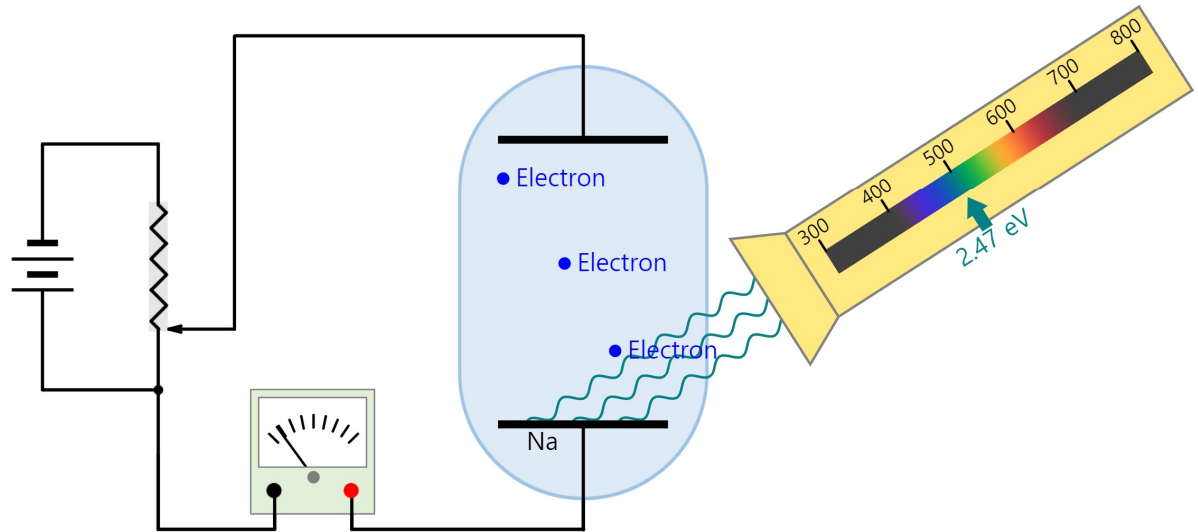


Effetto fotoelettrico



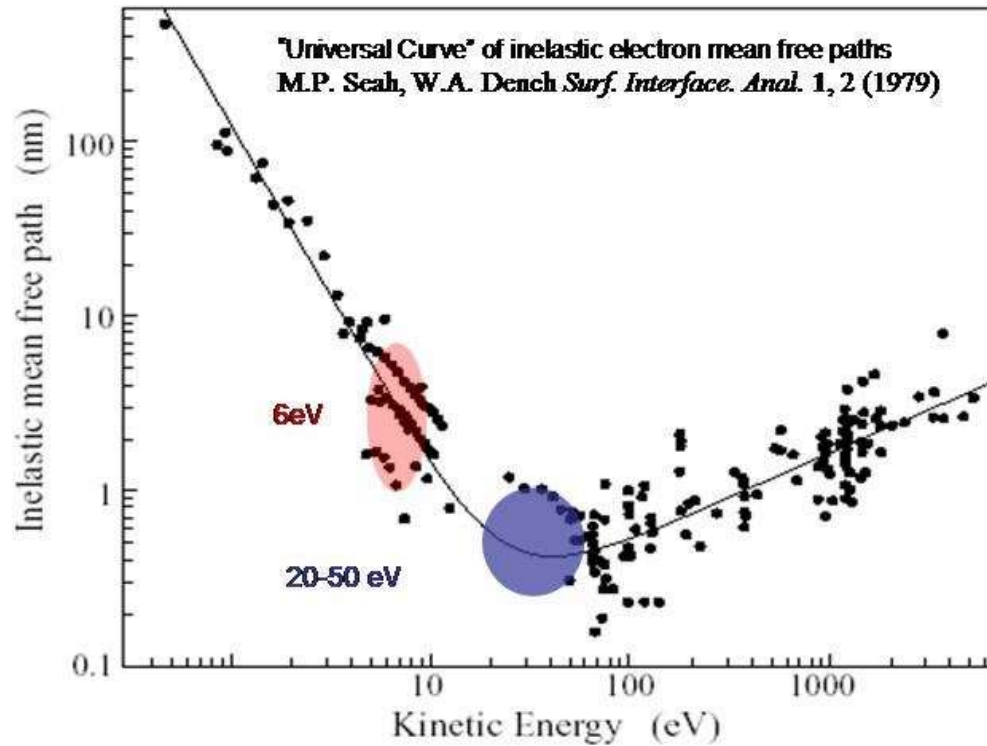
Einstein - 1905

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \phi \quad \phi \text{ funzione lavoro}$$

Work Functions of Selected Metals

| Metal | ϕ (eV) |
|-------|-------------|
| Na | 2.46 |
| Al | 4.08 |
| Cu | 4.70 |
| Zn | 4.31 |
| Ag | 4.73 |
| Pt | 6.35 |
| Pb | 4.14 |
| Fe | 4.50 |

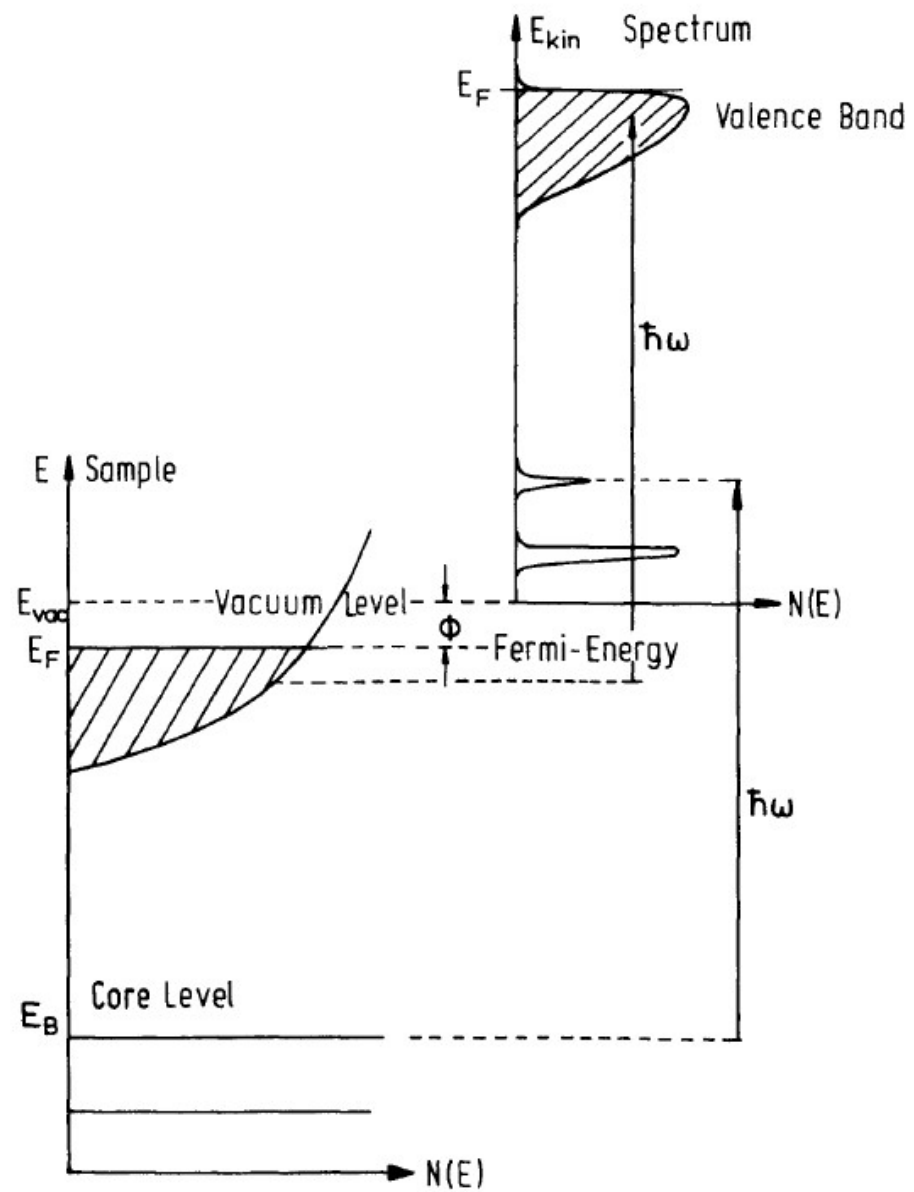
Cammino libero medio degli elettroni nella materia

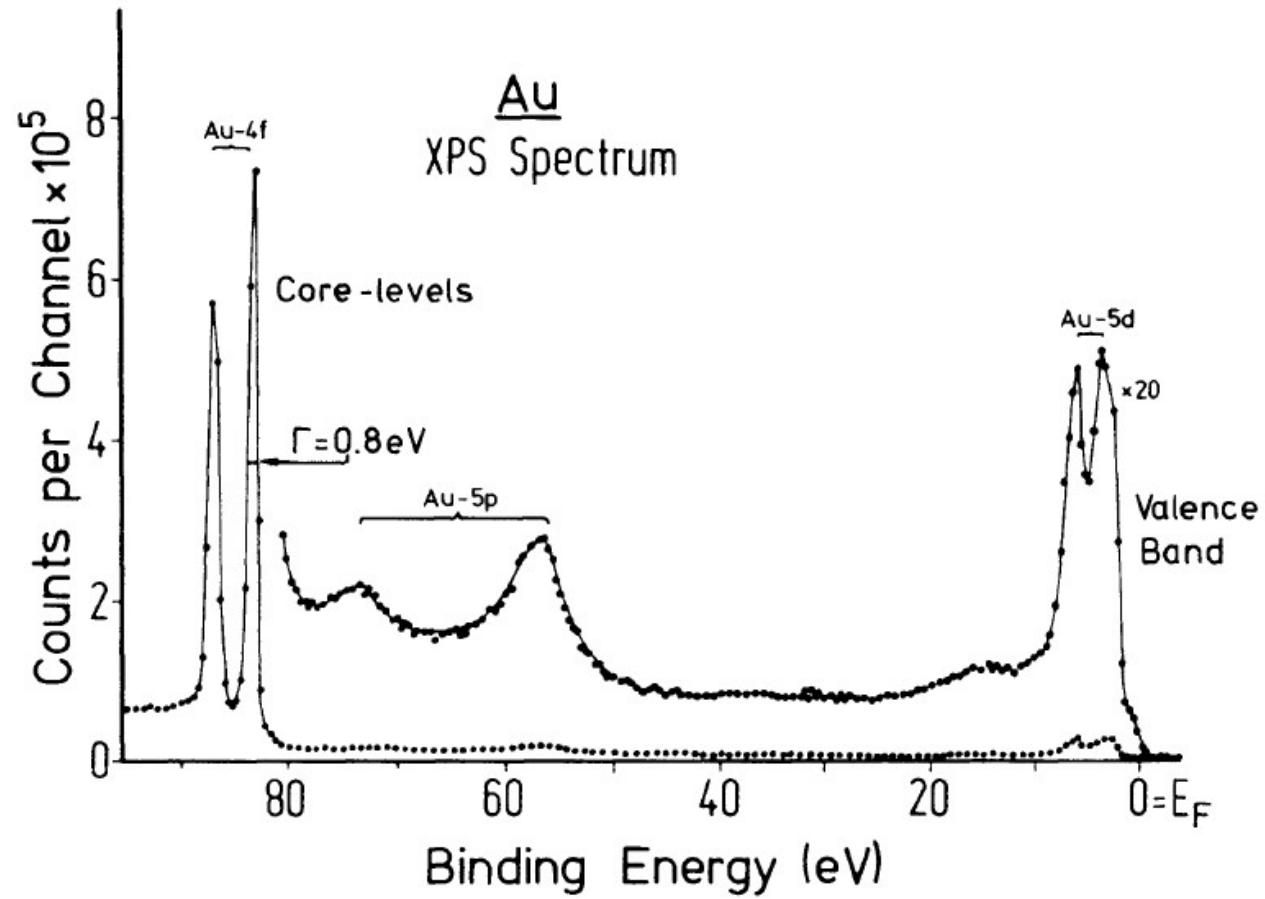


$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 \cdot \sqrt{E}$$

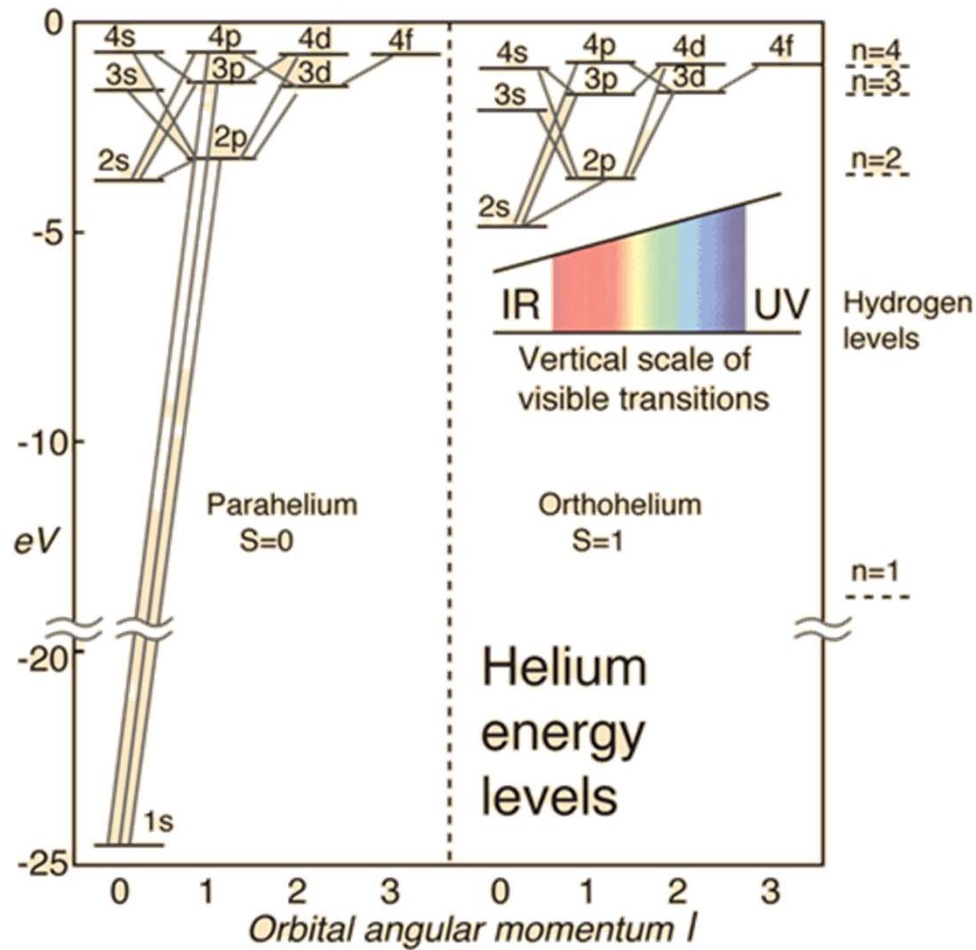
$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

$E \ll$: l'energia non è sufficiente a eccitare
 plasmoni ($E_p \sim 10-20$ eV) moto collettivo $e^- \sim$ liberi
 fononi ($E_{\text{fonon}} \sim 0.1-5$ eV) moto collettivo nuclei reticolo





La funzione lavoro è una proprietà dei solidi. Se considero un atomo o una molecola isolati, non c'è funzione lavoro da superare per avere ionizzazione.



Lo stato fondamentale

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1) \alpha(1) & \psi_{1s}(1) \beta(1) \\ \psi_{1s}(2) \alpha(2) & \psi_{1s}(2) \beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) (\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1))$$

stato di singoletto

In generale, se ho atomo con N elettroni :

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$= A(\psi_1(1), \dots, \psi_N(N))$$

A operatore
antisimmetrizzante

Il metodo Hartree-Fock

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\Psi(1,2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$$

Anziché ψ_{1s} , orbitali 1s, si utilizzano generiche funzioni d'onda $\psi(\vec{r})$
e le si ottimizzano per trovare il minimo del valore di $\langle \psi(1,2) | H | \psi(1,2) \rangle$

Il metodo Hartree-Fock

L'elettrone 1, quando si trova in \vec{r}_1 , ha un'energia di interazione con l'elettrone 2:

$$V_{\text{eff}}^1(\vec{r}_1) = \int \frac{\psi^*(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

Possiamo scrivere una Hamiltoniana efficace come:

$$H_1^{\text{eff}} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{z}{r_1} + V_{\text{eff}}^1(\vec{r}_1)$$

che risolveremo trovando autovalori e autovettori:

$$H_1^{\text{eff}} \psi(\vec{r}_1) = \epsilon_1 \psi(\vec{r}_1)$$

!! un problema a 2
elettroni è diventato
problema a 1 elettrone

Il metodo Hartree-Fock

1. Scegliamo funzioni di prova $\psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$ Nel caso dello stato fondamentale di He ho un'unica funzione
2. Calcolo V_{eff}
3. Risolvo il problema agli autovalori: $H_{\text{eff}} \psi = E \psi$
4. Ricomincio da 1. con le nuove f.o. ψ trovate in 3
5. Continuo finché convergo su dei valori E

METODO SCF (Self-consistent-field)

Il metodo Hartree-Fock

.... ma qual è il significato degli autovalori ϵ_n che trovo?

L'Hamiltoniana, per l'elio: $H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}$

$$E = \langle \psi(1,2) | H | \psi(1,2) \rangle = \langle \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle$$
$$= I_1 + I_2 + J_{12}$$

$I_{1,2}$ valore di aspettazione di Hamiltoniane $H_{1,2}$ ad elettrone singolo con $Z=2$

$$J_{1,2} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) = \langle \psi(\vec{r}_1) | V_{eff}(\vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1) \rangle$$

Il metodo Hartree-Fock

In fatti, se consideriamo l'equazione di HF:

$$H_1^{\text{eff}} |\psi(\vec{r}_1)\rangle = \epsilon_1 |\psi(\vec{r}_1)\rangle$$

$$\langle \psi(\vec{r}_1) | H_1^{\text{eff}} | \psi(\vec{r}_1) \rangle = \epsilon_1$$

$$\langle \psi(\vec{r}_1) | -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} + V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1) \rangle = I_1 + J_{12}$$

Se considero

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 = I_1 + I_2 + 2J_{12} \neq E \quad \text{energia totale}$$

$$\underline{\text{ma}} \quad E = I_1 + I_2 + J_{12} = \cancel{I_1} + I_2 + \epsilon_1 - \cancel{I_1}$$

Il metodo Hartree-Fock

$$\epsilon_i = E - I_i$$

$$\epsilon_i \approx I_i \quad \text{Ionization Energy}$$

APPROSSIMAZIONE di KOOPMAN

Il tutto può essere esteso al caso di atomo con $2N$ elettroni

Nel caso di shell complete, ho una sola possibilità di distribuire gli elettroni negli spin-orbitali e la funzione d'onda sarà un unico determinante di Slater.

$$\psi(1,2, \dots 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\beta(1) & \dots & \psi_N\alpha(1) & \psi_N\beta(1) \\ \psi_1\alpha(2) & \psi_1\beta(2) & \dots & \psi_N\alpha(2) & \psi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \psi_1\alpha(2N) & \psi_1\beta(2N) & \dots & \psi_N\alpha(2N) & \psi_N\beta(2N) \end{vmatrix}$$

Nel caso di shell complete, ho una sola possibilità di distribuire gli elettroni negli spin-orbitali e la funzione d'onda sarà un unico determinante di Slater.

Per un atomo con $2N$ elettroni l'hamiltoniana è:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$
$$= \sum_{j=1}^{2N} H_j + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$E = \langle \psi(1,2, \dots, 2N) | H | \psi(1,2, \dots, 2N) \rangle$$

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$I_j = \langle \psi_j | H_j | \psi_j \rangle$$

$$= \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}) H_j \psi_j(\mathbf{r})$$

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$J_{ij} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2)$$

integrali di Coulomb

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$K_{ij} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

integrali di scambio

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{Equazioni di Hartree Fock}$$

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^N 2\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1) \quad \text{Operatore di Fock}$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$$

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_i(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_j(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2)$$

Metodo Self Consistent Field

Come per l'elio:

1. Si sceglie funzione di prova

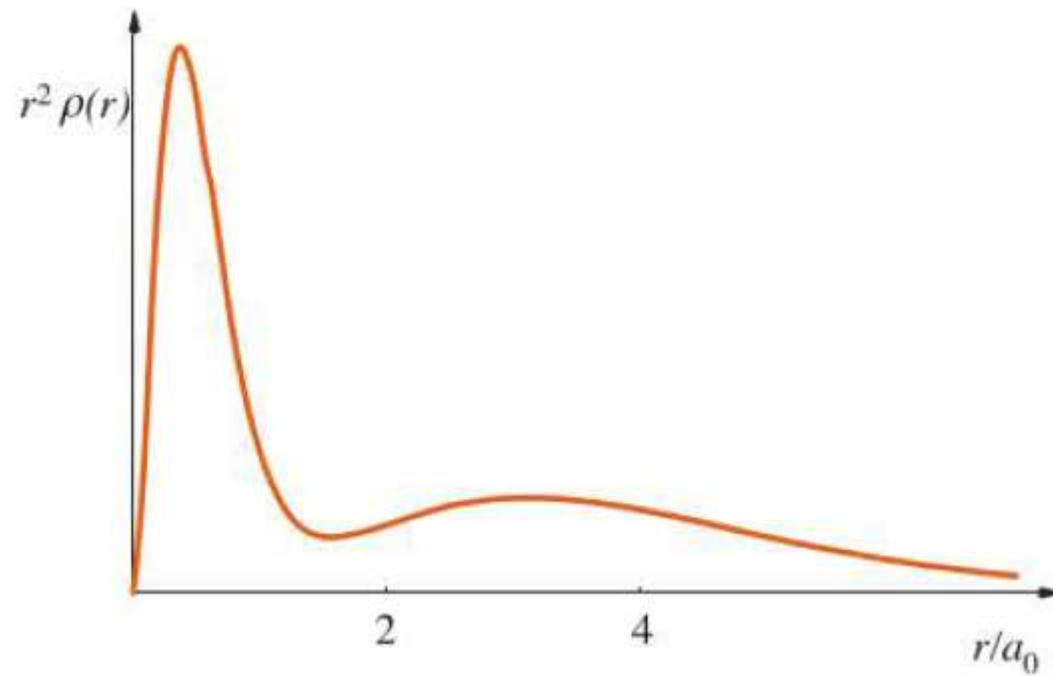
$$\psi(1,2,\dots,2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\beta(1) & \dots & \psi_N\alpha(1) & \psi_N\beta(1) \\ \psi_1\alpha(2) & \psi_1\beta(2) & \dots & \psi_N\alpha(2) & \psi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \psi_1\alpha(2N) & \psi_1\beta(2N) & \dots & \psi_N\alpha(2N) & \psi_N\beta(2N) \end{vmatrix}$$

2. Si trovano autovalori e autovettori soluzioni delle equazioni di HF

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

3. Si scrive la nuova funzione di prova e si ripete finchè non si minimizza l'energia totale E

Il metodo HF fornisce la densità elettronica in cui si possono riconoscere le diverse shell. Ad esempio per il litio ($N=3$), si vedono due massimi corrispondenti alle shell 1 e 2



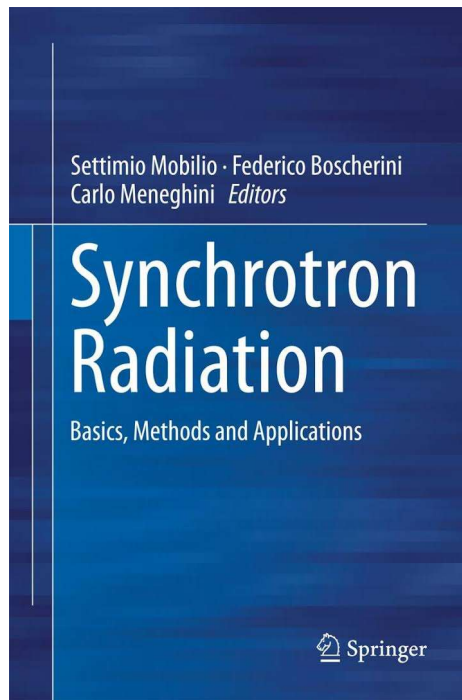
L'approssimazione di Koopmans per il calcolo delle binding energies ha due importanti limiti:

1. Il metodo HF non descrive la correlazione tra elettroni

2. Calcola l'energia degli ioni assumendo di poterli descrivere con gli stessi orbitali con cui sono stati descritti gli atomi nel loro stato fondamentale (frozen orbital approximation).

Gli autovalori dello stato fondamentale delle equazioni di HF sono le energie di ionizzazione
 Dei rispettivi livelli (Koopmans)

| Electron removed | Resulting orbital occupancy | Ionization energies/MJ·mol ⁻¹ | | |
|------------------|---|--|---------------------------------|--------------|
| | | Koopmans's approximation | Direct Hartree-Fock calculation | Experimental |
| <i>Neon</i> | | | | |
| 1s | 1s2s ² 2p ⁶ | 86.0 | 83.80 | 83.96 |
| 2s | 1s ² 2s2p ⁶ | 5.07 | 4.76 | 4.68 |
| 2p | 1s ² 2s ² 2p ⁵ | 2.23 | 1.92 | 2.08 |
| <i>Argon</i> | | | | |
| 1s | 1s2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ | 311.4 | 308.25 | 309.32 |
| 2s | 1s ² 2s2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ | 32.35 | 31.33 | |
| 2p | 1s ² 2s ² 2p ⁵ 3s ² 3p ⁶ | 25.13 | 24.01 | 23.97 |
| 3s | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s3p ⁶ | 3.35 | 3.20 | 2.82 |
| 3p | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ | 1.55 | 1.43 | 1.52 |



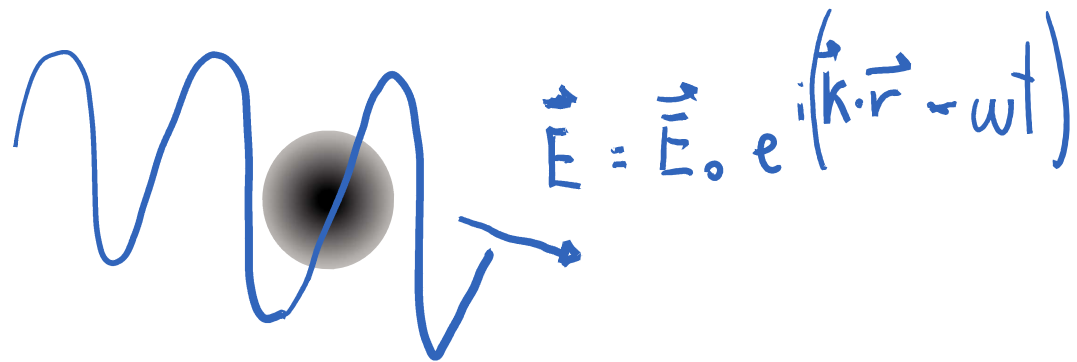
Capitolo 9
G. Stefani e C. Mariani
Photoemission Spectroscopy

NEXAFS Studies of Molecular Orientations at Molecule-Substrate Interfaces

Dong-Chen Qi, Wei Chen, Prof. Andrew T. S. Wee

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527653171.ch5>

Consideriamo atomo o molecole isolate. Sia H_0 l'Hamiltoniano che li descrive Ψ_A la f.o. dello stato fondamentale



Il campo \vec{E} rappresenta una perturbazione del sistema

La probabilità che la perturbazione ΔH data dal campo provochi la transizione del sistema da ψ_A a ψ_B , è data dalle regole d'oro di Fermi:

$$P_{A \rightarrow B} \propto |\langle \psi_B | \Delta H | \psi_A \rangle|^2 \rho(E_B)$$

e la transizione avviene solo se $\hbar\omega = E_B - E_A$

$\rho(E_B)$ è la densità di stati con energia E_B

Nell' approssimazione di dipolo, l'e⁻ è immerso
in un campo elettrico $\vec{E} = \hat{e} E_0$, spazialmente costante

Posso usare l'elettrostatica per dire che un e⁻ in \vec{r} ha

energia
$$-\int_{0 \rightarrow \vec{r}} \vec{F} \cdot d\vec{r} = +e \int_{0 \rightarrow \vec{r}} \hat{e} E_0 d\vec{r} \approx +e E_0 \hat{e} \cdot \vec{r}$$

 $\propto \vec{p} E_0$ p momento di dipolo

è l'approssimazione di dipolo

si basa su due assunzioni:

- \vec{E} costante spazialmente ($\lambda \gg r_{\text{atomico}}$)
- \vec{E} oscilla lentamente rispetto alle velocità dell'elettrone (e così posso scrivere $W = -\int \vec{F} \cdot d\vec{r}$ come nei casi elettrostatici)

Volendo arrivare all'approx. di dipolo in modo + rigoroso:

Il campo \vec{E} può sempre essere espresso come

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

con \vec{A} potenziale vettore

$$\vec{A} = \hat{e} A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

↓
direzione di \vec{E}

Risultò che la variazione dell'Hamiltoniano è:

$$\Delta H = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

Sostituendo: $P_{A \rightarrow B} \propto |\langle B | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e}\cdot\vec{p} | A \rangle|^2$

APPROSSIMAZIONE di DIPOLO: $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 + \vec{k}\cdot\vec{r} \approx 1$

sto dicendo che il campo, spazialmente, non varia in lunghezze paragonabili a quelle atomiche.

$$P_{A \rightarrow B} \propto |\langle B | \hat{e}\cdot\vec{p} | A \rangle|^2$$

L'operatore momento \vec{p} può essere scritto come $\vec{p} = \frac{im}{\hbar} [H, \vec{r}]$

sfruttando le regole di commutazione

NOTA

$$H = \sum_{j=x,y,z} \frac{p_j^2}{2m} + V(x,y,z)$$

$$[H, x] = \left[\sum_{j=x,y,z} \frac{p_j^2}{2m}, x \right] + \left[V(x,y,z), x \right] \stackrel{=0}{=}$$

$$= \left[\frac{p_x^2}{2m}, x \right] \quad (p_y \text{ e } p_z \text{ comutam com } x)$$

$$= \sum_{j=x,y,z} p_x [p_x, x]$$

$$[p_x^2, x] = [p_x p_x, x]$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$= \frac{-i\hbar}{m} p_x$$

$$\Rightarrow p_x = \frac{im}{\hbar} [H, x]$$

$$P_{A \rightarrow B} \propto |\hat{e} \langle B | [H, \vec{r}] | A \rangle|^2$$

$$\propto |\hat{e} \cdot \langle B | H \vec{r} - \vec{r} H | A \rangle|^2 = |\hat{e} \cdot (\langle B | H \vec{r} | A \rangle - \langle B | \vec{r} H | A \rangle)|^2$$

$$\propto \left| (E_B - E_A) \langle B | \hat{e} \cdot \vec{r} | A \rangle \right|^2$$

$$\propto \left| \langle B | \hat{e} \cdot \vec{r} | A \rangle \right|^2$$

La regola d'oro di Fermi in approssimazione di dipolo:

$$P_{A \rightarrow B} \propto |\langle B | \hat{e} \cdot \vec{r} | A \rangle|^2$$

implica le seguenti regole di selezione:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0, \Delta j = 0, \pm 1$$

Fotoemissione da atomi di elio

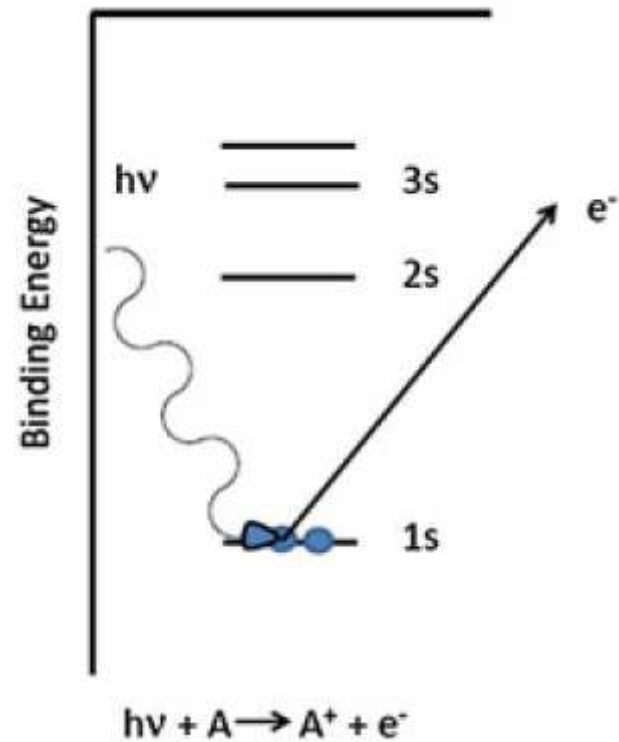
Lo stato fondamentale è $1s^2$

$$|\Psi_A^{(N)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

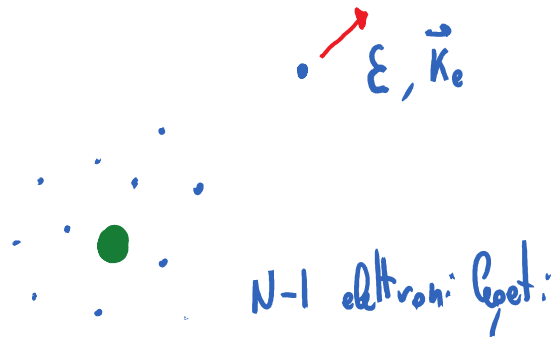
$$|\Psi_A^{(N)}\rangle = \hat{A}(\phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j); \Psi_{R_{\text{residua}}}^{(N-1)})$$

per l'elio, $N=2$

$\phi_j(\vec{r}_j)$ è l'orbitale dell'elettrone che verrà estratto



Lo stato finale Ψ_B descrive gli elettroni dopo che uno di loro è stato fotoemesso



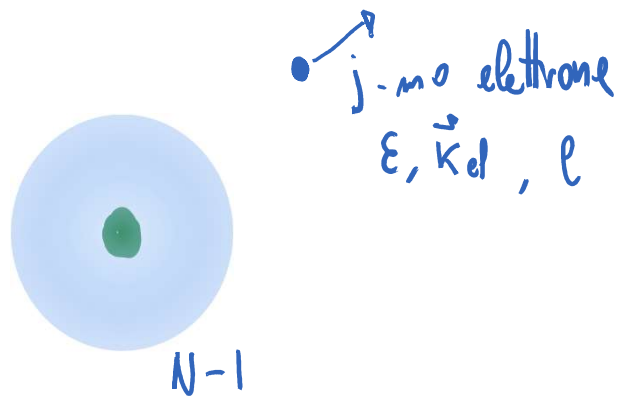
SUDDEN APPROXIMATION

l'elettrone emesso non risente più dell'interazione con l'atomo

(OK se E_{in} abbastanza grande)

il suo stato è di particella libera, con dati $\epsilon, \vec{k}_e, l, s$

$$|\Psi_B^{(N)}\rangle = \hat{A}(\epsilon_e; |\Psi_B^{(N-1)}\rangle)$$



$$P_{\alpha} \sum_B \left| \hat{\epsilon} \cdot \langle \epsilon e | \vec{r}_j | \phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j) \rangle \langle \Psi_B^{(N-1)} | \Psi_R^{(N-1)} \rangle \right|^2$$

besta che $E_A^N + h\nu = E_B^{N-1} + \epsilon$