cos(\beta b)]e^{ikc} \\ \alpha A \cos(\alpha a) - \alpha B \sin(\alpha a) = [\beta C \cos(\beta b) + \beta D \sin(\beta b)]e^{ikc} \end{cases}$$

Solussion dël problema

I partoma dal sistena dle quat equassion ch'i l'oma trovà sù dzora.

I podoma sostituì le prime doe equassion ant le sconde doe, e parèj is portoma a traté doe equassion dël prim gré an doe incògnite, A e B . Fàita la sostitussion i multiplicoma la prima dle doe pë β e i otnoma: che i podoma scrive an manera ordinà coma:

$$\begin{cases} \beta A \sin(\alpha a) + B \beta \cos(\alpha a) = [-\alpha A \sin(\beta b) + B \beta \cos(\beta b)]e^{ikc} \\ \alpha A \cos(\alpha a) - \alpha B \sin(\alpha a) = [\alpha A \cos(\beta b) + \beta B \sin(\beta b)]e^{ikc} \end{cases}$$

e peui i cheujoma le variàbij e ordinoma:

$$\begin{cases} A[\beta \sin(\alpha a) + \alpha e^{ikc} \sin(\beta b)] + B[\beta \cos(\alpha a) - \beta e^{ikc} \cos(\beta b)] = 0 \\ A[\alpha \cos(\alpha a) - \alpha e^{ikc} \cos(\beta b)] + B[-\alpha \sin(\alpha a) - \beta e^{ikc} \sin(\beta b)] = 0 \end{cases}$$

Sto sistema a l'é fàit da doe equassion algèbriche dël prim gré ant le variàbij A e B , e a l'ha na solussion nen banal (tuti zero) se sò determinant (dij coeficent) as anula. Sto determinant, ugualià a zero e svilupà, a produv, dòp vaire passàgi che i stoma nen a arpoté, l'equassion:

$$\cos kc = \cos(\alpha a) \cos(\beta b) - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a) \sin(\beta b)$$

A sta mira, pë rivé a na solussion dël problema, i definima:

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} \quad ; \quad \eta = \frac{E}{V_0} \quad \text{e donca} \rightarrow \begin{cases} \alpha = \alpha_0 \sqrt{\eta} \\ \beta_+ = \alpha_0 \sqrt{\eta - 1} \\ \beta_- = \alpha_0 \sqrt{1 - \eta} \end{cases}$$

e i arcordoma 'dcò che $\cos(ix) = \cosh(x)$; $\sin(ix) = \sinh(x)$. Sostituend i l'oma:

Për $0 < \eta < 1$; ($E < V_0$)

$$\cos(kc) = f(\eta) = \cos(\alpha_0 a \sqrt{\eta}) \cosh(\alpha_0 b \sqrt{1 - \eta}) + \frac{1 - 2\eta}{2\sqrt{\eta(1 - \eta)}} \sin(\alpha_0 a \sqrt{\eta}) \sinh(\alpha_0 b \sqrt{1 - \eta})$$

Për $\eta > 1$; ($E > V_0$)

$$\cos(kc) = f(\eta) = \cos(\alpha_0 a \sqrt{\eta}) \cos(\alpha_0 b \sqrt{\eta - 1}) - \frac{2\eta - 1}{2\sqrt{\eta(1 - \eta)}} \sin(\alpha_0 a \sqrt{\eta}) \sin(\alpha_0 b \sqrt{\eta - 1})$$

Solussion gràfica

I notoma sùbit che, la fosiòn a dipend da η a drita dla notassion $f(\eta)$ e da k a sinistra dla notassion, e peui i notoma che drita a-i é un member che a l'é nen limità, mentre a sinistra a-i é un termo che anvece a l'é limitò fra -1 e $+1$.

I l'oma donca che l'equassion a peul esse sodisfàita mach cand $f(\eta)$ a l'ha un valor comprèis fra -1 e $+1$, e sòn a càpita mach pèr dàit segment ed valor dla variàbul η , vis-a-di pèr dàit intervaj dl'energìa E dl'eletron.

La solussion a peul esse gràfica se i arpresentoma èl member ed drita an coordinà cartesian-e vis-a-di $f(\eta)$ an fonsion ed η , e i trassoma le doe linie $f(\eta) = \pm 1$. Ij pont dla fonsion che a peulo avèj un significà fisich a son coj comprèis fra le doe linie limit che a comprendo ij valor possibij pèr èl member dè sinistra $\cos(kc)$.

Èl "pento ed Dirac"

I consideroma èl cas $V_0 > E$, e donca cand $\beta = i\beta_- = i\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$, e i podoma scrive nùstra equassion coma:

$$\frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a) \sinh(\beta b) + \cos(\alpha a) \cosh(\beta b) = \cos(kc)$$

Pèr fé le còse pì sempie, però, i podoma supòn-e dè strenze la bariera e ausséla, an manera ed trasformela ant na fonsion δ ed Dirac. An costa ipòtesi $V_0 b$ a resta na costant finìa. I consideroma donca na fila anfinìa ed fonsion δ distansià da intervaj $a \rightarrow c$. I l'oma 'dcò: $\cosh(\beta b) \rightarrow 1$; $\sinh(\beta b) \rightarrow \beta b$. Antlopa i podoma scrive:

$$\begin{aligned} \frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\alpha\beta} \beta b \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) &= \frac{2mV_0 - 2mE_0 + 2mE}{2\alpha\beta\hbar^2} \beta b \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \\ &= \frac{mV_0 b}{\alpha\hbar^2} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \frac{mV_0 b a}{\hbar^2 a} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(kc) \end{aligned}$$

e se i butoma che $M = \frac{mV_0 b a}{\hbar^2}$, e vist che $a \rightarrow c$, nostra equassion a diventa:

$$f(\alpha a) = M \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

I l'oma suponù che, contut che V_0 a vada vers l'anfinì e b a vada vers zero, èl prodòt $V_0 b$ as manten costant, i podoma supòn-e costa costant tal che a sia $M = 5$, giusta pèr avèj n'esempi numèrich.

I l'oma ciamà $f(\alpha a)$ èl prim member ed nòstra equassion e i arportoma an figura 16 l'arpresentassion gràfica ch'i l'oma dèscrivù sù dzora.

An costa arprementassiom a son evidensià ij valor ed la variàbil αa che a dan un sens fisich a l'ugualiansa $f(\alpha a) = \cos(ka)$.

Dal moment che i l'oma butà che $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, a la fin i l'oma che le region evidensià an giàun an figura 16, a corispondo a valor dl'energìa possibij e a son le "bande d'energìa possibij, mentre j'àutri valor a corispondo a le "bande d'energìa proibie.

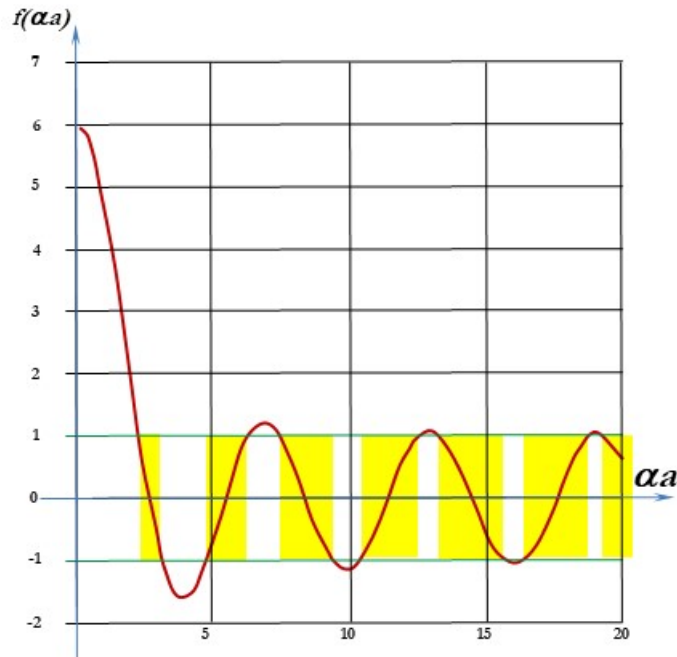


Figura 16 - Origini delle bande d'energia.

Il problema visto come si formano le bande d'energia in un cristallo, e in seguito l'argomento in una sessione dedicata alla fisica dello stato solido.

Relazione di dispersione fra E e k

Si considera adesso come si relaziona fra l'energia e il numero d'onda. Si considerano i due casi limite, il primo con barriera di potenziale tale che $V_0 = 0$; $V_0 b = 0$; $M = 0$, cosa che corrisponde all'elettrone libero, e il secondo con $V_0 \rightarrow \infty$; $V_0 b \gg 1$; $M \gg 1$, che corrisponde all'elettrone in una barriera di potenziale.

Per il primo caso si trova che l'equazione $f(\alpha a) = \cos(\alpha a) = \cos(ka)$ e dunque si trova che $\alpha = k$, e dunque $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = k \rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Questa energia può assumere qualunque valore.

Per il secondo caso si trova che il termine che contiene M è molto grande, e si consente la soluzione dell'equazione quando è uguale a zero, e dunque quando $\sin(\alpha a) = 0$ e dunque quando la nostra equazione diventa $\alpha \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{a}$ dove $n = 1, 2, 3, \dots$ e da qui si ricava che $E = \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2m}$ con $n = 1, 2, 3, \dots$. In questo caso l'energia è discreta e dipende direttamente da k , e l'energia può assumere solo valori discreti.

Se invece si considera un caso intermedio e si applica la nostra equazione $f(\alpha a) = \cos(ka)$, da qui si può ricavare la relazione di dispersione invertendo questa funzione, cosa che si può fare, per adesso, solo numericamente. Ma si può avere un grafico indicativo, che si andrò a studiare meglio e più in dettaglio in un'altra sessione e in una sessione dedicata alla fisica dello stato solido.

Per questa rappresentazione si dovrà come si vede nella figura 17. dove si è riportato a sinistra nella parte della figura 16, girando di 90° e poi ruotando in modo orizzontale il grafico delle bande consentite e delle bande proibite.

Per la parte della figura si è riportata la relazione fra l'energia e il numero d'onda in modo da presentare che l'energia è legata al valore αa ma non è direttamente proporzionale. La figura è dunque solo indicativa, e si applica in modo più preciso su questi argomenti parlando di fisica dello stato solido.

Na còsa che a peul esse arlevà a l'é che, an sto model, a l'é che se as considera na bariera sempe pì àuta, le bande as èstrenzo motobin , fin-a un sol autovalor d'energìa (e sòn a apròssima el cas dj'element isolant). Se as considera anvece la bariera che a v'va vers zero, le bande as èslargo e j'intervaj proibì as èstrenzo fin-a a spari (e sòn a apròssima j'elemen bon comdutor).

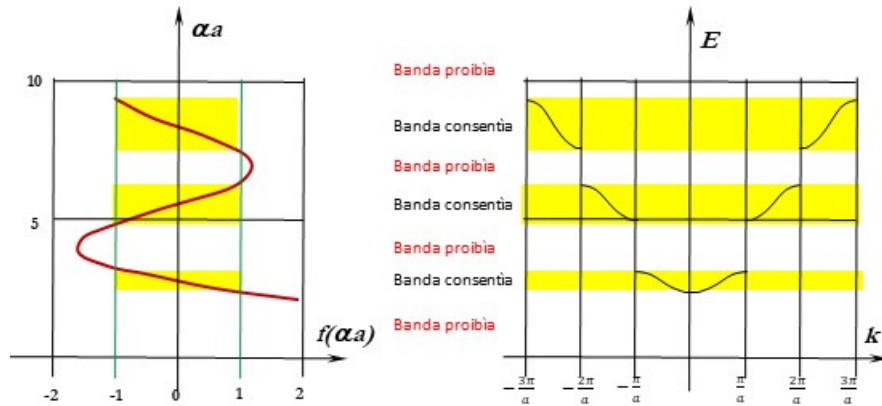


Figura 17 - Relassion ed dispersion $E(k)$

Livél ed Fermi - Energia ed Fermi

Èl "**livél ed Fermi** E_f " d'un còrp sòlid a ven definì coma el travaj termodinàmich necessari për gionté n'eletron al còrp midem. As capiss donca sàbut che ogni element ò compòst ò, an general, ogni sostansa sòlida (sì is arferima an manera implicita a cristaj, contut che a peussa nen essijne da manca) a l'avrà un sò livél ed Fermi. A ven èdcò dit "**potensial chimich** μ " dl'eletron.

Se ant un sircuit eletrònich, senza baterie ò d'òutri tipo ed generator, fra ij pont A e B a-i é na diferensa ed potensial $V_A - V_B$ fra ij doi pont, sòn a veul di che fra ij doi pont a-i é na diferensa ed potensial chimich anlià a la diferensa ed potensial da la fòrmula $V_A - V_B = \frac{\mu_A - \mu_B}{-e}$, andova $-e$ a l'é la cària dl'eletron. Se j'eletron a l'han la possibilità ed bogèsse, amlora a-i sarà na corent dal potensial p' àyt al potensial pì bass, e donca j'eletron a passran dal μ pì bass al μ pì àut.

An echilibri, a rason ed costa migrassion d'eletron, e se ant el sircuit a-i son nen generator e a-i son nen diferense ed temperatura, ij livéj ed Ferni a dvento tuti istéss, e donca as peulo pì nen misuré diferense ed tension fra doi pont.

As dis, anvece, "**energia ed Fermi** E_f " el valor dl'energìa d'energìa d'el livél pì àut ocupà da n'eletron ant un cèrp a la temperature d'el zero assolut.

I tornroma a parlé d'el sto argoment pì anans ant el capitol ch'a ven, parland ed Mecànica Quantidica Statistica.

pàgina venida

Mecanica Statistica Quantistica

I l'oma vist fin-a si che vaire problema a peulo esse arzolvù an manera precisa mach cand i l'oma da fé con bin pòche partìcole. Èl pì dle vire i l'oma avù da manca èd modèj motobin semplificà che, macassia, a l'han dane bon-e informassion an slè stat dij sistema èd vaire partìcole.

La Mecànica Statistica, macassia, a peul dé èd bon-e informassion an sël comportament d'un sistema quantistich fàit da un nùmer gròss èd partìcole, senza da manca è pensè a n'equassion pèr ògni partìcola.

Èl concèt èd base pèr stabli (ò magari stimè) lè stat dinàmich d'un sistema èd N partìcole, con N d'òrdin èd grandèssa dèl nùmer d'Avogadro, a l'é èl calcolè la probabilità èd distribussion dle partìcole fra ij vari stat dinàmich andova le partìcole a peulo trovèsse.

Dàite donca N partìcole, ognidun-a èd coste a l'avrà nè stat d'energia ε_i . andova l'indes i a peul indiché un livèl discret d'energ'a fra coi possibij, opura èdcò a podr'o arfer'sse a un domini cont'nuo èd valor (ambeless' i consideroma n'ansema èd valor discret).

A un dàit temp t , i l'avroma donca che a-i saran n_1 partìcole con energia ε_1 , n_2 partìcole con energia ε_2 , e via fòrt parèj, an manera che, se U a l'é l'energia interna total dèl sistema, i l'avroma :

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i \quad ; \quad U = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots = \sum n_i \varepsilon_i$$

Se èl nùmer dle partìcole a l'é costant, antlora as dis che èl sistema a l'é sarà, mentre se èl sistema a l'é isolà, antlora èdcò U a l'é costant.

Echilibri statistich

A l'é lògich pensè che ant ògni sistema èd coj ch'i l'oma dèscrivù si dzora a-i sia , a-i sia na distribussion dle N partìcole fra ij diferent livèj d'energia, che a sia pì probàbil (ò pì favorìa) rispèt a tute j'altre. Èl sistema a tira a portèsse an costa configurassion, e na vira che a la treuva a tira a rsté an costa configurassion, mach fasend èd cite variassion antorna a sto pont, taj che a livèl macroscòpich as nòto nen variassion.

Cand èl sistema a riva an coste condission, as dis che a l'é an echilinri statistich. e pèr seurte da costa situassiom a-i ç da manca èd na fòrsa da fòra.

Probabilità èd na distribussion

Pèr stabli la probabilità che a l'ha na dàita distribussion dle N partìcole ant jè srar disponibij as considera quante che a son le configurassion che a dan cola distribussion.

La probabilitù èd na dàita partission a l'é donca proporsional al numer dle diferente manere d'otenla. A l'é ciàir che coste manere a son considerà tute equiprobàbij.

Nùmer djè stat èd base

Èd sòlit n'autofonsion èd na partìcola a l'ha un nùmer anfini dè stat possibij, ma a peul esse pì d'antèresse limitè costi stat a un nùmer M . I arpjoma ampresa e i completoma lòn ch'i l'oma vist prima, cand i consideroma d'avèj M stat possibij e N partìcole da piassé an costi stat . I voroma savèj quante possibilità (stat èd base) a-i son èd fé costa operassion, an fonsion dèl tipo èd partìcole che i suponoma d'avèj.

I comensoma a vardé quanti a son jè stat possibij e peui i vèddroma coma costi stat a peulo esse ocupà am fonsion d'energia dle partìcole, che a soa vira a l'é anlià a la temperatura. tnisend cont che a la temperatura dèl zero assolut, tuti jè stat pì bass a son ocupà da le partìcole, con diferense fra partìcole distinguibij, boson identich e fermion identich.

Particole distinguibij

An sto cas jè stat a peulo esse arpetù, e donca ògni partìcola a l'ha M stat possibij. Dal moment che le particole a son N , jè stat possibij èd nòstr sistema a saran:

$$N_{stat} = M^N$$

e donca i podroma avèj M^N stat possibij (autovalor) pèr nòstra equassion ch'i l'avio ciamà $|\psi_{a,b,c,\dots,n}\rangle$ (autofansio dël sistema).

Boson idèntich

An sto cas a-i é nen un limit a le particole che a peulo ocupé në stat. Se i suponoma che ògni stat a sia na casela, pèr fé un-a dle pèrmutassion i comensoma a piassé un-a dle N particole ant un-a dle M caséle, e donca i l'oma M diferente possibilità. Se i pensoma che a conta l'òrdin dle particole, e dal moment che ant l'istèssa casela i podoma buténe n'àutra, ò davanti ò darera, pèr la sconda partìcola a-i son $M + 1$ diferente possibilità, e parèj ògni partìcola a gionta na caséla a cole possibij, e a la fin le possibilità èd piassé le particole a arzulto:

$$M(M+1)(M+2)\cdots(M+N-1) = \frac{(M+N-1)!}{(M-1)!}$$

e as peul sùbit vèdde che se i l'avèisso mach në stat ($M = 1$) le possibij pèrmutassion dle particole a sarìo $N!$. Dal moment che l'òrdin a conta nen, a venta 'ncora divide pèr $N!$, e a la fin i l'oma:

$$N_{stat} = \frac{(M+N-1)!}{N!(M-1)!}$$

Fermion idèntich

Se i pensoma a l'istèssa manera èd formé le fonsion èd base, i podoma supon-e che la prima partìcola a l'ha M possibilità, la sconda a l'ha mach pì $M - 1$ possibilità, dal moment che le ripetission a son nen consentie e via fòrt. L'òrdin a l'ha nen amportansa e donca tute le pèrmutassion a son consentie. An total jè stat possibij a son:

$$N_{stat} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

Distribussion tèrmiche fonsion dl'energia

Ste distribussion a antèresso motobin ant lè studi dij semiconductor e dla relativa eletrònica. I arcordoma che tuta la mecànica quantìstica che i l'oma tratà e che i tratoma, a l'ha èl but, an nòstre intension, èd fé da base a costi studi, e magari, se i podroma 'ncora félo, a la fisica dlè stat sòlid.

Ste distribussion a derivo da la mecànica statistica, che pèr adèss a l'é nen nòstra intension dè svilupé, e donca ambelessi i arportoma giusta j'arzultà, che però a son motobin amportant da ten-e an considerassion, senza andé tròp ant ij particolar.

Le assunsion che as fan an partensa a determino èl tipo èd distribussion che as oten, ognidun-a con sò camp d'aplicassion.

Distribussion èd Maxwell-Boltzmann

Costa a l'é na distribussion dla Mecànica Clàssica che, arferìa a un gran nùmer èd molécole, a ffa part dla teorìa cinética dij gas, an particolar pèr lòn ch'as arferiss a la velocità dle nolécole (agitassion tèrmica). Ambelessi is arferima a un gran nùmer N èd particole qualonque e soa energia.

I comensoma a consideré un sistema d N particole identiche e distinguibij, che a peulo esse piassà an s livéj d'energia, a parte da un livèl ε_l , èl pì bass, andova a-i son n_l particole. Për ampini sto livèl as sern la prima particola fra le N , donca a-i son $N-1$ manere èd sernla. Për la sconda particola le manere èd sernla a son mach pì $N-2$, për la tersa particola le manere a son $N-3$, e via fòrt parèj. për tute le n_l particole dèl prim livèl. Le diferente manere W'_1 d'ampini sto livèl a son antlora:

$$W'_1 = N(N-1)(N-2)\cdots(N-n_1+1) = \frac{N!}{(N-n_1)!}$$

An costa manera, però, i l'oma considerà diferente le diferente disposission dj'istessi n_l element, mentre ambelessi an antereso mach le diferente combinassion èd particole e nen an che órdin a son. A venta donca ancora divide për le disposission possibij èd n_l element, e i otnoma la molteplissità W_1 dèl prim livèl d'energia che a val :

$$W_1 = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

Për lè scond livèl d'energia ipartoma da $N-n_1$ particole e, aplicand j'istèssi cont, i trovoma che

$$W_2 = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!}$$

A l'istèssa manera as treuva W_3 , e via fòrt fin-a a W_s . A la fin i l'oma che la molteplissità W dla distribussion $n_1, n_2, n_3, \dots, n_s$ a l'é (stoma nen a fé ij passagi):

$$W = W_1 W_2 W_3 \cdots W_s = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \cdots n_s!}$$

Degenerasson diè stat i-ésim

Lòn ch'i l'oma dit si dzora a va bin se, com i l'oma dit an prinsipi, tute le configurassion a l'han l'istessa probabilità èd capitè. Sòn però a peul èdcò nen esse vèra. A peul esse, an general, che le n_i particole che a son al livèl d'energia d'indes i , a l'abio g_i stat diferent che a peulo pijé, e antlora le diferente possibilità èd piassé le n_i particoleant èl livèl a dvento $g_i^{n_i}$ anvece che mach un-a. Sòn a val, an general, per tuti ij livéj- A la fin i l'oma che :

$$W_{MB} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

andova i l'oma cianà W_{MB} la molteplissità èd na distribussion èd Maxwell-Boltzmann.

Arserca dèl màssim

I l'oma dit che la probabilità èd na distribussion a l'é proporsional a soa molteplissità. Dal moment che N a l'é costant, èdcò la quantità $P_{MB} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$. Èd costa quantità i calcoloma èl logaritmo natural, e i sercoma peui la configurassion che a rend màssim sto logaritm.

$$\ln(P_{MB}) = n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + n_3 \ln g_3 + \dots - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) - \ln(n_3!) - \dots$$

e se i dovroma la fòrmula dè Stirling: $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$, e suponend che ij nùmer n_i a sio gròss :

$$\begin{aligned}\ln(P_{MB}) &= n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - [n_1 \ln(n_1) - n_1] - [n_2 \ln(n_2) - n_2] - \dots = \\ &= -n_1 \ln\left(\frac{n_1}{g_1}\right) - n_2 \ln\left(\frac{n_2}{g_2}\right) - \dots + n_1 + n_2 + \dots = N - \sum n_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right)\end{aligned}$$

Èl massim as treuva cand as anulo le variassion pèr cit spostament dle n_i , donca cand $d(\ln P) = 0$ e donca cand $d\left[\sum n_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right)\right] = 0$. A venta peui ten-e cont che a venta ch'a sia $N = \text{costant}$ e $U = \text{costant}$.

Pèr ten-e cont ëd coste tre condission as deuvro ij "moltiplicator ëd Lagrange", dont i stoma nen a fé teoria e svilup, che a sarìo fòra ëd nòstr but, ma i tajoma curt con j'arzultà.

I giontoma doi paràmeter, che pèr adèss a son nen mèj determinà, α e β , taj che a vala la relassion :

$$\sum \left[\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) \right] dn_i = 0$$

e pèr tuti j'ndes i la condission d'echilibri a dventa : $\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) = 0$, e donca:

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

Parameter fisich socià a α e β

As trata adèss ëd capì a còsa a son anlià e còsa a arpresento, da na mira fisica, ij doi moltiplicator ëd Lagrange ch'i l'oma dovrà.

Comensoma a vardé ël paràmeter α . Cost paràmeter a l'é colegà al nùmer total ëd particole dël sistema, dal moment che i l'oma:

$$N = \sum n_i = \sum g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

A sta mira i definima ël termo Z che i disoma **fonsion ëd partission** dël sistema e che a l'é : $Z = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$, e donca da lòn ch'i l'oma vist $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$. Arcordand l'espression trovà prima pèr n_i , i l'oma:

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Adèss as trata ëd definì ël parameter β , e soa relassion con l'energia total dël sistema U . I l'oma che:

$$U = \sum n_i \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i \quad \text{andova} \quad Z = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

ma se i foma la derivà. rispét a β , dla fonsion ëd partission Z , i otnoma $\frac{dZ}{d\beta} = -\sum \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ e donca :

$$U = \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \left(\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \frac{d \ln Z}{d\beta}$$

A sta mira i podoma 'dcò definì n'energ'a média per particola ε_{media} , che a val: $\varepsilon_{media} = \frac{U}{N} = \frac{d \ln Z}{d\beta}$ e da s' a ven che Z , U , ε_{media} a son fonsion ëd β .

A sta mira i disoma che da la teoria dle colòne 'd gas sota l'assion dla gravità as peul deduve (e si noiàutri i lo foma nen) che ël paràmeter β ch'i l'oma dovrà a peul esse indicà coma $\beta = \frac{1}{k_B T}$, andova k_B a l'é la costant ëd Boltzmann e T a l'é la temperatura assoluta. A peul ëdcò serve l'arcordé che la costant k_B a peul esse definìa coma rapòrt fra energia e temperatura $k_B = U / T$

I podoma amlora scruve:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \quad ; \quad n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \quad \text{e sicoma} \quad d\beta = -\frac{dU}{k_B T^2} \quad \text{antlora} \quad U = k_B N T^2 \frac{d}{dT} \ln(Z)$$

e l'energia media për partìcola a diventa : $\epsilon_{media} = \frac{U}{N} = k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln(Z)$.

Da si as peul vèdde che la temperatura d'un sistema an echilibri a l'é corelè a l'energia media dle partìcole, e la relassion a dipend da la struttura dël sistema midem.

I arpijoma l'espression che a dà la popolassion n_i dl'è stat i , vis-a-dì $n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$ e i vèddoma che pì l'esponent a l'é gròss an valor assolut e pì n_i a l'é cit a na dàita temperatura. Se la temperatura a riva al zero assolut mach ël livèl fundamental a ven ocupà. Man man cue la temperatura a chèrs a comenso a esse ocupà j'è stat superior.

Për lòn che an anteréssa i podoma fèrmesse ambelessì.

Distribussion ëd Fermi-Dirac

La statistica ëd Fermi-Dirac a part da doe assunsion ëd base, dont la prima a l'é che le partìcole a son identiche e indistinguìbij, mentre la sconda a l'é che le partìcole a ubidisso al prinsipi d'esclusion ed Pàuli, parèj com i l'oma vistlo prima.

Costa a l'é la statistica la pì interessantaan nòstr but, dal moment che as àplica a j'eletron (che a son giusta ëd fermion, com i l'oma vist) e a devra ij prinsipi dla Mecànica Quantìstica.

Molteplissità dla distribussion

An sto cas i savoma che un dàit estat energétich ϵ_i a peul esse g_i vire degenerà e che le n_i partìcole che a peulo sté ant l'è stat a peulo mach esse mem pì che g_i , dal moment che a venta ch'a rispéto ël prinsipi g'esclusion ëd Pàuli.

I foma com i l'oma fòit con la distribussion ëd prima, con la diferensa che ambeless', për ògni livèl ϵ_i , i l'oma n_i partìcole da buté an g_i pòst, con $n_i \leq g_i$. Le manere diferente ëd piassé le partìcole a sarìo :

$$W_i' = g_i (g_i - 1) (g_i - 2) \dots (g_i - n_i + 1)$$

ma an costa manera as conterìo separà le permutassion dj'istesse partìcole fra 'd lor, e donca a venta 'ncor divide për $n_i!$. As otem

$$W_i = \frac{g_i (g_i - 1) (g_i - 2) \dots (g_i - n_i + 1)}{n_i!} = \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

e donca an total i l'avroma :

$$W_{FD} = \prod_{i=1}^s \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

Distribussion pì probàbil

Com i l'oma fàit con la distribussion ëd MB, ëdcò ambelessì i sercoma ël massim nen dla fonsion ma ëd sò logaritm natural. I sercoma donca la situassion andova $d(\ln W_{FD}) = 0$, sempe dovrand la fòrmula dë Stirling: $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$, e suponend che ij nùmer n_i a sio gròss. I l'oma

$$\begin{aligned} \ln W_{FD} &= \sum_i g_i \ln g_i - g_i - \left[(n_i \ln n_i - n_i) + (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) - (g_i - n_i) \right] = \\ &= \sum_i g_i \ln g_i - g_i - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) + g_i - n_i = \\ &= \sum_i g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) \end{aligned}$$

e se i calcoloma diferensial pèr variassion ëd n_i i trovoma :

$$d(\ln W_{FD}) = - \sum_i [\ln n_i - \ln (g_i - n_i)] dn_i = 0$$

Com i l'oma già vist con la distribussion ëd MB. ël sistema a l'é sarà e isolà, e donca i l'oma 'dcò che $\sum_i dn_i = dN = 0$; $\sum_i dn_i \varepsilon_i = 0$.

Ëdcò ambelessì, com i l'oma fàit prima, i dovroma ij multiplicator ëd Lagrange e i scrivoma :

$$\begin{aligned} \ln n_i - \ln (g_i - n_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i &= 0 \\ \ln \frac{n_i}{g_i - n_i} = -\alpha - \beta \varepsilon_i &\rightarrow \frac{n_i}{g_i - n_i} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \end{aligned}$$

e da sù as oten l'espression dla distribussion ëd Fermi-Dirac:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}$$

A sta mira i butoma torna che $\beta = \frac{1}{k_B T}$, mentre an costa statistica as definiss un parameter ciamà

"**energia ëd Fermi ε_F** ", che a l'é anlià al parùmeter α da la relassion $\varepsilon_F = -\alpha k_B T$. I l'oma già vist parland dla distribussion MB, coma α a l'é anlià al nàmer total dle particole N . Coma arzultà i l'ona :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1}$$

An figura 18 i arportoma an manera indicativa ël rapòrt n_i/g_i an fonsion dl'energia, pèr diferente temperature.

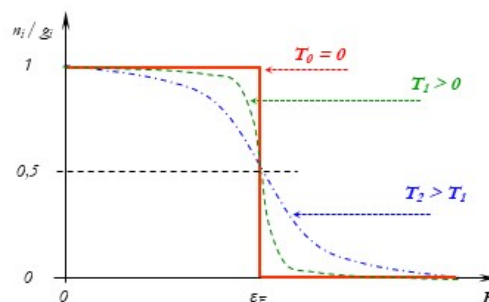


Figura 18 - Fonsion ëd Fermi

Se is butoma a la temperatura $0 \text{ }^\circ\text{K}$, i vèddoma che tuti j'eletron a òcupo tuti jè stat pèrmèttù sota 'l livèl èd Fermi, e tuti jè stat superior a son liber. Ant un semiconductor jè stat pèrmèttù sota 'l livèl èd Fermi a son coj dla banda 'd valensa, mentre coj dzora 'l livèl èd Fermi a son part dla banda 'd condussion.

I l'oma vist che pèr temperature pì àute dèl zero assolut a-i é quàich probabilità che d'eletron a vado a ocupé stat ant la banda 'd condussion. A l'é ciàir che su sto sigèt i tornroma parland d'eletrònica dij semiconductor.

Distribussion èd Bose-Einstein

La distribussion pèr ij boson a l'é arferìa a partìcole identiche nen distinguìbij, che a peulo ocupé senza limit qualonque livèl d'energia. I l'oma vist prima che le partìcole a son boson cand a l'han nè spin antrègn.

Èdcò ambelessì i ciamoma g_i la degemerassion e èdcò ambeless' i sercoma la molteplissitàèd na genèrica partission, pèr peui serché la partission la pì probàbil.

I comensoma a valuté quante a son le manere possìbij pèr sistemé n_i partìcole am ij g_i stat dèl livèl d'energia ε_i . I podoma, antlora, consideré na fila èd n_i balin-e e peui buté fra 'd lor $g_i - 1$ divisor, che a formo parèj g_i segment.

I l'oma, an total, $(n_i + g_i - 1)!$ manere èd buté costi element an fila, ma parèj as conto coma separà tute le pèrmutassion dle partìcole mach diferente pèr l'òrdim dle partìcole mideme, e sòn a va nen bin perchè le partìcole a son identiche e nen distinguìbij, e donca coste pèrmutassion a conto pèr un-a sola. Le configutassion diferente a arzulto cole totaj dividùe pèr $n_i!$. L'istèss discors a val pèr ij divisor, dal moment che a càmbia gnente se a so scambià fra 'd loe. Domca i dovoma 'dcò divide pèr $(g_i - 1)!$ -

A la fin i l'oma che la molteplissità W_i , vis-a-di le manere èd buté n_i partìcole am ij g_i stat a arzulta

$$W_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

Com i l'oma fàit prima, adèss i sercoma la molteplissità total W dla distribussion dij divers grup èd partìcole $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ fra ij livèj d'energia $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_i, \dots$ multiplicand fra 'd lor j'espression èd W_i relativ a ògni livèl :

$$W = \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1!(g_1 - 1)!} \frac{(n_2 + g_2 - 1)!}{n_2!(g_2 - 1)!} \dots \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \dots = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

I l'oma dit che la molteplissità èd na distribussion a l'é anlià a soa probabilità èd verifichésse, e che la configurassion d'echilibri a l'é cola che a corispond a la pì probàbil, e donca al maàssim èd costa espression. Èdcò ambelessì èl màssi, che i calcoloma a l'é col dèl logaritm natural $\ln W$.

La procedura a l'é cola ch'oi l'oma vist a propòsit dj'altre distribussion, che però an sto cas a pòrta a la lege dla distribussion èd Bose-Einstein, che a l'ha l'espression ;

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

An coata espression èl paràmeter β a l'ha sempe l'istèss significà e a val sempe l'espression $\beta = \frac{1}{k_B T}$,

mentre pèr èl paràmeter α èl significà a l'é nen specifich e a dipend da l'aplixassion dla statistica, con i vèddroma s' sota. L'espression fenèrica ch'as oten a l'é ;

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{k_B T}} - 1}$$

I vardoma adèss n'esempi d'aplicassion èd costa statistica

Èl "gas ed foton"

I consideroma torna el gav sarà ch'i l'oma suponù a sò temp parland d'el còrp nèir. I esaminoma la radiassion andrinta al gav, cand costa a l'é an echilibri con j'atomo dla parète (echilibri fra foton emèttù e foton assurbì, el tut a na temperatura costanta).

Ij foton che a viagio ant el gav a son boson a tuti j'efèt, e sòn pèrchè a son nen distinguibij e da na mira sperimental as peul vèdde che a-i son nen limit a foton con l'istèssa energia. I assumoma 'dcò che ij foton a interagisso nen fra 'd lor.

A-ié però na diferenza rispèt a lòn ch'i l'oma vist prima, dal moment che ambelessi i podome nen consideré el nùmer dij foton N coma costant, pèrchè costi a son assurbì e emèttù an continuassion e nen an manera regolar. Parèj la condission $\sum_i n_i = N = \text{costant}$ a peul pì nen esse butà. e an compens i podoma buté che $\alpha = 0$. Donca nòstra distribussion a dventa;

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} - 1}$$

Se i suponoma che le dimension d'el gav a sio motobin pì geòsse dle longhèsse d'onda an gieugh, lè spètr dj'energie consentie, e donca dle frequenze dij foton a peul esse considerà coma continuo, dal moment che la separassion fra ij livèj a dventa motobin cita (i l'oma vist a sò temp che el confinament dle particole a pròvoca spètr d'energia discrèt, e pì el confinament a l'é strèt e pì ij livèj a son distansià). An costa manera g a dvrnta na fonsion continua ed ε e ogni livèl i a dvrnta un $g(\varepsilon) d\varepsilon$. Antlora i podona consideré el diferensial:

$$dn = \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1}$$

Dal moment che i tratoma ed foton, i savoma che soa energia a l'é anlià a la frequenza ν da la relassion $\varepsilon = h\nu$, andova h a l'é la costant ed Planck.

Prima i l'oma sefinì g_i coma nùmer dlè stat che as treuvo al livèl d'energia ε_i e passand al continuo i l'oma che $g(\varepsilon)d\varepsilon$ a dventa el nùmer dij livèj d'energia ant l'interval $d\varepsilon$. Considerand le frequenze i podoma scrive che $g(\varepsilon)d\varepsilon = g(\nu)d\nu$ andova $g(\nu)d\nu$ a l'é el nùmer dle diferente manere d'osiùilassion ant l'interval ed frtquenze $d\nu$ che a corispond a l'interval d'energia $d\varepsilon$.

Da la teoria d'el còrp nèir as arcava che el nùmer djè stat con frequenza comprèisa fra ν e $\nu + d\nu$, che a corispondo a je stat con energia comprèisa fra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$, a l'é dàit da:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

andova V a l'é el volum d'el gav e c a l'é la velocità dla lus¹. I arpijoma l'espression ed dn trovà sì dzora e, sostituend, i la arscrivoma coma:

$$dn = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

¹ Ant l'espression a-i é un volum, che a l'é na longhèssa al cubo, dividù pèr na velocità dla lus al cubo. Sto quossient a l'ha le dimension d'un temp al cubo, vis-a-di d'el ressi proch ed na frequenza al cubo. Costa dimension a ven moltiplicà pèr na frequenza al quadrà e pèr el diferensial ed na frequenza. e pèr na costant numérica, donca l'arzulrà a la le dimension d'un nùmer pur. Le condission ch'i l'oma considerà a son d'un volum motobin gròss. I arportoma nen, ambeless', coma costa fòrmula a ven trovà

L'energia che a l'é socià a dn foton ant l'interval ëd frequensa $d\nu$ a sarà $h\nu dn$ e l'istessa energia për unità ëd volum a sarà $\frac{h\nu dn}{V}$ - La distribussion dla densità dl'energia për la radiassion dël còrp nèir a diventa:

$$\rho_T(\nu) = \frac{h\nu}{V} \frac{dn}{d\nu}$$

e se i sostituima l'espression trovà për dn i trovoma ***l'equassion ëd Planck***:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

página venida