

SCUOLA INTERNAZIONALE SUPERIORE DI STUDI AVANZATI
TRIESTE

TESI PER IL DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO
"MAGISTER PHILOSOPHIAE "

"COESIONE IN SISTEMI IONICI"

Settore : Fisica degli stati condensati
Relatore : Prof. M.P.Tosi
Candidata: Dott. Giulia Galli
Anno accademico 1983/84

I N D I C E

INTRODUZIONE

CAPITOLO PRIMO: METODI PER LO STUDIO DELLA COESIONE IN ALOGENURI ALCALINI E ALOGENURI ALCALINO TERROSI SOLIDI

1.1	Modello di Born.....	pag. 1
1.2	Altri modelli semiempirici.....	" 5
1.3	Modelli semiempirici per gli gli alogenuri alcalino terro si e potenziali a corto raggio.....	" 8
1.4	Metodo di Löwdin.....	" 10
1.5	Metodi Funzionale Densità.....	" 15

CAPITOLO SECONDO: MODELLO IONICO PER MOLECOLE ALOGENURI ALCALINO TERROSI

2.1	Modelli a "shell"per i solidi.....	pag. 21
2.2	Modelli ionici per le molecole alogenuri alcalini.....	" 25
2.3	Molecole alogenuri alcalino terrosi:breve esame della situazione sperimentale e di quella teorica.....	" 26
2.4	Modello ionico per le molecole MX_2	" 28
2.5	Scelta dei parametri del modello ionico per le molecole MX_2	" 32
2.6	Risultati per le molecole MX_2 : struttura e legame.....	" 34

2.7	Test dei potenziali a corto raggio nella fase molecolare per i sistemi MX_2 ...	pag. 39
2.8	Frequenze vibrazionali dei fluoruri di calcio, stronzio e bario.....	" 42
2.9	Conclusioni sul modello ionico per le molecole MX_2	" 45

CAPITOLO TERZO: CALCOLI QUANTOMECCANICI PER MOLECOLE
ALOGENURI ALCALINI ED ALOGENURI
ALCALINO TERROSI

3.1	Teoria DF-LDA.....	pag. 47
3.2	Metodo dello pseudopotenziale.....	" 52
3.3	Tecnica di calcolo.....	" 55
3.4	Risultati preliminari per la molecola NaCl.....	" 57
3.5	Problemi aperti nella descrizione DF-LDA di NaCl.....	" 63
3.6	Considerazioni finali.....	" 70

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U Z I O N E

La parte principale del progetto di lavoro che viene presentato riguarda calcoli quantomeccanici di molecole alogenuri alcalini e alogenuri alcalino terrosi.

I primi sono considerati sistemi di prova per le teorie che si intendono applicare, in particolare per il metodo funzionale densità (DF) di Hohenberg e Kohn⁽³⁰⁾, nell'approssimazione densità locale (LDA)⁽³¹⁾.

Gli alogenuri alcalino terrosi rivestono particolare interesse in relazione al comportamento superionico di alcuni di essi nella fase solida ad alte temperature⁽¹⁰³⁾.

Il lavoro che si propone è volto ad una comprensione fondamentale dei modelli ionici per i sistemi menzionati. Si ritiene che la semplicità dello stato molecolare possa essere d'aiuto per la comprensione di alcuni aspetti delle forze interioniche caratteristiche delle fasi condensate.

È stata fatta un'analisi preliminare delle molecole MX_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = F, Cl, Br, I), interpretando alcuni dati sperimentali ad esse relativi mediante un modello ionico fenomenologico.

La deformabilità delle nuvole di carica elettroniche è trattata con un modello a "shell", simile a quello comunemente usato in studi di dinamica reticolare per i cristalli. Le proprietà all'equilibrio delle molecole sono calcolate facendo uso dell'informazione sui potenzia-

li a corto raggio e sui parametri di "shell" , disponibile in letteratura da analisi della fase solida.

Il modello é in completo accordo con la discriminazione sperimentale⁽⁵¹⁾ tra molecole lineari e molecole curve.

Il fattore fisico principale che determina la geometria molecolare é individuato nel valore della polarizzabilità dello ione metallico ; un effetto secondario proviene dal raggio dell'alogeno, che determina la lunghezza del legame e pertanto l'intensità del campo elettrico sullo ione metallico. I risultati numerici ottenuti per energia, angolo e distanza di legame all'equilibrio e per le frequenze vibrazionali sono in accordo semiquantitativo con l'evidenza sperimentale. Calcoli di proprietà molecolari sembrano fornire un test utile per i potenziali interionici; i dati sulle molecole MX_2 libere non sono però sufficientemente precisi per permettere una verifica definitiva.

L'analisi quantomeccanica delle molecole alogenuri alcalini é stata iniziata con un calcolo delle proprietà di NaCl che fa uso del metodo DF-LDA , nell'approssimazione pseudopotenziale. Si intende continuare questa analisi con un calcolo DF-LDA "a tutti gli elettroni" e quindi applicando altre tecniche quantomeccaniche. Ci si propone anche un paragone dei risultati ottenuti per la molecola con quelli ottenuti da una descrizione del solido con gli stessi metodi.

I risultati per la densità di carica della molecola NaCl indicano che il legame chimico del sistema é caratterizzabile come legame ionico. Il confronto tra il momento di dipolo calcolato e quello misurato permette di stabilire

che la densità di carica calcolata é qualitativamente corretta. La teoria fornisce risultati per la distanza internucleare all'equilibrio e per l'energia di legame (rispetto agli atomi separati) in accordo qualitativo con i corrispondenti valori misurati. L'energia di legame risulta una sovrastima del 16% del dato sperimentale. L'errore é dello stesso tipo di quelli ottenuti per l'energia di legame di molecole covalenti⁽⁷⁷⁾ e di dimeri di metalli di transizione⁽⁸⁵⁾, ma di entità inferiore rispetto a quelli riscontrati per la maggior parte di questi sistemi.

Lo studio di molecole alogenuri alcalini può fornire indicazioni sulle tecniche quantomeccaniche più appropriate per l'analisi delle molecole MX_2 .

Un problema interessante riguarda la differenza tra le proprietà di questi composti e di quelle dei dihalogenuri dei metalli zinco, cadmio e mercurio, riscontrate nella fase molecolare. Significative differenze sono rilevate anche nelle fasi solida e liquida⁽¹⁰²⁾.

Un confronto tra i risultati di un calcolo quantomeccanico per i fluoruri di Ca e Zn, ad esempio, può costituire un contributo alla comprensione delle differenze menzionate.

C A P I T O L O P R I M O

METODI PER LO STUDIO DELLA COESIONE IN ALOGENURI
ALCALINI ED ALOGENURI ALCALINO TERROSI SOLIDI

Viene data una descrizione dei metodi più comunemente utilizzati per lo studio di proprietà coesive e strutturali di alogenuri alcalini e alogenuri alcalino terrosi solidi.

1.1) METODO DI BORN

Nel modello fenomenologico di Born^(1,2), un cristallo ionico è considerato come un aggregato di ioni positivi e negativi sferici e non sovrappontesi, con cariche nette intere. Questa descrizione è consistente con i risultati di misure di diffrazione a raggi X per la distribuzione di carica in alcuni cristalli ionici^(3,4).

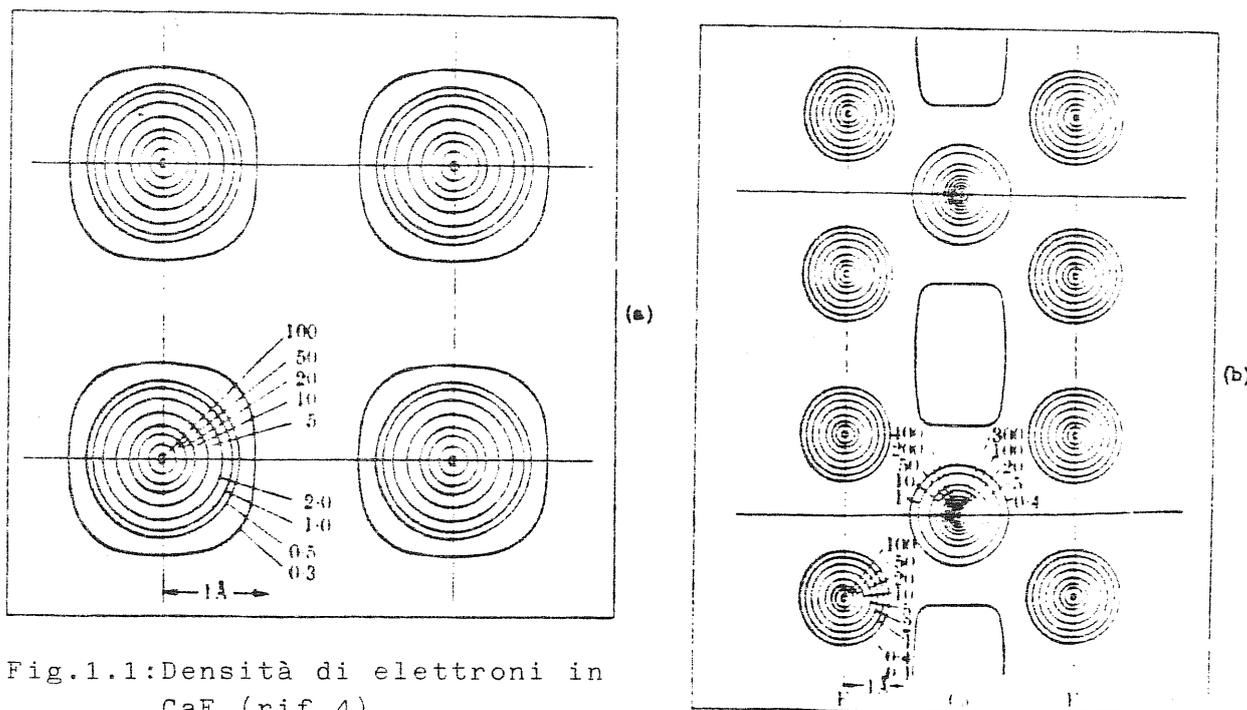


Fig.1.1: Densità di elettroni in CaF_2 (rif.4)

(a)²: nel piano $(x, y, 1/4)$, che passa attraverso gli ioni fluoro ; (b) : nel piano (x, x, z) che passa attraverso entrambi gli ioni calcio e fluoro.

La fig.1.1 illustra la densità elettronica in CaF_2 , determinata sperimentalmente da Witte e Wölfel⁽⁴⁾.

L'ipotesi di ioni sferici implica che l'interazione tra essi è data da forze centrali a due corpi. Sommando queste interazioni a coppie su tutti gli ioni, supposti a riposo nelle loro posizioni di equilibrio nel cristallo, si ottiene l'energia di reticolo. Il contributo principale all'energia proviene dalle forze coulombiane a lungo raggio tra cariche ioniche puntiformi. Esse sono bilanciate da forze repulsive a corto raggio che si oppongono all'interpenetrazione degli ioni e che decrescono l'energia di legame netta fornita dalle forze elettrostatiche di circa il 10%. Un altro contributo all'energia di legame viene dalle interazioni attrattive di van der Waals; esso è solitamente dell'ordine di pochi percento dell'energia totale. Nelle tabelle 1.1 e 1.2 vengono riportati i valori dell'energia di reticolo di alcuni alogenuri alcalini ed alogenuri alcalino terrosi, insieme ai contributi parziali dovuti alle interazioni coulombiana, repulsiva e van der Waals (v.d.W.).

Tabella 1.1

Contributi all'energia coesiva di alcuni alogenuri alcalini (da rif. 2). Le energie sono espresse in eV.

	LiF	NaCl	CaI
E. COULOMBIANA	-12.49	-8.92	-6.36
E. REPULSIVA	1.99	1.17	0.61
E. v.d.W.	-0.03	-0.05	-0.17
E. COES. CALC.	-10.53	-7.80	-5.92
E. COES. SP.	-10.70	-7.91	-6.33

Tabella 1.2

Contributi all'energia coesiva di alcuni alogenuri alcalino terrosi. Le energie sono espresse in kcal per mole.

Composto	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
Energia elettrostatica	-711.5	-670.8	-627.4
Energia repulsiva	+102.4	+102.3	+ 94.3
Energia v.d.W.	- 21.2	- 21.6	- 22.7
Energia vibrazionale	+ 3.2	+ 2.4	+ 1.9
Energia di reticolo calcolata ^(a)	-627.1	-587.7	-553.8
Energia di reticolo sperimentale ^(b)	-617	-584	-549

(a) rif. 72 (b) rif. 73

L'energia di Madelung (cioé l'energia elettrostatica totale per molecola nel cristallo) é generalmente scritta nel seguente modo:

$$E_m = -(ze)^2 a_R / R \quad (1.1)$$

e é la carica dell'elettrone; z é la valenza ionica piú grande tra quelle dei costituenti il solido; R é una lunghezza caratteristica del cristallo (ad esempio, la distanza tra 1° vicini) e a_R é la costante di Madelung riferita alla distanza R.

Le forze repulsive a corto raggio tra coppie di ioni sono dovute essenzialmente al principio di Pauli ed hanno pertanto una natura quantistica. Nel modello di Born, sono rappresentate da una funzione semplice della distanza interionica che contiene due parametri non noti, da determinarsi con un "fit" a dati cristallini.

Nelle applicazioni più recenti della teoria, il termine repulsivo è descritto mediante la forma esponenziale di Born-Mayer, suggerita da argomentazioni quantomeccaniche = che circa la sovrapposizione tra densità di carica elettroniche:

$$E_{rep.} = A \exp(-R/\rho) \quad (1.2)$$

R è la distanza tra coppie di ioni in esame; A e ρ sono i parametri non noti, cosiddetti di "forza" e "durezza". L'insieme dei coefficienti repulsivi relativi al solido può essere determinato da dati cristallini quali la costante reticolare all'equilibrio, l'energia coesiva e la compressibilità isoterma attraverso l'equazione di stato del cristallo perfetto⁽²⁾ o l'equazione di Hildebrandt^(2,5). Le forze di van der Waals tra atomi o ioni a shell chiuse hanno origine dalla correlazione dei moti elettronici nei diversi atomi o ioni. Questa correlazione si manifesta in un dipolo istantaneo su ciascuna delle specie interagenti. L'interazione elettrostatica tra questi dipoli ed i multipoli di ordine superiore che essi inducono dà luogo all'energia v.d.W. Un calcolo quantomeccanico dell'energia v.d.W. può essere fatto mediante la teoria delle perturbazioni o con il formalismo DF-LDA, come recentemente mostrato da G.D.Mahan⁽⁶⁾. L'interazione dipolo-dipolo tra due atomi o ioni viene scritta nel modo seguente:

$$\phi_{ij}^{v.d.W.} = -C_{ij}/(R_{ij})^6 \quad (1.3)$$

R_{ij} è la distanza tra ioni (i e j); C_{ij} è il primo coefficiente di v.d.W., definito dalla formula:

$$C_{ij} = (3/\pi) \int_0^\infty du \alpha_i(iu) \alpha_j(iu) \quad (1.4)$$

$\alpha_i(iu)$ è la polarizzabilità dello ione i alla frequenza iu .

I valori ricavati dalla relazione empirica di London⁽⁷⁾:

$$C_{ij} = (3/2) \alpha_i \alpha_j E_i E_j / (E_i + E_j) \quad (1.5)$$

-dove E_i é il potenziale di prima ionizzazione dello ione (i)- sono generalmente in buon accordo con i risultati numerici di Mahan.

Il contributo delle interazioni dipolari v.d.W.all'energia reticolare può essere calcolato dalla (1.3),facendo le corrispondenti somme di reticolo.L'espressione che ne deriva é la seguente:

$$E_{v.d.W.}^{dip.} = -C/(R)^6 \quad (1.6)$$

Termini di tipo $-C^{(n)}/(R)^n$, con $n=8,10,etc.$, si hanno per le interazioni multipolari di ordine superiore.

Coefficienti v.d.W. calcolati per atomi o ioni liberi spesso non forniscono una stima realistica dell'energia v.d.W. nel solido. Alcune applicazioni del modello di Born trattano i coefficienti C come parametri variabili, determinabili con un "fit" a dati empirici.

1.2) ALTRI MODELLI SEMIEMPIRICI

Il modello di Born é stato applicato con successo a diverse classi di solidi ionici (in particolare, alogenuri alcalini ed alogenuri alcalino terrosi) per lo studio di varie proprietà fisiche, oltre all'energia coesiva. Esso ha comunque alcune severe limitazioni.

I coefficienti repulsivi sono derivati da proprietà all'equilibrio del solido; il loro uso per configurazioni che deviano apprezzabilmente dall'equilibrio (come quella, ad esempio, di ioni interstiziali) non é, a priori, giustificabile.

Il modello fallisce nella trattazione delle transizioni polimorfiche degli alogenuri alcalini tra le strutture NaCl e CsCl : sono necessarie determinazioni indipendenti dei parametri per le due strutture, per poter riprodurre la variazione di energia osservata nella transizione⁽⁸⁾.

Narayan e Ramaseshan⁽⁹⁾ hanno proposto un modello semi empirico (NR), nel quale l'interazione repulsiva inter ionica è descritta in termini di energia di compressione degli ioni, considerati confinati in celle poliedriche analoghe alle celle di Wigner-Seitz. Il modello mantiene l'ipotesi di ioni non sovrappoventesi della teoria di Born; essi sono però trattati come deformabili. L'energia repulsiva $E_{rep.}$ tra catione ed anione è scritta come somma delle energie di compressione U_+ e U_- degli ioni individuali:

$$E_{rep.} = U_+ + U_- \quad (1.7)$$
$$U_{\pm} = C_{\pm} \oint \exp(-r/B_{\pm}) dS$$

dove l'integrale è calcolato sulla superficie delle celle poliedriche. Il modello è stato applicato agli alogenuri alcalini: i coefficienti C, B , relativi a ciascun ione, sono stati determinati da un "fit" minimi quadrati ai parametri reticolari e moduli di "bulk" all'equilibrio di tutti i costituenti questa classe di solidi ionici. La teoria NR predice correttamente le strutture osservate di tutti gli alogenuri alcalini. Nel modello di Born, invece, CsCl, CsBr, CsI sono predetti stabili nella struttura NaCl ed alcuni alogenuri di sodio e litio vengono predetti stabili nella struttura ZnS.

Per le proprietà termodinamiche dei solidi esaminati , la teoria NR fornisce risultati in accordo qualitativo con i dati sperimentali.

Calcoli quantomeccanici⁽¹⁰⁾ delle energie di compressione U_{+} hanno mostrato che il modello NR non è realistico. Infatti, quando nella (1.8) sono utilizzate energie di compressione calcolate da principi primi, la teoria non è in grado di riprodurre le proprietà dello stato fondamentale degli alogenuri alcalini: le costanti reticolari calcolate sono sistematicamente più grandi di quelle misurate ed i moduli di "bulk" più piccoli.

L'analisi del rif.(10) conduce alla conclusione che la ipotesi fondamentale del modello NR, cioè l'assunzione di ioni non sovrappoventesi, non è realistica: negli alogenuri alcalini, e presumibilmente in generale in sistemi ionici, la sovrapposizione interionica non può essere trascurata. Questa conclusione è in accordo con i risultati ottenuti di recente⁽¹¹⁾ per la densità di carica di NaCl mediante un calcolo quantomeccanico Hartree-Fock (HF). Essi sono presentati in seguito, nella discussione del metodo di Löwdin.

Un'ulteriore limitazione del modello di Born riguarda l'incapacità di predire le curve di dispersione fononica per la maggior parte dei solidi ionici.

Per lo studio della dinamica reticolare in cristalli ionici sono state proposte elaborazioni della teoria di Born ione-rigido, nelle quali gli ioni sono considerati polarizzabili mediante modelli cosiddetti dipolari⁽¹²⁾ (modello a "shell" e modello "dipolo di deformazione"). Essi vengono brevemente discussi in seguito, in connessione con il modello a "shell" proposto per le molecole alogenuri alcalino terrosi (capitolo secondo).

1.3) MODELLI SEMIEMPIRICI PER GLI ALOGENURI ALCALINO

TERROSI E POTENZIALI A CORTO RAGGIO.

Le trattazioni semiempiriche più recenti degli alogenu-
ri alcalino terrosi fanno uso di modelli a "shell" per
tener conto della polarizzazione degli anioni nel cri-
stallo. I parametri "shell-core" introdotti dal modello,
quelli del potenziale repulsivo (scelto nella forma
esponenziale di Born-Mayer) e i coefficienti v.d.W. co-
stituiscono, in generale, l'insieme dei parametri non no-
ti da determinarsi con un "fit" a dati sperimentali.
Potenziali a corto raggio per le fluoriti CaF_2 , SrF_2 ,
 BaF_2 , sono riportati, tra gli altri, da Catlow e Norgett⁽¹³⁾
e, più recentemente, da Catlow, Norgett e Ross⁽¹⁴⁾. L'in-
sieme di parametri relativi a ciascun solido é calco-
lato con un "fit" a proprietà elastiche e dielettriche.
Nelle interazioni a corto raggio $\text{F}^- - \text{F}^-$ determinate da
questi autori é presente una parte attrattiva che non
può essere spiegata unicamente in termini di forze v.d.W.
Un "fit" a dati cristallini delle interazioni dipolari
a corto raggio fornisce per il coefficiente C_{--} , rela-
tivo agli alogeni, un valore superiore a quello riporta-
to da Mayer per gli ioni liberi di un ordine di gran-
dezza. Non esiste al momento una spiegazione chiara di
questi risultati⁽¹⁵⁾. Una discussione qualitativa può
forse essere fatta alla luce dei risultati ottenuti per
le molecole dei composti CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 e verrà ripor-
tata nel capitolo 2 .

Nel modello semiempirico di Yuen et al.⁽¹⁶⁾, l'energia
reticolare di un cristallo ionico é -----
espressa nel seguen-
te modo:

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} - \sum_{i \neq j} \frac{c_i c_j}{(r_{ij})^6} + \sum_i k_i S_i^2 + \sum_i f_i (\rho_i + \rho_j) \exp((R_i + R_j - r_{ij}) / (\rho_i + \rho_j)) \quad (1.9)$$

Il 1° e 2° termine rappresentano rispettivamente l'energia di Madelung e quella v.d.W.; il 4° termine è l'energia repulsiva (la quantità f è una costante di forza determinata da uno studio di proprietà molecolari).

Il termine $k_i S_i^2$ esprime l'energia di uno ione polarizzato, in cui una forza di richiamo di costante k_i mantiene la separazione all'equilibrio "shell-core" ad una distanza S_i . I coefficienti c_i, ρ_i, R_i, k_i , relativi a ciascun ione, sono calcolati da un "fit" minimi quadrati delle strutture cristalline note sperimentalmente, partendo da valori di prova stabiliti da un'analisi dei solidi e delle molecole di alogenuri alcalini.

I parametri ottenuti riproducono le strutture di tutti i solidi MX_2 esaminati ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}; X = \text{F, Cl, Br, I}$) con una deviazione quadratica media nelle distanze interioniche inferiore al 3%. I risultati per le energie coesive sono riportati in tabella 1.3.

Tabella 1.3
Energie reticolari dei composti MX_2 (Yuen et al.⁽¹⁶⁾),
espresse in kcal per mole.

	E_m	$E_{v.d.W.}$	$E_{rep.}$	$E_{pol.}$	$E_{ret. cal.}$	$E_{ret. sp.}$
MgF ₂	-799.3	-61.2	166.1		-694.4	-702.3
MgCl ₂	-695.7	-75.3	185.1	30.3	-665.6	-696.5
MgBr ₂	-672.6	-82.9	172.1	35.9	-657.7	-673.0
MgI ₂	-629.3	-114.4	166.4	36.8	-517.5	-547.1
CaF ₂	-703.6	-56.2	132.2		-627.6	-623.4
CaCl ₂	-582.9	-64.1	114.4	6.5	-532.2	-532.1
CaBr ₂	-561.1	-78.0	126.5	5.4	-507.2	-509.4
CaI ₂	-558.2	-82.7	146.6	26.1	-478.3	-487.4
SrF ₂	-663.2	-67.7	114.6		-596.3	-591.6
SrCl ₂	-556.2	-73.5	115.1		-514.6	-506.3
SrBr ₂	-527.4	-81.7	119.5	1.4	-488.2	-487.4
SrI ₂	-482.8	-90.2	125.9	1.5	-455.6	-463.6
BaF ₂	-623.0	-35.8	96.1		-562.5	-557.1
BaCl ₂	-527.9	-63.9	102.5	0.7	-488.6	-484.8
BaBr ₂	-504.5	-78.0	113.6	1.1	-464.8	-465.6
BaI ₂	-478.0	-87.3	140.4	1.5	-433.4	-441.0

Per la maggior parte dei composti, la deviazione dai dati sperimentali é inferiore al 6%. Discrepanze maggiori tra teoria ed esperimento si hanno per gli ioduri.

1.4) METODO DI LÖWDIN

La prima descrizione quantomeccanica quantitativa della coesione negli alogenuri alcalini é stata fornita negli anni 50 da Löwdin. La teoria elaborata si basa sulla soluzione dell'equazione di Schrödinger Hartree-Fock per il cristallo, mediante il metodo LCAO. Nella teoria, gli integrali di sovrapposizione (tra gli orbitali atomici associati ai diversi costituenti del solido) sono considerati quantità chiave per la comprensione della coesione e della struttura di un dato sistema. L'energia coesiva di un cristallo viene definita dalla relazione:

$$E_{\text{coes.}} = \langle H_{\text{s.}} \rangle - \langle H_{\text{f.i.}} \rangle \quad (1.10)$$

$\langle H_{\text{s.}} \rangle$ é l'energia totale dei costituenti (per ipotesi ioni) nel solido, mentre $\langle H_{\text{f.i.}} \rangle$ é l'energia totale dei costituenti liberi. $H_{\text{s.}}$ e $H_{\text{f.i.}}$ sono, rispettivamente, le hamiltoniane del cristallo e degli ioni liberi. I valori medi al 2° membro della (1.10) possono essere espressi in termini della matrice densità del 1° ordine $n(\bar{x}, \bar{x}')$:

$$n(\bar{x}, \bar{x}') = \sum_k \psi_k(\bar{x}) \psi_k^*(\bar{x}') \quad (1.11)$$

Le ψ_k sono funzioni d'onda ortonormali ad un elettrone. La densità ione libero, n , e nel solido, \bar{n} , sono scritte come somme di densità associate ai singoli ioni:

$$\begin{aligned} n(\bar{x}, \bar{x}') &= \sum_g n_g(\bar{x}, \bar{x}') \\ n(x, x') &= \sum_g \bar{n}_g(\bar{x}, \bar{x}') \end{aligned} \quad (1.12)$$

dove:

$$n_g(\bar{x}, \bar{x}') = \phi_g \phi_g^+ \quad (1.13)$$

ϕ_g é una matrice colonna formata da opportuni orbitali atomici relativi allo ione "g". La matrice densità \bar{n} nel solido é scritta in termini della matrice di sovrapposizione tra orbitali atomici, $S = \phi \phi^+$:

$$\bar{n} = \phi \Delta^{-1} \phi^+ \quad (1.14)$$

ϕ é una matrice formata dagli orbitali atomici di tutti gli ioni e $\Delta = 1 + S$. ("+" indica l'hermitiana coniugata di una data matrice). In modo analogo vengono espresse le densità ioniche $\bar{n}_g(\bar{x}, \bar{x}')$.

Introducendo le differenze $\Delta n_g = \bar{n}_g - n_g$ e $\Delta n = \bar{n} - n$, e valutando i valori medi indicati nella (1.10), si ottiene un'espressione dell'energia coesiva in cui possono essere identificati tre contributi:

$$E_{\text{coes.}} = E_{\text{el.}} + E_{\text{exch.}} + E_S \quad (1.15)$$

Il 1° termine rappresenta l'interazione coulombiana tra i nuclei, tra elettroni e nuclei e tra gli elettroni.

Il 2° termine é l'energia elettronica di scambio. Il termine denominato E_S , energia di sovrapposizione, ingloba tutti i contributi che contengono le quantità Δn_g e Δn e quindi elementi della matrice S. Esso rende conto di tutte le forze repulsive agenti tra gli ioni.

Irisultati della teoria dipendono criticamente dal numero di vicini di un dato ione inclusi nella valutazione dell'interazione repulsiva. I primi calcoli di Löwdin⁽²⁰⁾ sugli alogenuri alcalini si limitano a considerare forze repulsive solo tra metallo e alogeno. G. Petterson et al.⁽²¹⁾ e J.L. Calais et al.⁽²²⁾ includono anche contributi di sovrapposizione tra 2° vicini; questi autori notano che essi non

possono essere trascurati, essendo circa dello stesso ordine di grandezza di quelli repulsivi tra 1° vicini per tutti i materiali esaminati (NaF, NaCl, LiF). In tabella (1.4) sono riportati alcuni risultati ottenuti con le due diverse approssimazioni di E_S per il cloruro di sodio.

Tabella (1.4)

Energia coesiva ($E_{\text{coes.}}$) e costante reticolare (a_0) di NaCl, calcolati con il metodo di Löwdin.

	$E_{\text{coes.}}$ (ev/coppia ioni)	a_0 (Å°)
Valori sperimentali	-7.45 ^(a) ; -7.91 ^(b)	5.60 ^(b)
rif.(20)	-7.95	5.50
rif.(21)	-6.72	6.77

(a) rif.(21); (b) rif.(2)

L'inclusione della sola interazione repulsiva tra primi vicini fornisce un'energia coesiva sovrastimata ed una costante reticolare sottostimata. L'opposto è vero quando sono considerate anche le interazioni alogeno-alogeno. In quest'ultimo caso il disaccordo teoria-esperienza è maggiore che nella trattazione a primi vicini.

Alla luce di questi risultati la teoria di Löwdin è stata modificata^(23,24) per tener conto della deformazione delle cariche ioniche causata dal campo cristallino. Questo viene fatto introducendo un procedimento di "scaling" variazionale degli orbitali anionici di valenza, nell'ipotesi che il campo di Madelung agisca principalmente sugli elettroni più debolmente legati degli alogeni.

L'introduzione di queste funzioni d'onda modificate non migliora in modo significativo l'accordo con l'evidenza sperimentale.

Il problema dell'importanza relativa degli effetti di sovrapposizione tra orbitali e di campo cristallino sulla densità di carica è stato affrontato di recente da F.Gygi et al.⁽¹¹⁾ Questi autori calcolano la densità di

carica n per il cristallo NaCl con la formula (1.14) proposta da Löwdin, includendo le interazioni tra anioni. $n(\vec{r})$ viene confrontata con la stessa quantità calcolata in modo autoconsistente con il metodo DF-LDA⁽²⁵⁾; quest'ultima contiene entrambi gli effetti di sovrapposizione e di campo di Madelung. Mediante l'espressione (1.14), che include solo effetti di sovrapposizione, si è in grado di riprodurre i risultati principali del calcolo DF-LDA:

la densità attorno all'anione è contratta, nel passaggio dallo stato libero a quello nel solido, e tale contrazione è volume dipendente. La figura 1.2 mostra il confronto tra densità valutate da funzioni d'onda ione libero e da funzioni d'onda ortogonalizzate.

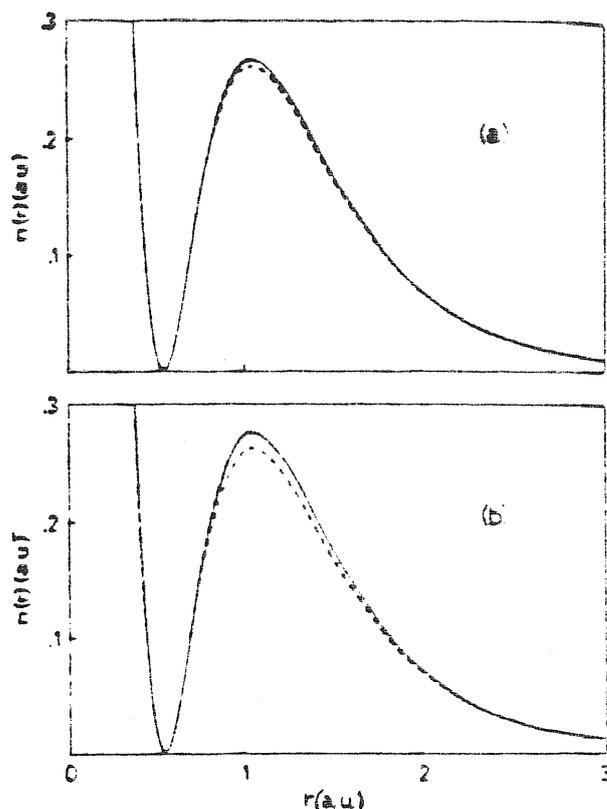


Fig.1.2(a): confronto tra la densità di carica lungo la direzione (110) in NaCl calcolata da funzioni d'onda ione libero (tratteggiato) e da funzioni d'onda ortogonalizzate (linea solida); $a_0 = 5.63 \text{ \AA}$.

Fig.1.2(b): stesso confronto per $a_0 = 5.0 \text{ \AA}$.

Si può concludere che, almeno nel caso di NaCl, gli effetti di ortogonalizzazione costituiscono il meccanismo fisico principale responsabile della contrazione dell'anione nel cristallo. Presumibilmente il campo cristallino modifica in modo poco significativo la densità (1.14) in isolanti con ampi "gaps".

Una versione semiempirica della teoria di Löwdin è stata applicata da Ra⁽²⁸⁾ agli alogenuri alcalino terrosi CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . L'energia E_S è scritta come somma di contributi a 3 corpi e a 2 corpi. Diversamente dalla formulazione originale della teoria, il contributo a 2 corpi è espresso come somma di potenziali a coppie nella forma di Born-Mayer: $\sum_{ij} A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij})$, dove la sommatoria è estesa fino ai terzi vicini. (r indica la distanza interionica.) I coefficienti ρ_{ij} sono messi in relazione con gli elementi della matrice S ; i parametri A_{ij} sono determinati da un "fit" alle costanti elastiche c_{11} e c_{12} ed alla distanza tra primi vicini sperimentali. Analogamente a quanto riscontrato per alcuni alogenuri alcalini, la sovrapposizione tra alogeni è un contributo significativo in termini di energia E_S ; essa dà luogo a termini a tre corpi dello stesso ordine di grandezza di quelli provenienti dalla sovrapposizione catione-anione primi vicini. L'inclusione degli effetti a tre corpi porta ad un miglioramento nei risultati per l'energia coesiva rispetto ad un calcolo con i soli contributi a due corpi. La trattazione fornisce energie coesive in accordo solo qualitativo con i dati sperimentali, come mostrato in tabella (1.5). I valori tra parentesi nella tabella sono calcolati da Shanker et al.⁽²⁹⁾; essi includono solo termini a due corpi e mettono in relazione entrambi i coefficienti A_{ij} e ρ_{ij} con gli integrali di sovrapposizione.

Tabella (1.5)

Energia coesiva ($E_{\text{coes.}}$) di alcuni alogenuri alcalino terrosi calcolata con una versione semiempirica della teoria di Löwdin (rif.28)

	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
$E_{\text{coes.}}$	-637 (-632) ^(a)	-604 (-599) ^(a)	-569 (-565) ^(a)
Valore sperimentale ^(b)	-617	-584	-549

(a) rif.(29); (b) rif.73

1.5) METODI FUNZIONALE DENSITA'

Oltre alla trattazione H-F di Löwdin, altri metodi quantomeccanici sono stati applicati per lo studio della coesione in solidi ionici. Si tratta di metodi cosiddetti "funzionale densità", in cui l'energia di un sistema è espressa come funzionale della sua densità di carica elettronica. Nel seguito sono riportate una breve descrizione della teoria DF di Gordon-Kim⁽¹⁹⁾ ed una discussione dei risultati ottenuti con il metodo DF-LDA^(30,31) per alcuni alogenuri alcalini. Una descrizione del metodo DF-LDA viene data nel terzo capitolo, dove esso è applicato alla molecola NaCl.

Nella trattazione di Gordon-Kim^(19,32), un solido ionico è considerato un insieme di ioni positivi e negativi la cui densità di carica non è modificata nel passaggio dallo stato libero a quello nel cristallo.

Il campo di forze tra i singoli costituenti é rappresentato da potenziali additivi a coppie. L'energia di uno ione in funzione della sua densità di carica $n(\bar{r})$ é scritta nel seguente modo:

$$E[n] = c_k \int n(\bar{r})^{5/3} d\bar{r} + c_e \int n(\bar{r})^{4/3} d\bar{r} + \int n(\bar{r}) e_c(n) d\bar{r} + \\ + \frac{1}{2} \int d\bar{r}' d\bar{r} n(\bar{r}) n(\bar{r}') / |\bar{r} - \bar{r}'| - Z \int (n(\bar{r})/r) d\bar{r} \quad (1.16)$$

dove Z é la carica nucleare; $c_k = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$; $c_e = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$. Il primo e secondo termine rappresentano rispettivamente l'energia cinetica e di scambio nell'approssimazione Thomas-Fermi-Dirac⁽³³⁾; il terzo termine, denominato E_c , é una approssimazione all'energia di correlazione elettronica⁽¹⁹⁾. I restanti contributi esprimono l'interazione coulombiana tra gli elettroni e tra elettroni e nucleo. La densità di carica totale, n_{AB} , di una coppia di ioni AB é, per ipotesi, la somma delle densità ioniche relative allo stato libero, n_A e n_B ; l'energia totale di AB é pertanto:

$$E_{AB} = E_{AB} [n_{AB}] = E_{AB} [n_A + n_B] \quad (1.17)$$

L'energia di interazione tra A e B é

$$V_{AB} = E [n_A + n_B] - E [n_A] - E [n_B] \quad (1.18)$$

Manipolazioni algebriche degli integrali in (1.16) danno per V_{AB} la seguente espressione finale:

$$V_{AB} = Z_A Z_B / R + \left\{ \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 n_A(\bar{r}_1) n_B(\bar{r}_2) / r_{12} - Z_B \int d\bar{r}_1 n_A(\bar{r}_1) / r_{1B} \right. \\ \left. - Z_A \int d\bar{r}_2 n_B(\bar{r}_2) / r_{2A} + \int (n_A(\bar{r}) + n_B(\bar{r})) E_G [n_A + n_B] d\bar{r} - \right. \\ \left. \int (n_A(\bar{r}) E_G [n_A] - n_B(\bar{r}) E_G [n_B]) d\bar{r} \right\} \quad (1.19)$$

dove: $E_G = c_k n^{5/3} + c_e n^{1/3} + E_c [n]$ (1.20)

r_{12}, r_{2A} e r_{1B} sono funzioni della distanza internucleare R. Nella (1.19), i termini tra parentesi graffe costituiscono il contributo a corto raggio ($V_{AB}^S(R)$) all'energia $V_{AB}(R)$.

Nella maggior parte delle applicazioni della teoria di Gordon-Kim, l'energia coesiva é calcolata tenendo conto solo delle interazioni a corto raggio tra primi vicini:

$$E_{\text{coes.}} = -(ze)^2 a_R / R + \sum_{\text{1}^\circ \text{vicini}} V_{AB}^S(R) \quad (1.21)$$

In tabella (1.6) sono riportati i risultati di Gordon-Kim per 12 alogenuri alcalini; le proprietà all'equilibrio R_e (distanza tra primi vicini) e $E_{\text{coes.}}$ (energia coesiva) sono calcolate supponendo per tutti i solidi trattati la struttura NaCl. La tabella (1.7) mostra R_e ed $E_{\text{coes.}}$ calcolate per alcuni alogenuri alcalino terrosi (anche se, per ipotesi, considerati stabili nelle strutture note sperimentalmente).

Tabella (1.6)		$R_e(\text{\AA})$	$0^\circ K^c$	$E_c (\text{kcal/mole})$	$0^\circ K^d$	$(298^\circ K)^e$
Distanza tra i vicini ed energia coesiva di alcuni alogenuri alcalini (rif.32), calcolati con il metodo DF di Gordon-Kim.	LiF	1.83	2.014	260.2	246.8	(342.3)
	LiCl	2.47	2.570	306.1	291.8	(198.9)
	LiBr	2.66	2.751	192.3		(159.8)
	NaF	2.81	2.317	222.3	217.9	(214.4)
	NaCl	2.86	2.820	182.7	185.8	(162.6)
	NaBr	3.04	2.989	172.6	174.3	(173.6)
	KF	2.60	2.674	204.1	194.5	(188.8)
	KCl	3.05	3.147	175.3	169.5	(165.8)
	KBr	3.20	3.298	167.2	159.3	(158.5)
	RbF	2.77	2.815	194.0		(181.3)
	RbCl	3.19	3.291	169.4		(159.3)
	RbBr	3.32	3.445	161.8		(152.6)

(c):rif. (2); (d) rif. (105)

	$R_e(\text{\AA})$		$E_{\text{coes.}} (\text{kcal/mole})$	
	Calc.	Esp	Calc.	Esp
CaF ₂	2.30	(2.360) ^b	649	623 ^(a) 617 ^(c)
MgF ₂	1.97	(1.987) ^b	706	
BeCl ₂	2.04	(2.017) ^b	562	
CaCl ₂	2.67	(2.750) ^b	531	534±2

(a),(b):rif.32; (c):rif.73

terrosi, calcolati con il metodo DF di Gordon-Kim.

Tabella (1.7)
Distanza tra i vicini ed energia coesiva in alcuni alogenuri alcalino

Successivamente alla formulazione originale di Gordon-Kim, sono state presentate numerose modificazioni della teoria. Alcune ⁽³⁴⁻³⁶⁾ allo scopo di migliorare il funzionale approssimato $E[n]$; altre ^(18,19,34) per descrivere alcuni degli effetti di deformazione che la densità di carica libero subisce nel cristallo.

Nella recente elaborazione di Muhlhausen e Gordon ^(18,19), si tiene conto delle deformazioni isotropiche della densità di carica sia derivanti dalla sovrapposizione interionica, sia dovute all'effetto del campo di Madelung. L'energia totale del solido è espressa dalla (1.16), dove gli integrali sono estesi all'intera cella unitaria. Essendo $E[n]$ non lineare in n , gli effetti di forze multicorpi sono automaticamente incorporati. La densità di ogni ione è calcolata con una procedura H-F autoconsistente, assumendo che esso sia soggetto ad un potenziale effettivo (stabilizzante), che simula l'effetto del campo cristallino. Analogamente a calcoli H-F e autoconsistenti DF-LDA, gli autori ottengono una contrazione dell'alogeno nel solido ed una espansione, molto meno pronunciata, del catione. Queste deformazioni sono attribuite principalmente agli effetti del campo cristallino, contrariamente ai risultati con il metodo di Löwdin di F. Gygi et al. ⁽¹¹⁾.

Nella teoria DF-LDA, le proprietà all'equilibrio dello stato fondamentale di un sistema elettronico sono ottenute minimizzando, rispetto alla densità di carica $n(\bar{r})$, il funzionale energia totale $E[n]$, scritto formalmente in modo esatto. $E[n]$ è minimo in corrispondenza alla corretta densità $n(\bar{r})$. La sua minimizzazione è tradotta

nella risoluzione di un'equazione di Schrödinger a singola particella, contenente un opportuno potenziale effettivo approssimato.

Come discusso in precedenza, calcoli DF-LDA^(25,27,39) per gli alogenuri alcalini forniscono una densità ionica modificata rispetto allo stato libero (contrazione dell'anione ed espansione del catione). Andreoni et al.⁽²⁵⁾ (che risolvono l'equazione di Schrödinger per i soli elettroni di valenza, introducendo un pseudopotenziale non locale⁽⁴⁰⁾) notano che la deformazione di $n(\bar{r})$ in NaCl è essenzialmente sferica. La situazione fisica appare diversa per il composto LiF. Il calcolo "a tutti gli elettroni" (A.E.) di Zunger-Freeman⁽²⁷⁾ per LiF ha mostrato che hanno luogo deformazioni anisotropiche della densità di carica nella zona di legame. L'accumulo di carica non trascurabile in questa regione è attribuito agli orbitali cationici piuttosto diffusi, che penetrano nelle regioni attrattive di core vicino agli anioni. Per quanto riguarda NaF e KCl, esaminati da Fumi et al.⁽³⁸⁾, la densità è per ipotesi confinata in regioni sferiche dello spazio.

Una descrizione delle proprietà strutturali, vibrazionali e della transizione di fase solido-solido di NaCl è stata data da Froyen e Cohen⁽³⁹⁾. I risultati ottenuti sono in ottimo accordo con i dati sperimentali. Alcuni di essi sono riportati nella prima colonna di tabella (1.8). I calcoli di Andreoni et al.⁽²⁸⁾ differiscono da quelli di Froyen e Cohen solo per il modo in cui è determinato lo pseudopotenziale, ottenuto da principi primi^(40,41) in entrambe le procedure. Essi forniscono però risultati in peggior accordo con i dati sperimentali (seconda colonna di tabella (1.8)).

Tabella (1.8)

Calcoli autoconsistenti DF-LDA per alcune proprietà all'equilibrio del cloruro di sodio.

	Pseudo- potenziale ⁽³⁹⁾	Pseudo- potenziale ⁽²⁵⁾	A.E. ⁽⁴²⁾
Costante reticolare(A)	5.56 (0.7%)	5.28 (6%)	5.1 (5%)
Modulo di "bulk"(GPa)	28.4 (7%)	≈24. (≈12%)	32.0 (23%)

Tra parentesi sono indicate le deviazioni percentuali rispetto ai valori sperimentali.

Calcoli DF-LDA sembrano dipendere criticamente dallo pseudopotenziale utilizzato. Per un test della validità dell'approssimazione "densità locale" per materiali altamente ionici, come NaCl, occorrerebbe un accurato calcolo LDA "a tutti gli elettroni". Nell'unico calcolo A.E.⁽⁴²⁾ esistente, al momento, per NaCl (in cui si utilizza l'approssimazione ASW del metodo LAPW di Andersen⁽⁴³⁾), il solido è erroneamente predetto stabile nella struttura CsCl. I risultati riportati in colonna 3 di tabella (1.8) si riferiscono alla struttura CsCl. Con lo stesso metodo A.E. sono stati calcolati⁽³⁸⁾ i calori di formazione di NaF e KCl. L'errore percentuale rispetto ai dati sperimentali è dello stesso ordine di grandezza per entrambi i solidi (ca. 5.5%), ma di segno opposto.

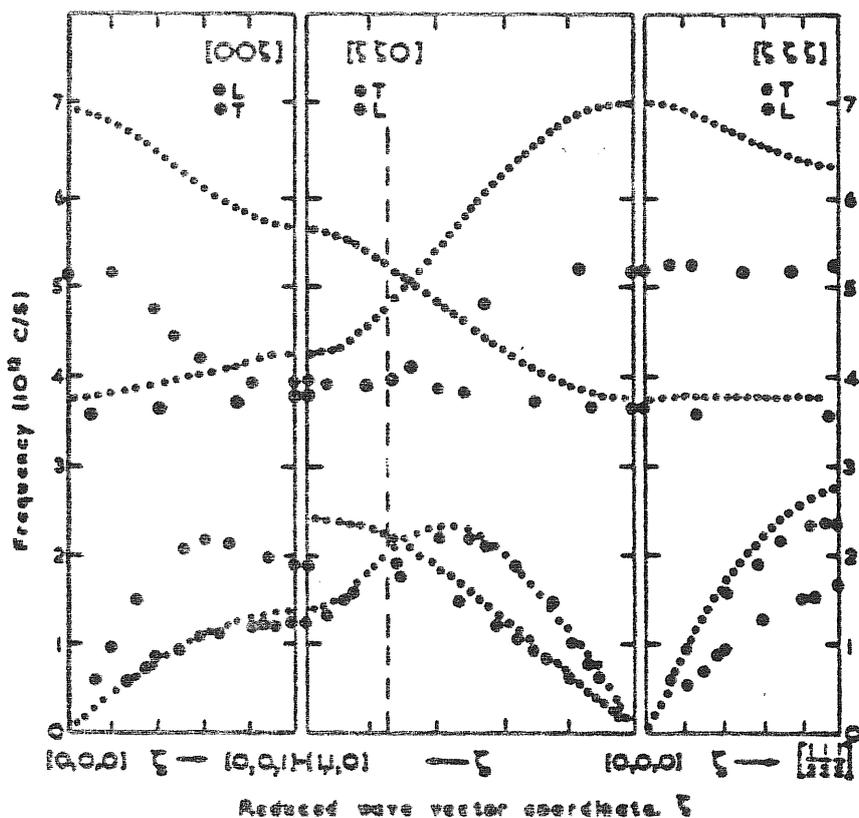
C A P I T O L O S E C O N D O

MODELLO IONICO PER MOLECOLE
ALOGENURI ALCALINO TERROSI

Nei primi due paragrafi vengono descritti i modelli a "shell" generalmente utilizzati per i solidi ionici e alcuni modelli ionici per le molecole alogenuri alcalini. Il resto del capitolo é dedicato all'illustrazione del modello elaborato per le molecole alogenuri alcalino terrosi ed alla presentazione dei risultati ottenuti.

2.1) MODELLI A SHELL PER I SOLIDI

Il modello di Born ione-rigido trascura completamente gli effetti di polarizzazione elettronica. Pertanto



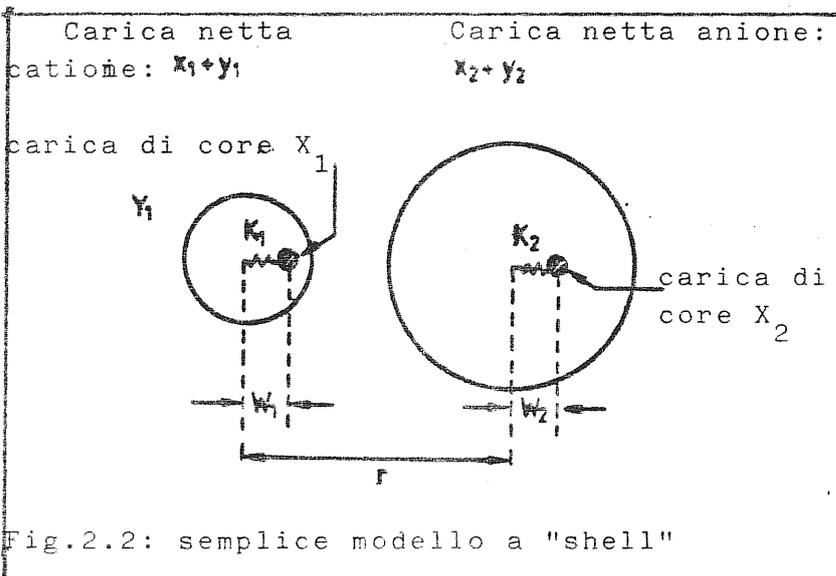
non é in grado di fornire una descrizione adeguata delle proprietà dinamiche di reticolo. Nella fig. (2.1) sono confrontate le curve di dispersione per NaI ottenute da dati di diffusione

Fig.(2.1):Curve di dispersione sperimentali per NaI,confrontate con le predizioni di un modello ione rigido(...).Da rif.15.

anaelastica di neutroni con quelle calcolate in un modello ione-rigido. Le branche ottiche calcolate sono del tutto in disaccordo con i dati sperimentali.

Il modello fenomenologico più semplice che include, nella trattazione di un cristallo ionico, gli effetti della polarizzazione elettronica è il cosiddetto modello a "shell"⁽¹²⁾. Esso si basa sull'ipotesi di poter descrivere l'effetto di distorsioni reticolari sulla configurazione elettronica attraverso un dipolo effettivo posto al centro di un dato ione. Il modello è illustrato schematicamente in fig.(2.2). Ogni ione consiste di due componenti, una core di carica X ed una "shell" di carica Y separate da una distanza W ; la carica ionica totale è la somma di X e Y . In generale si suppone che le interazioni repulsive a corto raggio agiscano solo tra le "shell". La massa dello ione è attribuita esclusivamente alla "core". X e Y sono accoppiate da una forza di costante elastica k , così che la polarizzabilità elettronica dello ione è data da $\alpha = Y^2/k$. I parametri Y e k sono ottenuti da un "fit" a dati dielettrici oppure a proprietà elastiche o strutturali del cristallo.

Ogni distorsione del reticolo cristallino dà origine ad



uno spostamento relativo core-shell di ciascun ione. Poiché la shell, per ipotesi, è sferica,

l'effetto di questo spostamento é quello di creare un dipolo al centro dello ione. Esistono due meccanismi di polarizzazione: l'induzione prodotta dalle forze a corto raggio tra le shell dei diversi costituenti e l'induzione da campi elettrici a lungo raggio. Nel più semplice modello a shell, i due meccanismi di polarizzazione vengono trattati globalmente, definendo un'unico momento di dipolo associato a ciascun ione. Nel cosiddetto modello "dipolo di deformazione" (D.D.), essi vengono distinti e considerati indipendenti. Ad ogni ione é attribuito un momento di dipolo elettrico proporzionale al campo coulombiano inducente, attraverso la polarizzabilità, ed uno determinato dalle forze repulsive a corto raggio, denominato dipolo di deformazione.

Negli alogenuri alcalini, le maggiori discrepanze tra le curve calcolate nel modello di Born ed i dati sperimentali vengono rimosse dai modelli a shell descritti.

Ci sono però regioni dello spettro fononico dove i miglioramenti rispetto alla teoria ione-rigido non sono significativi. Schröder⁽⁴⁴⁾ ha introdotto un ulteriore grado di libertà nel modello a shell, per simulare la distorsione sferica delle nuvole di carica (effetto "breathing"), ottenendo così un buon accordo con l'esperimento su tutta la zona di Brillouin per alcuni alogenuri alcalini. La fig. (2.3) mostra i risultati di Schröder e quelli di un semplice modello a shell per NaI.

Una parziale giustificazione quantomeccanica dei modelli ora descritti ed una spiegazione microscopica dei parametri k, Y, X , sono state fornite da Zeyer^(45,46) e Jaswall^(47,48), sulla base della teoria di Löwdin.

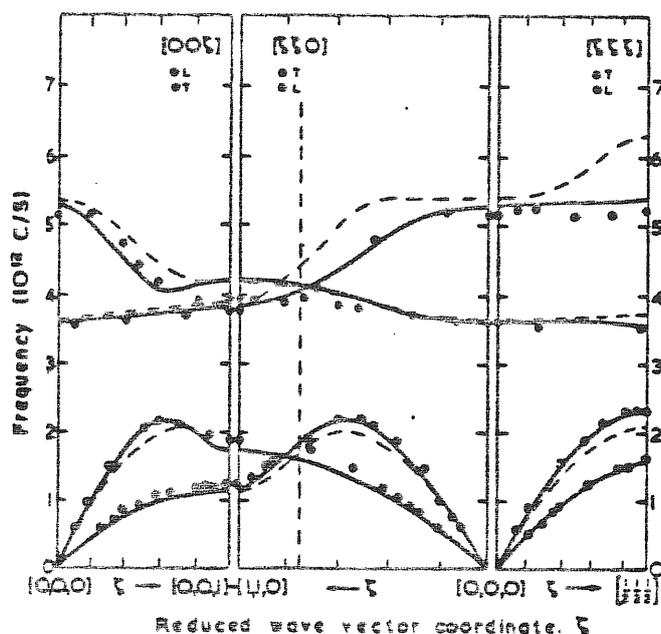


Fig.(2.3): curve di dispersione sperimentali⁽¹⁵⁾ per NaI confrontate con le predizioni di un semplice modello a shell (----) e del modello di Schröder⁽⁴⁴⁾ (—).

Questi autori approssimano gli orbitali elettronici a singola particella ϕ_n , relativi ad una situazione di non equilibrio del reticolo nel seguente modo:

$$\phi_n = \phi_n^{\circ} (\bar{r} - \bar{x}(1)) + \delta\phi_n \quad (2.1)$$

Il primo termine della (2.1) descrive lo spostamento rigido di ϕ_n° dalla posizione di equilibrio $\bar{x}^{\circ}(1)$ alla nuova posizione della core $\bar{x}(1)$. Il secondo termine è una variazione di ϕ_n° al primo ordine, nello spostamento delle core dall'equilibrio. L'energia elettronica H-F, $E[\phi_n]$, in una data configurazione ionica, viene valutata mediante la (2.1), separando dagli altri tutti i contributi che contengono la variazione $\delta\phi_n$. Essi sono inglobati in un termine detto energia di deformazione, E_{def} :

$$E[\phi_n] = E_2^{R-I}[\phi_n^{\circ}] + E_3^{R-I}[\phi_n^{\circ}] + E_{def}[\phi_n] \quad (2.2)$$

I primi due termini della (2.2), indipendenti da $\delta\phi_n$, contengono rispettivamente contributi a 2 e 3 corpi;

insieme all'interazione coulombiana core-core, essi rappresentano la parte cosiddetta ione-rigido (R-I) dell'energia totale del solido. Un'espressione esplicita di $E_{\text{def.}}$ è ottenuta minimizzando $E[\phi_n]$ rispetto all'insieme $\delta \phi_n$. Un confronto tra i singoli contributi di $E_{\text{def.}}$ e quelli dell'energia di polarizzazione del modello D.D. permette l'identificazione di quantità microscopiche con i parametri del modello a shell. La corrispondenza stabilita tra la trattazione quantomeccanica ed il modello D.D. porta a concludere che quest'ultimo è il più appropriato^(46,47), tra i modelli a shell, per la descrizione di un sistema ionico.

2.2) MODELLI IONICI PER LE MOLECOLE ALOGENURI ALCALINI

Modelli ionici fenomenologici sono stati applicati alle molecole alogenuri alcalini da Tosi e Doyama⁽⁴⁹⁾ e da Sangster⁽⁵⁰⁾. Nel modello di Tosi e Doyama, l'hamiltoniana di una coppia di ioni AB è espressa mediante uno sviluppo multipolare che include accoppiamenti a corto raggio tra dipoli, oltre alle interazioni elettrostatiche classiche. Interazioni quadrupolari e multipolari di ordine superiore sono trascurate.

Nella formulazione di Sangster viene utilizzato un modello a shell simile al modello di Schröder sviluppato per i solidi. In entrambe le trattazioni vengono usati potenziali d'interazione a corto raggio derivati per il cristallo. Il sostanziale accordo tra i risultati di Tosi-Doyama e di Sangster con i dati sperimentali per le proprietà all'equilibrio delle molecole,

costituisce un'indicazione positiva circa la validità di modelli fenomenologici per sistemi ionici. Porta inoltre a supporre che i potenziali a corto raggio derivati da proprietà dello stato solido possano essere trasferiti allo studio di altre fasi, almeno per una loro descrizione qualitativa.

2.3) MOLECOLE ALOGENURI ALCALINO TERROSI:

BREVE ESAME DELLA SITUAZIONE SPERIMENTALE E DI QUELLA TEORICA

Gli alogenuri del gruppo 2A sono solidi a temperatura ambiente. Klemperer et al.⁽⁵¹⁾ hanno utilizzato la tecnica di deflessione elettrica di fasci molecolari per l'analisi delle molecole della famiglia MX_2 (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba; X=F, Cl, Br, I) ad alte temperature. Questi esperimenti mostrano che alcune molecole posseggono un momento di dipolo permanente; esso può essere spiegato attribuendo una configurazione NON lineare alle specie in esame. Il carattere dipolare è osservato per CaF_2 , SrF_2 , $SrCl_2$, BaF_2 , $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2 , mentre non viene rilevato alcun momento di dipolo in BeF_2 , $BeCl_2$, MgF_2 , $CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, SrI_2 . White et al.⁽⁵²⁾ riporta misure di spettri infrarossi delle molecole di fluoruri in matrici solide di Krypton a 20°K. Esse confermano una configurazione lineare per BeF_2 ed una curva per CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , con un angolo di legame che decresce progressivamente in questa serie di composti. Secondo i risultati di White et al., il fluoruro di magnesio è una molecola curva, con un angolo di legame di poco inferiore a 180°.

Tutti gli andamenti osservati mostrano che la geometria molecolare non é determinata unicamente dal metallo (CaF_2 é curva, mentre CaCl_2 é lineare), né dall'alogeno (SrCl_2 é curva, mentre CaCl_2 é lineare). Una configurazione lineare sembra favorita dalla combinazione di un metallo leggero con un alogeno pesante, mentre una struttura curva appare favorita dalla combinazione opposta.

Modelli ionici semiempirici sono stati applicati alle molecole della famiglia MX_2 da Cubiciotti⁽⁵³⁾ e da T. Brackett e E. Brackett⁽⁵⁴⁾. Entrambe le trattazioni assumono le molecole lineari e calcolano la loro energia di legame. Uno dei parametri non noti del potenziale repulsivo a corto raggio é determinato con un "fit" alla distanza internucleare sperimentale; l'altro é stimato in base a considerazioni qualitative. I risultati di entrambi i modelli sono in ragionevole buon accordo con l'evidenza sperimentale.

Calcoli quantomeccanici per alcune di queste molecole sono riportati da Gole et al.⁽⁵⁵⁾. Questi calcoli H-F, LCAO-MO-SCF, mostrano che l'inclusione nel set di base degli orbitali 3d del calcio é cruciale per ottenere un angolo di legame diverso da 180° per CaF_2 . Nel caso di MgF_2 l'inclusione degli orbitali d abbassa l'energia delle configurazioni curve, ma fornisce ugualmente un angolo di legame di 180° per lo stato fondamentale.

Un altro studio teorico⁽⁵⁶⁾, basato sulla teoria del funzionale densità di Gordon-Kim, è stato limitato ad una configurazione molecolare lineare. I risultati sono in serio disaccordo con i dati sperimentali.

2.4) MODELLO IONICO PER LE MOLECOLE MX_2

La configurazione geometrica scelta per la molecola MX_2 è quella di un triangolo isoscele, con lunghezza di legame metallo-alogeno r ed angolo di legame 2ϑ .

L'energia U relativa agli ioni liberi è espressa in una formulazione "tight-binding", attraverso uno sviluppo multipolare in cui sono inclusi anche accoppiamenti a corto raggio tra i vari poli, oltre alle interazioni elettrostatiche classiche. L'espansione multipolare viene scritta sotto le seguenti ipotesi:

- i) Termini di quadrupolo e multipolo di ordine superiore vengono trascurati.
- ii) I contributi di dipolo sono linearizzati.
- iii) Le polarizzabilità elettroniche degli ioni sono considerate scalari ed indipendenti dalla distanza r .
- iv) L'accoppiamento a corto raggio tra dipoli è trascurato. Viene elaborato un modello a shell, simile a quello utilizzato comunemente per i solidi, per includere la interazione dipolo-monopolo dovuta alla sovrapposizione metallo-alogeno. L'accoppiamento dipolo-monopolo relativo ai due anioni non è incluso, consistentemente con quanto viene fatto nel caso dei cristalli.

L'espressione di U in funzione di r , ϑ e dei moduli dei momenti di dipolo sugli ioni è la seguente:

$$\begin{aligned}
 U = & -\frac{4e^2}{r} + \frac{e^2}{r'} + 2\varphi_+(r) + \varphi_-(r') - 2e|m_+| \cos\vartheta / r^2 - 2|m_x| \left\{ \left[\frac{2e}{r} - B(r) \right] \sin\vartheta - \frac{e}{r'} \right\} \\
 & - 2|m_y| \left[\frac{2e}{r^2} - B(r) \right] \cos\vartheta - 6|m_x||m_y| \sin\vartheta \cos\vartheta / r^3 - 2|m_y||m_+| (3\cos^2\vartheta - 1) / r^3 \\
 & + 2|m_x|^2 / r^3 + |m_y|^2 / r^3 + \frac{1}{2} |m_+|^2 / \alpha_+ + (|m_x|^2 + |m_y|^2) / \alpha_- . \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

$r' = 2r \sin \vartheta$; $|m_+|$ é il modulo del momento di dipolo sullo ione metallico e $|m_x|$ e $|m_y|$ sono i moduli delle componenti del momento di dipolo su uno ione alogeno. I primi 4 termini dell'equazione (2.3) sono contributi monopolaris; includono interazioni a corto raggio (di sovrapposizione e v.d.W.), descritte dalle funzioni φ_{+-} e φ_{--} per le coppie metallo-alogeno e alogeno-alogeno. φ_{+-} e φ_{--} sono calcolate per il solido omonimo. I tre termini successivi hanno luogo dalle interazioni dipolo-monopolo ed includono un contributo di dipolo di deformazione. Il campo coulombiano dovuto alla carica $+2|e|$ del catione é considerato schermato per le deformazioni della densità di carica elettronica nella regione di sovrapposizione metallo-alogeno. Questo effetto é espresso mediante la funzione $B(r)$, discussa e determinata in seguito. I termini rimanenti della (2.3) rappresentano le interazioni elettrostatiche dipolo-dipolo e l'energia di polarizzazione linearizzata. α_+ e α_- sono le polarizzabilità scalari del metallo e dell'alogeno.

La minimizzazione della (2.3) rispetto a $|m_+|$ dà un momento di dipolo sul catione che é proporzionale al campo elettrico su di esso attraverso la sua polarizzabilità e che si annulla nel limite di una molecola lineare ($\vartheta = \pi/2$). La minimizzazione rispetto a $|m_x|$ e $|m_y|$ fornisce, oltre a termini dipolari elettrostatici, un dipolo di deformazione su ciascun alogeno. Esso é diretto lungo il legame metallo-alogeno, ha segno opposto al dipolo elettrico e modulo $\alpha_- B(r)$. La minimizzazione di U rispetto a r e ϑ deve essere fatta numericamente.

Per determinare la funzione $B(r)$ é stato sviluppato un

"modello a shell" dei moti vibrazionali in una molecola triatomica con simmetria C_{2v} . Ogni ione si considera composto di una nuvola elettronica e da un nocciolo interno rigido, come mostrato in fig.(2.2). I moti interni di questo sistema sono descritti mediante 2 vettori a 6 componenti, u e w . Il primo rappresenta gli spostamenti delle core rispetto alle loro posizioni di equilibrio; il secondo quelli delle shell relativi alle core. Le equazioni del moto alla frequenza ω sono scritte nell'approssimazione adiabatica, per piccole distorsioni dall'equilibrio, come segue:

$$M\omega^2 u = (R+ZCZ)u + (T+ZCY)w \quad (2.4)$$

e

$$0 = (\tilde{T}^* + YCZ)u + (S+YCY)w \quad (2.5)$$

M, Z e Y sono matrici diagonali di ordine 6 che danno, rispettivamente, le masse, le cariche ioniche e le cariche di shell. Ognuna di queste matrici ha 2 soli elementi distinti, associati al metallo e all'alogeno. La matrice C descrive gli accoppiamenti elettrostatici classici; le matrici R, S, T descrivono le interazioni a corto raggio tra i vari spostamenti u e w . Il metodo per risolvere la (2.4) è lo stesso seguito in calcoli di dinamica reticolare per i cristalli ionici⁽⁵⁷⁾. Viene introdotto il vettore $P = Zu + Yw$ per descrivere i momenti di dipolo associati alle distorsioni molecolari; moltiplicando la (2.5) a sinistra per YS^{-1} si ottiene per P l'espressione:

$$P = Z'u + \alpha E \quad (2.6)$$

$E = -CP$ è il vettore campo elettrico; Z' è una matrice delle cariche effettive, definita dalla relazione:

$$Z' = Z - YS^{-1}\tilde{T}^* \quad (2.7)$$

α è la matrice delle polarizzabilità:

$$\alpha = YS^{-1}Y \quad (2.8)$$

Dalla (2.7), notiamo che la differenza tra Z' e Z può essere riguardata come una matrice di cariche associate ai dipoli di spostamento, dovuti alla deformabilità degli ioni. Pertanto $(Z'-Z)$ determina i dipoli di sovrapposizione. Nella valutazione esplicita della matrice Z' per le molecole MX_2 vengono introdotte approssimazioni per le matrici S^{-1} e \tilde{T}^* d'uso comune in calcoli di dinamica reticolare per i cristalli^(57,58). S^{-1} è approssimata dall'inversa della matrice diagonale K . Quest'ultima contiene le costanti elastiche di forza core-shell ed ha due elementi distinti, k_+ e k_- , per il metallo e per l'alogeno. Con $S^{-1} \approx K^{-1}$ si ottengono, dalla (2.8), polarizzabilità scalari associate a ciascun ione della molecola. \tilde{T}^* è approssimata dalla matrice R , introdotta nella (2.4). R è la matrice delle costanti di forza a corto raggio, relative ai modi normali di una molecola con simmetria C_{2v} ; essa è valutata tramite la parte repulsiva $\phi(r)$ della interazione a corto raggio metallo-alogeno $\varphi_{+-}(r)$. La valutazione diretta dalla (2.7) di $(Z'-Z)$, matrice associata alla molecola, permette di separare le cariche effettive attribuite a ciascun ione del sistema. Utilizzando la procedura seguita per i solidi da Born e Huang⁽⁵⁰⁾, ad esempio, le cariche effettive calcolate permettono di valutare i dipoli di deformazione della molecola, nella sua posizione di equilibrio, come funzione di r e ϑ . Il momento di dipolo di sovrapposizione, associato per ipotesi ai soli alogeni, ha la seguente forma:

$$m_d(r) = -(Y_+/k_+ - Y_-/k_-) \phi'(r) \quad (2.9)$$

dove Y_+ e Y_- sono le cariche di shell del catione e dell'anione, rispettivamente (i due elementi distinti della matrice Y). $\phi'(r)$ indica la derivata rispetto ad r della funzione $\phi(r)$. Nella derivazione della (2.9) si assume che $\phi(r)$ abbia una dipendenza esponenziale dalla distanza r . L'espressione ottenuta per $m_d(r)$ è formalmente la stessa che si otterrebbe per un cristallo a simmetria cubica^(58,59) attraverso un calcolo della cosiddetta carica di Szigeti, quando si tenga conto della densità di carica elettronica nelle regioni di sovrapposizione tra primi vicini.

2.4) SCELTA DEI PARAMETRI DEL MODELLO IONICO

PER LE MOLECOLE MX_2

Nei calcoli della struttura e del legame delle molecole MX_2 si è fatto uso di informazioni sulle forze interioniche, presenti in letteratura, ottenute da analisi della fase solida. In questo modo si è evitato un "fit" di parametri a proprietà molecolari. Le sorgenti principali dei parametri del modello sono le tavole di polarizzabilità elettroniche di Tessman, Kahn e Schockley⁽⁶⁰⁾ (TKS) e la determinazione delle interazioni a corto raggio e dei parametri del modello a shell di Yuen, Murfitt e Collin⁽¹⁶⁾. Tutti questi dati sono consistentemente basati su analisi di proprietà cristalline della famiglia di alogenuri alcalino terrosi. L'analisi di Yuen et al. non include gli alogenuri di berillio, che non sono quindi considerati nel calcolo presentato. In letteratura c'è un'ampia varietà di scelte possibili per i potenziali di interazione a corto raggio in alcuni sistemi MX_2 : essi vengono discussi nel paragrafo (2.7).

Tessman et al.⁽⁶⁰⁾ riportano valori per la polarizzabilità elettronica di tutti gli ioni di interesse per il presente calcolo, escluso Mg^{2+} . I calcoli per gli alogenuri di magnesio sono stati fatti con due diverse scelte di d_+ : $d_+ = 0.1 \text{ \AA}^3$, valore vicino a quello proposto da Pauling⁽⁶¹⁾, e $d_+ = 0.2 \text{ \AA}^3$, valore che appare consistente con l'andamento della polarizzabilità elettronica degli ioni M^{2+} in esame, proposto nell'analisi di Tessman et al.. I risultati per gli alogenuri di magnesio sono poco sensibili alla variazione di d_+ nell'intervallo $0.1-0.2 \text{ \AA}^3$; il valore finale scelto per d_+ è quello di Pauling. Il modello per i solidi di Yuen et al.⁽¹⁶⁾ è stato discusso nel capitolo primo, paragrafo 1.3). Oltre alla determinazione dei potenziali a corto raggio per tutti i sistemi della famiglia MX_2 in esame, l'analisi di questi autori permette una stima della costante di forza k_- per gli ioni Cl^- , Br^- , I^- . In accordo con il lavoro di

Tabella (2.1)
Valori del parametro $(Y_+/k_+ - Y_-/k_-)$ ($\text{\AA}^2/\text{Volt}$)

	F	Cl	Br	I
Mg	0.037 a)	0.058 b)	0.082 b)	0.12 b)
Ca	0.0269 c)	0.058 b)	0.082 b)	0.12 b)
Sr	0.0247 c)	0.058 b)	0.082 b)	0.12 b)
Ba	0.0210 c)	0.058 b)	0.082 b)	0.12 b)

- a) Da R; Almayrac e C. Benoit (rif. 63)
- b) Da Yuen et al. (rif. 16)
- c) Da J.D. Axe (rif. 58)

Havinga⁽⁶²⁾, essi scelgono $Y_- \approx -3e$ per questi ioni; suppongono inoltre $Y_+/k_+ \approx 0$. I valori calcolati per le polarizzabilità elettroniche con questa scelta di parametri di shell sono in generale più bassi di quelli riportati da Tessman et al.. I dati ora discussi permettono una stima del parametro $(Y_+/k_+ - Y_-/k_-)$ per cloruri, bromuri e ioduri. La scelta di questo parametro per i fluoruri è stata basata sull'analisi di Axe⁽⁵⁸⁾ delle vibrazioni reticolari e delle proprietà dielettriche dei 3 fluoruri con struttura fluorite CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 e sull'analisi di Almairac e Benoit⁽⁶³⁾. La tabella (2.1) mostra i valori di $(Y_+/k_+ - Y_-/k_-)$ utilizzati nel calcolo. Verrà discusso in seguito l'effetto della variazione di questi valori; in particolare l'effetto sulla struttura e il legame dei tre fluoruri CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 di due diversi insiemi di valori proposti, quello di Axe e quello di Catlow et al.⁽¹⁴⁾.

2.6) RISULTATI PER LE MOLECOLE MX_2 : STRUTTURA E LEGAME

I risultati qualitativi principali per la conformazione molecolare, ottenuti con il modello ionico e la scelta dei parametri discussa in precedenza, sono presentati in tabella (2.2) ed in figura (2.4).

In tabella (2.2) sono confrontate le predizioni del modello con gli esperimenti di deflessione elettrica di Klemperer et al.⁽⁵¹⁾ per gli alogenuri Mg, Ca, Sr, Ba. Il modello è in completo accordo con la discriminazione sperimentale tra molecole curve e molecole lineari. La fig. (2.4) illustra su CaF_2 e CaCl_2 i fattori fisici principali che determinano la geometria molecolare,

Tabella (2.2)
Geometria delle molecole MX_2 (a)

	F		Cl		Br		I	
	TEORIA	ESP.	TEORIA	ESP.	TEORIA	ESP.	TEORIA	ESP.
Mg	l	l	l	-	l	-	l	-
Ca	b	b	l	l	l	l	l	-
Sr	b	b	b	b	l	l	l	l
Ba	b	b	b	b	b	b	b	b

(a) l=lineare; b (bent) =curva ; i valori misurati (ESP.) sono i risultati di esperimenti di deflessione elettrica di fasci molecolari di W.Klemperer(rif.51)

riportando l'angolo di legame all'equilibrio e calcolato in funzione della polarizzabilità dello ione Ca^{2+} . Il fattore principale è precisamente il valore di α_+ ; un effetto secondario proviene dal raggio dell'alogeno, che determina la lunghezza del legame e pertanto il campo elettrico interno sullo ione metallico. Evidentemente, c'è solo un intervallo di valori molto piccolo consistente con l'osservazione sperimentale che stabilisce che CaF_2 è curva mentre $CaCl_2$ è lineare. Questo intervallo tende ad allargarsi se si varia α_+ mantenendo costante la refrattività molare, invece della polarizzabilità dell'anione α_- . Notiamo che in corrispondenza del valore di Pauling per α_+ , ottenuto da un'analisi sugli ioni liberi, la molecola CaF_2 risulta lineare.

Nel caso del fluoruro di calcio, è stata esaminata in dettaglio la regione di valori di α_+ vicini al valore "critico", in corrispondenza del quale la molecola comincia ad essere piegata. Il minimo della funzione $U(r, \vartheta)$ a $\vartheta=180^\circ$ si appiattisce, quando ci si avvicina al valore "critico" di α_+ da valori più bassi della polarizzabilità del metallo. La curva $2\vartheta(\alpha_+)$ è continua, con derivata discontinua al "punto critico".

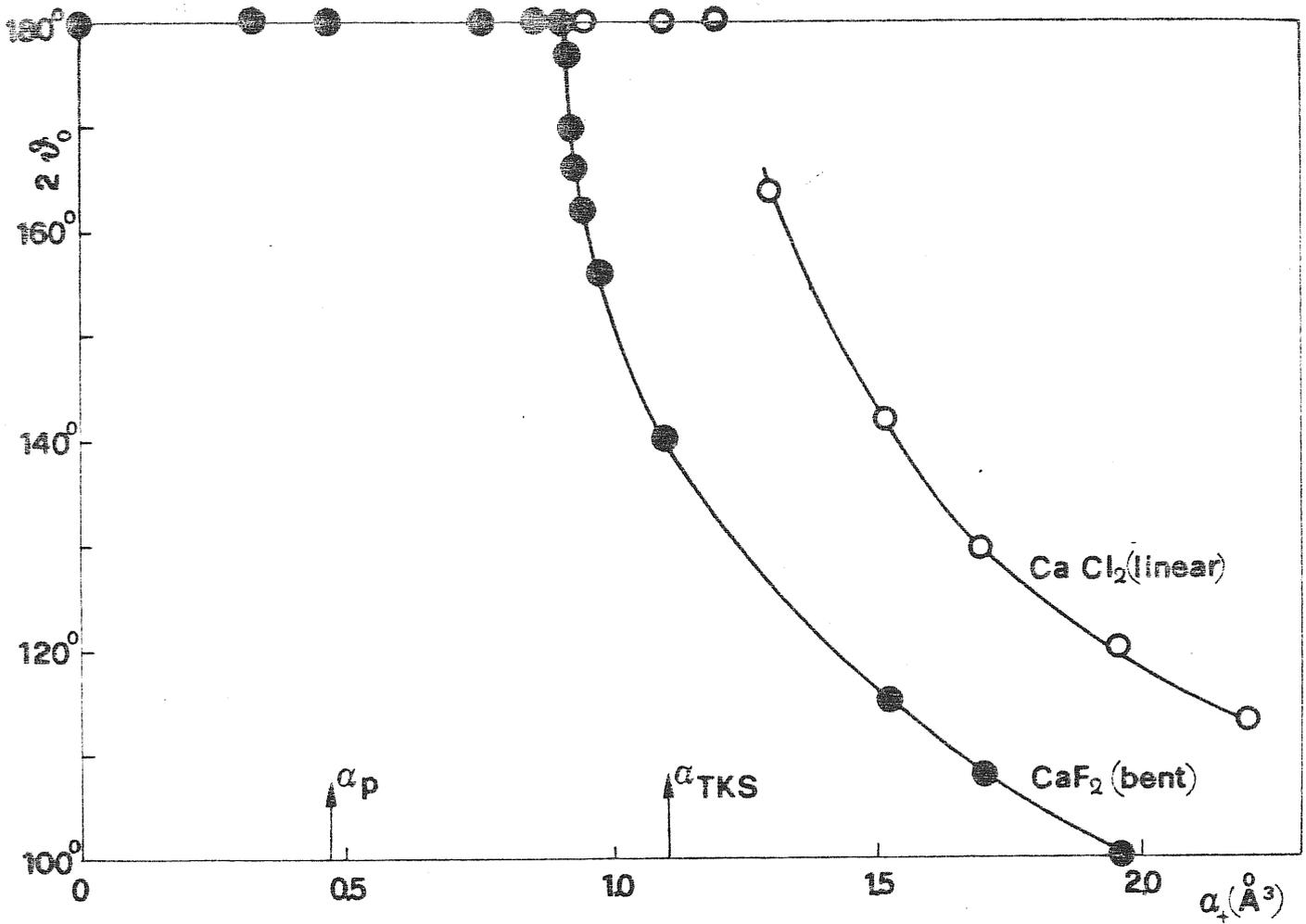


Fig.(2.4) : L'angolo di equilibrio $2\vartheta_0$ in CaF_2 (●) e in CaCl_2 (○) in funzione della polarizzabilità dello ione metallico. Le curve tracciate hanno significato indicativo. Le frecce indicano i valori delle polarizzabilità di Paulig α_p e di Tessman et al. α_{TKS} .

Oltre all'analisi di 2θ in funzione di α_+ , sono state fatte altre verifiche sull'origine della geometria molecolare, variando la polarizzabilità α_- dell'alogeno o il modulo del dipolo di deformazione in entrambe CaF_2 e CaCl_2 . I valori degli altri parametri sono stati mantenuti fissi; per α_+ si è considerato il valore di Tessman et al.. L'angolo di legame di CaF_2 aumenta quando si decresce α_- rispetto al valore $\alpha_- = 0.76 \text{ \AA}^3$, riportato da TKS; la molecola rimane comunque curva (con $2\theta = 167^\circ$) anche se α_- si annulla. CaCl_2 assume una configurazione curva solo se α_- viene aumentato fino a ca. 3.7 \AA^3 , dal valore di TKS pari a 2.96 \AA^3 per lo ione Cl^- . Variazioni piuttosto ampie del parametro $(Y_+/k_+ - Y_-/k_-)$, rispetto ai valori di tabella (2.1), influenzano solamente il valore quantitativo dell'angolo di legame in CaF_2 e lasciano CaCl_2 in una configurazione lineare. Ad esempio, si ottiene $2\theta = 150^\circ$ invece di 140° in CaF_2 , se si usa il modulo del dipolo di deformazione proposto da Catlow et al. ⁽¹⁴⁾; quest'ultimo è maggiore del valore di Axe di tabella (2.1) di un fattore pari circa a 1.4.

Da un punto di vista quantitativo, i risultati del modello sono confrontati in tabella (2.3) con i dati sperimentali disponibili sulla distanza di legame all'equilibrio, r_0 , l'angolo di legame all'equilibrio $2\theta_0$, e l'energia di legame U_0 . I valori calcolati per r_0 sono in buon accordo con quelli misurati ⁽⁶⁴⁾, che si riferiscono alle molecole libere; le deviazioni sono dell'ordine delle incertezze stimate nei dati sperimentali ($0.02 \pm 0.03 \text{ \AA}$), esclusi i casi degli alogenuri di magnesio e degli ioduri. Valori misurati per $2\theta_0$ so=

Tabella (2.3)

Lunghezza di legame all'equilibrio, angolo ed energia di legame

	r_0 (Å)		$2\psi_0$ (deg)		$-U_0$ (k _{cal} /mole)	
	TEORIA	ESP. ^{a)}	TEORIA	ESP.	TEORIA	ESP. ^{d)}
MgF ₂	1.72	1.77	180	lineare ^{b)} , 160 ^{c)}	606	615
MgCl ₂	2.14	2.18	180	-	543	543
MgBr ₂	2.26	2.34	180	-	524	524
MgI ₂	2.42	2.52	180	-	504	500
CaF ₂	2.07	2.10	140	140 ^{c)}	504	522
CaCl ₂	2.52	2.51	180	lineare ^{b)}	446	460
CaBr ₂	2.66	2.67	180	lineare ^{b)}	430	443
CaI ₂	2.83	2.88	180	-	413	422
SrF ₂	2.20	2.20	118	108 ^{c)}	474	490
SrCl ₂	2.68	2.67	154	curva ^{b)}	416	437
SrBr ₂	2.81	2.82	180	lineare ^{b)}	402	417
SrI ₂	2.99	3.03	180	lineare ^{b)}	386	398
BaF ₂	2.32	2.32	108	100 ^{c)}	449	469
BaCl ₂	2.82	2.82	132	curva ^{b)}	392	414
BaBr ₂	2.95	2.99	139	curva ^{b)}	380	394
BaI ₂	3.15	3.20	153	curva ^{b)}	363	374

- a) Da P.A.Akishin e V.P.Spiridonov (Rif.64)
 b) Da W.Klemperer et al. (Rif.51)
 c) Da G.V.Calder et al. (Rif.52)
 d) Da T.E.Brackett e E.B.Brackett (Rif.54)

no disponibili solo per le molecole di fluoruri intrapolate in matrici solide⁽⁵²⁾. L'accordo tra la teoria e questi dati sembra ragionevole se si nota, tra l'altro, che l'effetto della matrice sulla molecola, sebbene presumibilmente non grande, non è noto quantitativamente. Sottolineiamo nuovamente che i valori di $2\varphi_0$ decrescono al crescere della polarizzabilità α_+ del metallo ed aumentano quando si aumenta il raggio dell'alogeno. Il modello in generale sottostima l'energia di legame della molecola, con una deviazione media di circa il 3% dai valori sperimentali stimati da Brackett e Brackett⁽⁵⁴⁾. La discrepanza è significativa e suggerisce che contributi addizionali al legame, come quelli provenienti da deformazioni quadrupolari, possano essere quantitativamente rilevanti.

2.7) TEST DEI POTENZIALI A CORTO RAGGIO NELLA FASE
MOLECOLARE PER I SISTEMI MX₂

Molti potenziali interionici sono stati proposti per i cristalli con struttura di tipo fluorite, in particolare per CaF_2 , ma anche per SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 . È opinione generale che questi cristalli si avvicinino maggiormente ad un modello ionico classico.

Si è verificata su questi sistemi la sensibilità dei risultati teorici di tabella (2.3) a scelte diverse dei potenziali a corto raggio $\varphi_{+-}(r)$ e $\varphi_{--}(r')$, e alla scelta del modulo dei dipoli di deformazione. Per questi ultimi si sono utilizzati sia i valori di Axe, già riportati in tabella (2.1), sia i valori di Catlow et al.⁽¹⁴⁾,

che sono apprezzabilmente più grandi.

I potenziali interionici provati per CaF_2 sono riportati nei lavori di Catlow et al.⁽¹⁴⁾, Catlow e Norgett⁽¹³⁾, Franklin⁽⁶⁵⁾, Reitz⁽⁶⁶⁾, de Leeuw⁽⁵⁾, Norgett⁽⁶⁷⁾, Ra⁽³⁰⁾, Shanker et al.⁽²⁹⁾. Si tratta di potenziali derivati in modo semiempirico, escluse le interazioni calcolate da Shanker et al.⁽²⁹⁾, valutate dagli integrali di sovrapposizione di Löwdin.

I risultati ottenuti per le molecole con i potenziali ora citati sono riportati in tabella (2.4), insieme a quelli ottenuti con le interazioni di Yuen et al.⁽¹⁶⁾. Si possono distinguere qualitativamente due categorie di potenziali da questi risultati: quelli che tendono a sottostimare la distanza metallo-alogeno e a dare un forte legame, e quelli che invece forniscono una distanza catione-anione approssimativamente corretta ma sottostimano l'energia di legame. Quest'ultima classe di potenziali è probabilmente preferibile, data la qualità dei dati sperimentali. I risultati ottenuti per SrF_2 e BaF_2 con potenziali da alcuni dei lavori citati sopra mostrano caratteristiche qualitative simili a quelli discussi per CaF_2 .

Nel caso di SrCl_2 , potenziali interionici sono stati elaborati da de Leeuw⁽⁵⁾ e da Gillan e Dixon⁽⁶⁸⁾ e applicati nella simulazione al calcolatore del liquido e del solido ad alte temperature. La tabella (2.5) riporta i risultati ottenuti per le proprietà molecolari nel presente modello, quando questi potenziali sono combinati con gli effetti della polarizzazione elettronica.

Tabella (2.4)
Sensibilità della struttura e del legame molecolari ai potenziali interionici in CaF_2 (a)

POTENZIALI INTERIONICI	r_0 (Å)	$2\varphi_0$ (deg)	$-U_0$ (k _{cal} /mole)
Rif. 14	1.88-1.91	115-120	547-535
Rif. 13	1.96-2.00	123-129	524-515
Rif. 65	1.94-1.97	120-129	536-527
Rif. 66	1.97-2.00	125-129	528-520
Rif. 5	2.02-2.03	135	517-510
Rif. 67	2.06-2.07	135	511-504
Rif. 28	2.09-2.11	144-154	502-496
Rif. 29	2.08-2.09	140-147	505-499
Rif. 16	2.07-2.08	140-150	504-498
ESP.	2.10	140°	522

(a) Per ogni scelta dei potenziali interionici, i due valori di ciascuna proprietà molecolare si riferiscono alla scelta dei $(Y_{++}/k - Y_{--}/k)$ da Axe (rif.58) e da Catlow et al. (rif.14)

Tabella (2.5)
Struttura molecolare e legame in SrCl_2 per tre diversi potenziali interionici

POTENZIALI INTERIONICI	r_0 (Å)	$2\varphi_0$ (deg)	$-U_0$ (k _{cal} /mole)
Rif. 5	2.61	142	431
Rif. 68	2.27	100	468
Rif. 16	2.68	154	416
ESP.	2.67	bent	437

2.8) FREQUENZE VIBRAZIONALI DEI FLUORURI DI
CALCIO , STRONZIO , BARIO

Sono state calcolate le frequenze vibrazionali delle molecole CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 , per le quali esistono valori sperimentali relativi alle molecole in matrici solide di Krypton, ottenuti mediante spettroscopia a raggi infrarossi⁽⁵²⁾ .

L'energia potenziale di una molecola non lineare , simmetrica , con gruppo di simmetria C_{2v} , può essere espressa in termini di un insieme qualunque di coordinate di simmetria (S_1, S_2, S_3) nel seguente modo⁽⁶⁹⁾ :

$$2U = c_{11} S_1^2 + 2c_{12} S_1 S_2 + c_{22} S_2^2 + c_{33} S_3^2 \quad (2.10)$$

Devono pertanto essere determinate 4 costanti di forza indipendenti per il calcolo delle frequenze vibrazionali. Esprimiamo U in funzione delle variazioni Δr_1 e Δr_2 delle due distanze di legame metallo-alogeno e della variazione $\Delta \vartheta$ della metà dell'angolo di legame rispetto alle posizioni all'equilibrio. Stabilito il legame tra fissate coordinate di simmetria e Δr_1 , Δr_2 , $\Delta \vartheta$, dalla (2.10) si ottiene :

$$2U = f_r (\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + 2f_{rr} \Delta r_1 \Delta r_2 + f_{\vartheta} (\Delta \vartheta)^2 + 2f_{r\vartheta} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \cdot \Delta \vartheta \quad (2.11)$$

$f_r, f_{\vartheta}, f_{rr}$ e $f_{r\vartheta}$ sono le costanti di forza che rappresentano rispettivamente : l'allungamento (o l'accorciamento) della distanza di legame catione-anione, la deformazione dell'angolo di legame e gli accoppiamenti delle deformazioni legame-legame e legame-angolo. Per il

calcolo di queste costanti , si sono riscritte le espressioni dei momenti di dipolo e dell'energia U , assumendo per la molecola la più generale configurazione planare e permettendo , pertanto , che le due distanze metallo-alogeno siano differenti. Si é utilizzata la nuova espressione di U per il calcolo delle derivate seconde che danno le costanti f :

$$f_r = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i^2} \right)_{\text{eq.}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_j^2} \right)_{\text{eq.}} ; \quad f_\vartheta = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta^2} \right)_{\text{eq.}} \quad (2.12)$$

$$f_{rr} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{\text{eq.}} ; \quad f_{r\vartheta} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial \vartheta} \right)_{\text{eq.}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_j \partial \vartheta} \right)_{\text{eq.}}$$

Definendo: $k_{11} = f_r + f_{rr} ; \quad k_{22} = f / r^2$ (2.13)

$k_{12} = 2f_r / r ; \quad k_{33} = f_r - f_{rr}$

le equazioni che legano le frequenze armoniche ω_i alle costanti (2.13) risultano le seguenti :

$$\omega_3^2 = k_{33} (1/m_y + (2/m_x) \sin^2 \vartheta) / (2\pi c)^2$$

$$\omega_1^2 \omega_2^2 = (k_{11} k_{22} - k_{12}^2) (1/m_y^2 + 2/(m_x m_y)) / (2\pi c)^4 \quad (2.14)$$

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 = (k_{11} + 2k_{22}) / m_y + 2(k_{11} \cos^2 \vartheta + k_{22} \sin^2 \vartheta - 2\sqrt{2} k_{12} \cos \vartheta \sin \vartheta) / m_x / (2\pi c)^2$$

m_x e m_y sono rispettivamente le masse del catione e dell'anione ; c é la velocità della luce nel vuoto.

I risultati ottenuti per le frequenze vibrazionali sono riportati in tabella (2.6) ,insieme ai valori sperimentali di White et al.⁽⁵²⁾. Le misure di questi autori si riferiscono a molecole in matrice,il cui effetto sulle frequenze vibrazionali é probabilmente non trascurabile . I valori teorici di tabella (2.6) si riferiscono sia alla scelta dei parametri del modello discussa nel paragrafo 2.5) ,sia alle varie scelte presentate nel paragrafo 2.7). In quest'ultimo caso é riportato solo lo intervallo di valori ottenuto. Il modello e l'evidenza sperimentale sono in accordo qualitativo, nel senso che la frequenza ω_2 risulta molto minore delle frequenze ω_1 e ω_3 ,vicine l'una all'altra. Il modo ω_2 ha prevalentemente carattere cosiddetto "bending" , mentre i modi ω_1 e ω_3 sono del tipo "bond-stretching".Dal punto di vista quantitativo ,la teoria fornisce una sovrastima delle frequenze ω_1 e ω_3 ed anche del modo ω_2 nei fluoruri di stronzio e bario.

 Tabella (2.6): Frequenze vibrazionali

CaF ₂			SrF ₂			BaF ₂		
ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3
527	115	633	518	163	511	499	169	469
465-620	73-168	585-674	497-574	135-205	509-538	454-552	142-212	439-504
485	163	554	441.5	82	443	390	64	413

Nella prima riga sono riportati i risultati ottenuti con il potenziale di Yuen et al.;nella seconda quelli ottenuti con i potenziali dai rif. 13,14,65-67,5,28,29. La terza riga mostra i valori sperimentali per molecole in matrice di Krypton (Rif. 52)

2.9) CONCLUSIONI SUL MODELLO IONICO PER LE MOLECOLE MX_2

Dai risultati numerici presentati nelle tavole, si può concludere che un modello ionico classico basato, tra l'altro, sulla teoria delle proprietà coesive e vibrazionali di cristalli ionici, dà un accordo semiquantitativo con l'evidenza sperimentale disponibile per le molecole alogenuri alcalino terrosi.

Calcoli di proprietà molecolari sembrano fornire un test utile per i potenziali interionici; i dati sulle molecole libere della famiglia MX_2 non sono però sufficientemente precisi per permettere un test definitivo.

Il risultato più interessante dei calcoli illustrati è la dimostrazione del ruolo cruciale della polarizzabilità del metallo nella determinazione della struttura molecolare. Il ruolo qualitativamente importante di questa grandezza fisica in sistemi ionici viene raramente notato. Per i sistemi esaminati, la polarizzabilità del metallo sembra dar luogo ad un meccanismo compensante, in grado di stabilizzare una configurazione molecolare curva, quando aumenta la repulsione coulombiana tra gli alogeni. Questa compensazione porta ad un'attrazione effettiva a medio raggio tra i due alogeni. La necessità di introdurre un'interazione di questo tipo per determinare potenziali realistici nei solidi CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 è stata sottolineata da Catlow e collaboratori⁽¹⁵⁾.

L'interpretazione qui presentata della geometria molecolare è consistente con i calcoli quantomeccanici di Gole et al.⁽⁵⁵⁾. Come menzionato in precedenza, essi dimostrano il ruolo cruciale degli orbitali d vuoti del calcio per ottenere una struttura curva per CaF_2 . Calcoli di

polarizzabilità elettroniche dipolari di ioni liberi^(70,71)
illustrano che il contributo principale ,per lo ione
 Ca^{2+} proviene dalle eccitazioni virtuali agli orbitali
d .

Una questione interessante ,posta dalle considera= zioni riportate sopra ,riguarda il comportamento dei dihalogenuri di zinco,cadmio e mercurio. Queste molecole mostrano proprietà differenti da quelle degli alogenuri dei metalli del gruppo 2A . Una discussione a proposito é presentata nel terzo capitolo , in connessione al progetto di calcoli quantomeccanici per alcuni di questi composti.

C A P I T O L T E R Z O

CALCOLI QUANTOMECCANICI PER MOLECOLE ALOGENURI
ALCALINI ED ALOGENURI ALCALINO TERROSI

Nel seguito é illustrata la teoria DF-LDA^(30,31,37) (paragrafo 3.1)) e viene presentato il metodo pseudopotenziale utilizzato per lo studio di alcune proprietà della molecola NaCl (paragrafo 3.2)). Il paragrafo 3.3) riporta i dettagli della tecnica di calcolo.

I risultati preliminari ottenuti sono discussi in 3.4). Nei paragrafi successivi viene esaminata la possibilità di applicare altri metodi quantomeccanici alla molecola NaCl (paragrafo 3.5)) ed é presentato il progetto di calcolo per le molecole alogenuri alcalino terrosi (paragrafo 3.6)).

3.1) TEORIA DF-LDA

Hohenberg e Kohn⁽³⁰⁾ hanno mostrato che l'energia E dello stato fondamentale (per ipotesi, non degenere) di un sistema di elettroni, posto in un campo esterno $v_{ext.}$, é un funzionale univoco della densità di particelle, $n(\bar{r})$. Questo funzionale é minimo rispetto alla variazione di $n(\bar{r})$, soggetta alla condizione $\int n(\bar{r}) d\bar{r} = N$, quando la densità assume il suo valore corretto.

(N é il numero totale di particelle del sistema.)

Il funzionale $E[n]$ può essere scritto nel seguente modo:

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int d\bar{r} d\bar{r}' n(\bar{r}) n(\bar{r}') / |\bar{r} - \bar{r}'| + \int d\bar{r} n(\bar{r}) v_{ext.}(\bar{r}) + E_{xc}[n] \quad (3.1)$$

$T_0[n]$ è l'energia cinetica di un sistema di N elettroni non interagenti, avente la stessa densità $n(\bar{r})$ del sistema di elettroni interagenti in esame. Il secondo termine della (3.1) è il cosiddetto funzionale di Hartree; esprime l'energia di repulsione coulombiana tra gli elettroni. Il terzo contributo rappresenta l'interazione tra le particelle ed il campo esterno, nell'ipotesi che esso sia un campo scalare. $E_{xc}[n]$ è, per definizione, l'energia di scambio e correlazione.

L'espressione (3.1) per $E[n]$ è un'espressione formale fino a quando non sono specificati i funzionali T_0 e E_{xc} . Nella teoria sviluppata da Kohn e Sham⁽³¹⁾, T_0 non è scritto esplicitamente in termini della densità. Il sistema di elettroni non interagenti, rispetto al quale è definito T_0 , è caratterizzabile con un insieme di orbitali a singola particella ϕ_i ; da essi può essere costruito uno stato ψ determinante di Slater. $n(\bar{r})$ e T_0 vengono espressi in termini dello stato ψ del sistema non interagente:

$$n(r) = \sum_i f_i |\phi_i(\bar{r})|^2 \quad (3.2)$$

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i f_i \int d\bar{r} \phi_i^*(\bar{r}) \nabla^2 \phi_i(\bar{r}) \quad (3.3)$$

f_i sono i numeri di occupazione che caratterizzano lo stato ψ . La minimizzazione del funzionale $E[n]$, soggetta alla condizione di estremo $\int d\bar{r} n(\bar{r}) = N$, fornisce la seguente equazione di Eulero:

$$\delta T_0 / \delta n + \varphi^H(\bar{r}) + v_{exc.}(\bar{r}) - \mu = 0 \quad (3.4)$$

dove: $\varphi^H(\bar{r}) = \int d\bar{r}' n(\bar{r}') / |\bar{r} - \bar{r}'|$ é il potenziale di Hartree;

$v_{exc.} = \delta E_{xc} [n] / \delta n$ é, per definizione, il potenziale di scambio e correlazione.

μ é introdotto come moltiplicatore di Lagrange per la condizione di costanza del numero totale di particelle N ; viene identificato con il potenziale chimico del sistema, notando che vale la relazione: $\partial E / \partial N = \mu$.

La corrispondenza stabilita tra il sistema reale ed uno di elettroni non interagenti permette di convertire la (3.4) in un'equazione di Schrödinger a singola particella per gli orbitali ϕ_i :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff.}(\bar{r}) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.5)$$

$v_{eff.}(\bar{r})$ é la somma dei potenziali esterno, di Hartree e di scambio e correlazione. Gli autovalori ϵ_i sono le energie elettroniche a singola particella del sistema non interagente. Una relazione tra essi e quantità fisiche relative al sistema reale non é stabilita. In generale, gli ϵ_i non rappresentano le energie fisiche richieste per eccitare gli elettroni interagenti al continuo.

Rimane da specificare il funzionale $E_{xc} [n]$ o, equivalentemente il potenziale $v_{exc.}(\bar{r})$. Notiamo che tutte le complicazioni della teoria a N -corpi sono ora contenute nella dipendenza di $v_{exc.}$ dalla densità di carica. L'approssimazione "densità locale" (LD) del funzionale E_{xc} consiste nell'assumere che, sotto l'ipotesi di densità lentamente variabile, E_{xc} possa essere scritto nel

seguinte modo:

$$E_{xc}[n] = \int n(\bar{r}) e_{xc}(n(\bar{r})) d\bar{r} \quad (3.6)$$

$e_{xc}(n)$ é l'energia di scambio e correlazione per particella di un gas uniforme di densità n ; é una funzione di n che si suppone nota da calcoli per un gas elettronico omogeneo. Se si definiscono $r_s = (3/(4n))^{1/3}$ e r_0 come lunghezza media su cui c'è una variazione apprezzabile della densità, il regime di densità lentamente variabile é caratterizzato dalla relazione $(r_s/r_0) \ll 1$. Dalla (3.6) si calcola facilmente v_{exc} :

$$v_{exc} = \frac{d}{dn} (e_{xc}(n) * n) \quad (3.7)$$

Le equazioni (3.5) (con la scelta (3.7) di v_{exc}) e (3.2) vengono risolte in modo autoconsistente. Fissata un'opportuna densità di prova, n^0 , si costruisce v_{eff} e si risolve la (3.5). Una nuova densità n^1 è costruita dalla (3.2) con gli autostati ottenuti ed il calcolo é ripetuto. La procedura é iterata fino a consistenza. Gli autovalori ϵ_i e la densità $n(\bar{r})$ ottenuti dall'ultimo ciclo del calcolo vengono utilizzati per il calcolo di $E[n]$, mediante la formula:

$$E[n] = \sum_i \epsilon_i + \int n(\bar{r}) e_{xc}(n) d\bar{r} - \frac{1}{2} \int d\bar{r} d\bar{r}' n(\bar{r}) n(\bar{r}') / |\bar{r} - \bar{r}'| - \int d\bar{r} n(\bar{r}) v_{exc}(\bar{r}) \quad (3.8)$$

La (3.8) é ottenuta dalla (3.1), usando la (3.7) per esprimere E_{xc} e la definizione di T^0 data nella (3.3).

Nella generalizzazione della teoria DF-LDA di Hedin-von Barth⁽⁷⁴⁾, l'energia totale E é considerata un fun=

zionale della densità n e della densità di polarizzazione di spin $\xi(\bar{r})$. Le corrette densità $n(\bar{r})$ e $\xi(\bar{r})$ minimizzano $E[n, \xi]$ e possono essere determinate risolvendo in modo autoc coerente l'equazioni:

$$\begin{aligned} (-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff.}}(\bar{r})) \phi_j^s &= \epsilon_j^s \phi_j^s \\ n(\bar{r}) &= \sum_s n_s(\bar{r}) = \sum_s \sum_j f_j^s |\phi_j^s|^2 \\ \xi(\bar{r}) &= (n_+ - n_-)/n \end{aligned} \quad (3.9)$$

$s = +$ oppure $-$ denota gli spin elettronici "up" o "down"; n_s è la densità di elettroni con spin s .

La teoria di Hedin-von Barth (LSDA) si basa sulla stessa approssimazione di densità lentamente variabile di quella di Kohn-Sham. La derivazione dell'equazione a singola particella (3.9) è simile a quella presentata per il caso in assenza di spin.

L'approssimazioni LDA e LSDA sono di solito applicate a sistemi per i quali non è soddisfatta l'ipotesi di densità lentamente variabile, ottenendo ugualmente, in alcuni casi, buoni risultati. Gunnarson et al.⁽⁷⁵⁾ hanno fornito una spiegazione qualitativa di questa apparente contraddizione. La loro analisi non permette comunque di stabilire un intervallo di validità dell'approssimazione "densità locale". Solitamente l'applicabilità delle teorie LDA e LSDA ad un dato sistema è giudicata in base ai risultati ottenuti.

Nonostante alcuni risultati in ottimo accordo con i dati sperimentali ottenuti in casi specifici⁽⁷⁶⁾, si è ora in grado di stabilire che, in generale, l'approssimazione locale per E_{xc} sovrastima l'energia coesiva di

solidi e molecole con legami s-p⁽⁷⁷⁾.

Un test sulla applicabilità della teoria DF-LDA a sistemi ionici non é disponibile, al momento. Calcoli di proprietà coesive e strutturali sono stati limitati ad alcuni solidi alogenuri alcalini e procedure simili^(25,39) per la soluzione delle equazioni di Kohn-Sham non sono in accordo sulla maggior parte dei risultati. Indicazioni sull'accuratezza di calcoli DF-LDA per sistemi ionici possono presumibilmente essere fornite dallo studio di piccole molecole. In generale si hanno a disposizione i dati sperimentali necessari per un confronto con la teoria ed in alcuni casi é possibile un paragone con calcoli quanto-chimici^(55,78).

3.2) METODO DELLO PSEUDOPOTENZIALE

Sono state calcolate alcune proprietà all'equilibrio per la molecola NaCl con il metodo DF-LDA, nell'approssimazione pseudopotenziale.

Si suppone che le core atomiche siano inerti chimicamente, cioè che la densità di carica associata agli elettroni di core sia invariata, nella molecola, rispetto al caso dei costituenti liberi (approssimazione core congelate). L'equazione di Schrödinger (3.5) viene scritta per i soli elettroni di valenza. Il campo esterno a cui essi sono soggetti é rappresentato dalla somma di pseudopotenziali $V_{ps.}(\bar{r}-\bar{R}_\mu)$, corrispondenti ai noccioli ionici:

$$v_{ext.} = \sum_{\mu=1}^2 V_{ps.}(\bar{r}-\bar{R}_\mu) \quad (3.10)$$

$V_{ps.}(\bar{r}-\bar{R}_\mu)$ esprime l'interazione di un elettrone di va-

lenza di coordinata \bar{r} con l'intera core ionica, individuata dalla posizione nucleare \bar{R}_ν . Nel calcolo per la molecola NaCl sono stati utilizzati gli pseudopotenziali determinati da Hamann, Schlüter e Chiang⁽⁴⁰⁾, la cui forma analitica generale é:

$$V_{ps.}(x) = V_{loc.}(x) + \sum_l \hat{V}_l(x) \quad (3.11)$$

$V_{loc.}$ é un potenziale indipendente dal momento angolare degli elettroni (denominato locale) definito da:

$$V_{loc.}(x) = -(1/x) \sum_j z_j \operatorname{erf}(-\alpha_j x) \quad (3.12)$$

\hat{V}_l é un potenziale non locale (l-dipendente) dato da:

$$\hat{V}_l(x) = \sum_j (a_j^l + b_j^l x^2) \exp(-B_j^l x^2) \hat{P}_l \quad (3.13)$$

\hat{P}_l é un'operatore di proiezione sullo stato di momento angolare l.

I coefficienti delle equazioni (3.12) e (3.13) sono riportati in tabella (3.1). Essi sono determinati da un calcolo^{atomico} autoconsistente a tutti gli elettroni per ciascun elemento.⁽⁴⁰⁾

La somma in l, presente nella (3.11), é stata troncata a l=1, consistentemente a quanto viene fatto per il solido⁽²⁵⁾.

Si definisce energia totale di valenza della molecola la differenza tra la sua energia totale e l'energia delle core isolate. Essa é espressa dalla relazione:

$$E^V = T_0 + \int d\bar{r} n_v(\bar{r}) e_{xc}(n) + \frac{1}{2} \int n_v(\bar{r}) n_v(\bar{r}') / |\bar{r} - \bar{r}'| d\bar{r}$$

$$+ \sum_{i,v} \phi_i^v(\bar{r}) V_{ps.}(\bar{r}-\bar{R}_i) \phi_i^v(\bar{r}) d\bar{r} + \frac{1}{2} Z_{Cl}^v Z_{Na}^v / |R_1 - R_2| \quad (3.14)$$

dove: n_v è la sola carica di valenza del sistema e
 ϕ_i^v indicano le pseudofunzioni d'onda di valenza;
 Z^v è la valenza dello ione.

Nel calcolo, si è utilizzata l'espressione del potenziale di scambio e correlazione proposta da Perdew e Zunger⁽⁷⁹⁾

$$v_{exc.} = \mu_x + \mu_c \quad (3.15)$$

dove: $\mu_x = -(1/\pi)(3\pi^2 n(\bar{r}))^{1/3}$

e μ_c si ricava dalla seguente forma per l'energia di correlazione per particella, e_c :

$$e_c = \begin{cases} \gamma \cdot (1/(1+B_1 \sqrt{r_s} + B_2 r_s)) & \text{per } r_s \geq 1 \quad (3.16) \\ A \ln(r_s) + B + C r_s \ln(r_s) + D r_s & \text{per } r_s < 1 \quad (3.17) \end{cases}$$

Le costanti γ, B_1 e B_2 sono determinate con un fit della (3.16) ai dati di simulazione Monte Carlo sul gas omogeneo di elettroni di Ceperley e Alder .
 La (3.17) è una modificazione dell'espressione di e_c proposta da Gell-mann Brückner .

Tabella (3.1)
Parametri dello pseudopotenziale (unità atomiche)

	$\beta_{j,0}$	\tilde{V}_0 $a_{j,0}$	$b_{j,0}$	$\beta_{j,1}$	\tilde{V}_1 $a_{j,1}$	$b_{j,1}$
Na						
$z_1 = 5.431$	0.84	-41680.7235687	1048.5287779	0.50	186.0102042	-6.0219275
$\alpha_1 = 1.63$	0.91	37433.7572602	2439.4858519	0.61	-42.8451282	-29.9439115
$z_2 = 1.431$	1.11	4251.6620631	280.6369890	0.81	-139.2899760	-13.6405227
$\alpha_2 = 0.52$						
Cl						
$z_1 = 7.0$	0.81	13.9716871	-3.3940491	1.15	2.5399879	-0.5654470
$\alpha_1 = 7.86$	2.22	169.2587381	-136.3317924	2.56	77.0088396	-44.9494048
	3.68	-162.0862216	-129.8905733	3.97	-62.8019022	-65.1277666

3.3) TECNICA DI CALCOLO

Nel metodo numerico⁽⁸⁰⁾ utilizzato per la soluzione dell'equazione a singola particella, la funzione d'onda molecolare ψ è espressa come combinazione lineare di orbitali gaussiani atomici contratti. Ciò permette la valutazione analitica della maggior parte degli integrali che costituiscono gli elementi di matrice della Hamiltoniana. L'insieme di base usato per lo sviluppo di ψ contiene 7 gaussiane di tipo s, di cui 3 centrate sul sodio e 4 centrate sul cloro, e 8 gaussiane di tipo p, 4 su ciascun atomo.

La valutazione analitica degli elementi di matrice del potenziale di Hartree è complicata per il numero molto alto di integrali che devono essere sommati per il cal=

colo di ogni termine. Inoltre, la valutazione analitica degli elementi di matrice di v_{exc} e dell'energia di scambio e correlazione non è possibile, il metodo numerico prevede pertanto l'uso di due ulteriori insiemi di base di gaussiane, per rappresentare la densità di carica $n_v(\bar{r})$, il potenziale e l'energia di scambio e correlazione:

$$\begin{aligned} n_v &\approx \sum_i \alpha_i f_i(r) \\ v_{exc} &\approx \sum_j \beta_j g_j(r) \\ e_{xc} &\approx \sum_j \gamma_j g'_j(r) \end{aligned} \quad (3.18)$$

f_i e g_j sono gaussiane di tipo s centrate su opportuni siti lungo l'asse molecolare. I coefficienti α_i , β_j , γ_j sono determinati con un "fit" minimi quadrati delle (3.18) alle corrispondenti grandezze calcolate numericamente, dall'orbitale molecolare ψ . La procedura di "fit" è molto delicata ed i risultati del calcolo auto-coerente sono piuttosto sensibili alla qualità del "fit". Una volta terminata, tutti gli elementi di matrice sono determinati analiticamente ed il calcolo viene portato ad autoconsistenza.

Per migliorare il metodo numerico impiegato, occorre anzitutto migliorare la qualità del fit per n_v e v_{exc} , al momento non ottimizzato. Questo può essere fatto modificando la (3.18) per includere anche gaussiane di tipo p.

Un ulteriore miglioramento della procedura si può ottenere introducendo nell'insieme di base per la funzione ψ orbitali di polarizzazione (di tipo d).

I risultati discussi in seguito per la molecola NaCl sono preliminari, essendo ottenuti senza le modifiche proposte per la procedura numerica. Esse sono necessarie per avere un'accuratezza maggiore sui valori di E_v .

Il metodo descritto può essere utilizzato anche per la soluzione della (3.5), senza l'approssimazione pseudopotenziale. La difficoltà maggiore nell'adattarlo per un calcolo A.E. riguarda il procedimento di "fit". La pseudo-densità di carica n_v presenta oscillazioni meno pronunciate della densità totale e pertanto la procedura di "fit" è facilitata nell'approssimazione pseudopotenziale.

3.4) RISULTATI PRELIMINARI PER LA MOLECOLA NaCl

In figura (3.1) è riportata una mappa di densità di carica della molecola NaCl calcolata per una distanza internucleare $R=4.0$ a.u., valore vicino al minimo della curva di energia totale come funzione di R .

La carica totale di valenza della molecola ha una distribuzione sferica concentrata sull'alogeno; ciò indica che avviene un trasferimento di carica dal sodio al cloro all'atto della formazione del legame. Pertanto il legame chimico della molecola è caratterizzabile come legame ionico. Il confronto tra il momento di dipolo μ_d calcolato, ≈ 8.2 D, e quello misurato, 8.97 D, indica che la densità di carica calcolata è sostanzialmente corretta. Il valore calcolato per μ_d è una sottostima di ca. il 9% del dato sperimentale; lo stesso tipo di errore si ha per la parte elettronica del momento

momento di dipolo. L'accordo con l'esperimento é pertanto semiquantitativo. Mentre il carattere ionico del solido é stabilito sia dall'evidenza sperimentale, sia da calcoli quantomeccanici, per la molecola non esistono mappe di carica sperimentali, né altri calcoli da principi primi di $n(\bar{r})$.

La tabella (3.2) illustra i risultati numerici del calcolo riportato, confrontati con i dati sperimentali e con i corrispondenti valori H-F^(78,87), quando disponibili. I risultati per la distanza di legame ($R^{eq.}$) e l'energia di legame rispetto agli atomi separati (E^{atomi}) sono in accordo qualitativo con i valori misurati. In tabella (3.3) sono riportati alcuni valori calcolati per E_v^{LDA} in funzione della separazione interionica R. La corrispondente curva $E_v^{LDA}(R)$ é disegnata in fig.(3.2), dove é paragonata con la funzione E_v^{H-F} , ottenuta da un calcolo H-F⁽⁷⁸⁾ per i soli elettroni di valenza. La curva $E_v^{LDA}(R)$ é molto piatta, con un minimo difficilmente individuabile. Per la precisione con cui é stato eseguito il calcolo, si possono ritenere significative

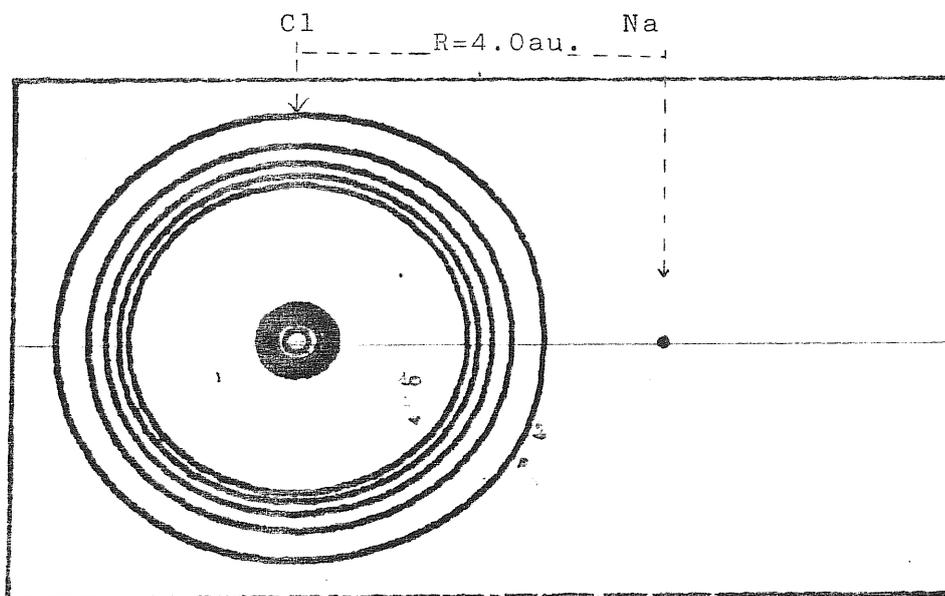


Fig.(3.1): densità elettronica di valenza di NaCl nel piano contenente l'asse molecolare(1/100a.u.)

tre cifre decimali per i valori E_v^{LDA} (a.u.). Quindi si può solo stabilire che la funzione presenta un minimo tra 4.0 e 4.1 a.u. (2.12-2.17 Å). La distanza di equilibrio stimata per la molecola è inferiore di ca. il 9% rispetto alla corrispondente grandezza misurata.

L'energia di legame (rispetto agli atomi separati) calcolata è una sovrastima del 16% del dato sperimentale. L'errore è determinato, in parte; dalla corrispondente sottostima della distanza di legame. Presumibilmente, però, responsabile principale della sovrastima di E_{legame}^{atomi} è l'approssimazione densità locale per i termini di scambio e correlazione. Notiamo che l'errore commesso per NaCl è dello stesso tipo di quello riscontrato in calcoli per molecole covalenti⁽⁷⁷⁾ e dimeri di metalli di transizione⁽⁸⁵⁾.

Per la maggior parte di questi sistemi, l'entità della sovrastima dell'energia di legame è maggiore di quella che

Tabella (3.2)

Alcune proprietà della molecola NaCl

	E_{legame}^{atomi} (eV)	A^{Cl} (eV)	I^{Na} (eV.)	$R^{eq.}$ (Å)	μ^d (D)
LDA	4.90	/	5.25	2.12-2.17 ^(*)	8.13-8.31 ^(*)
H-F ^(a)	3.14	2.36	4.95	-2.36	
ESP.	4.23 ^(b)	3.61 ^(c)	5.14 ^(d)	2.36 ^(b)	8.97 ^(b)

(*) i due valori sono in corrispondenza degli estremi dell'intervallo dove si trova il minimo di E_v^{LDA} ; si veda il testo.

(a) Rif.78,87; (b) Rif.82; (c) Rif.84; (d) Rif.83

A^{Cl} e I^{Na} indicano, rispettivamente, l'affinità elettronica del cloro e il primo potenziale di ionizzazione per il sodio. L'approssimazione LDA non permette di valutare A^{Cl} poiché non fornisce soluzioni autoconsistenti per gli ioni negativi nello stato libero.

si ottiene nel presente caso. L'energia di O_3 calcolata recentemente da Jones⁽⁷⁷⁾ con un metodo A.E. é più del doppio del valore sperimentale. A parte questo risultato specifico, l'errore medio sull'energia di legame di molecole covalenti é stimabile attorno al 30%. Dello stesso ordine di grandezza é la sovrastima che si ottiene per piccoli aggregati di atomi metallici.⁽⁸⁶⁾ Calcoli sui dimeri dei metalli Cr e Mo forniscono errori sull'energia di legame del 55% e 19%, rispettivamente.

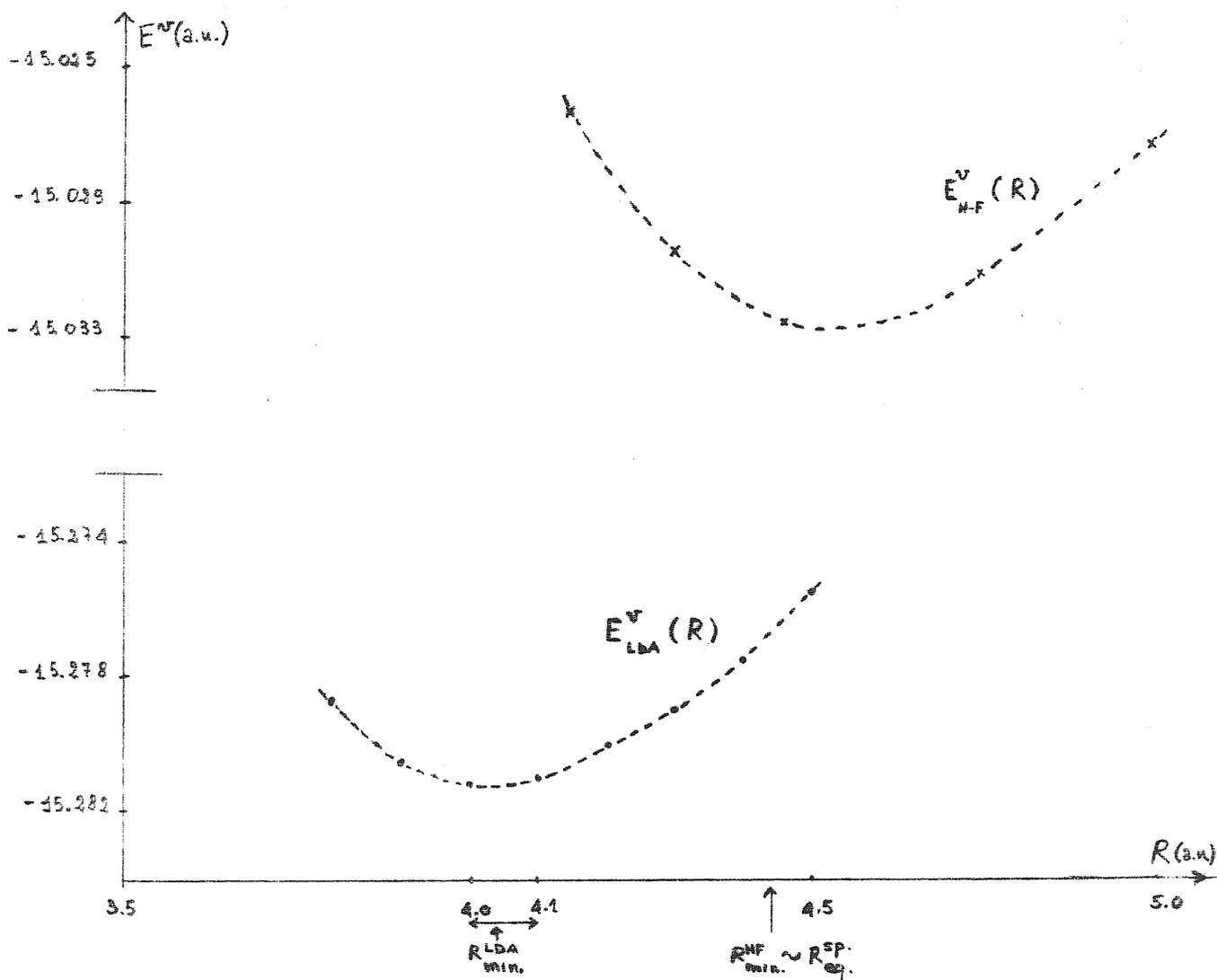


Fig.(3.2): Energia totale di valenza della molecola NaCl calcolata con due diverse approssimazioni: LDA(calcolo presentato) e H-F (Rif.78)

Tabella (3.3)

Energia di valenza della molecola NaCl in funzione della distanza internucleare R (calcolo LDA-pseudopotenziale)

R(a.u.)	E_v^{LDA} (a.u.)
3.80	-15.278(7)
3.90	-15.280(5)
<u>4.00</u>	<u>-15.281(2)</u>
<u>4.10</u>	<u>-15.281(0)</u>
4.20	-15.280(3)
4.30	-15.279(1)
4.40	-15.277(5)

La curva $E_v^{H-F}(R)$ di fig.(3.2) mostra che l'approssimazione Hartree-Fock é in grado di fornire una distanza di legame vicino al valore sperimentale. Gli autori che calcolano E_v^{H-F} non riportano l'energia di legame della molecola. Se ne può ottenere una stima, utilizzando per le energie degli atomi e degli ioni i valori riportati dagli stessi autori in un altro lavoro. Ciò che si ottiene ha un significato indicativo, in quanto per il calcolo di E_v^{H-F} si utilizzano nell'insieme di base gaussiane di tipo d, che non sono incluse nel corrispondente insieme atomico. La stima per E_{legame}^{atomi} (tabella 3.2) é inferiore di ca. il 26% rispetto al dato sperimentale. Questo indica l'importanza di includere effetti di correlazione nella descrizione di un sistema ionico come NaCl.

Si prevede di continuare l'analisi della molecola NaCl con un calcolo A.E. delle sue proprietà coesive e strutturali. Il confronto tra quest'ultimo ed il presente calcolo pseudopotenziale può fornire indicazioni su:

- i) l'ordine di grandezza esatto degli errori introdotti dalla teoria LDA;
- ii) la trasferibilità degli pseudopotenziali usati.

Un problema interessante, posto dal risultato per il momento di dipolo μ^d , riguarda l'origine della polarizzabilità di dipolo dello ione alogeno nella fase molecolare.

Il valore calcolato di μ^d , in ragionevole buon accordo con l'esperienza, indica che la teoria dà una descrizione corretta, almeno qualitativamente, della polarizzabilità di dipolo α dello ione Cl^- , nella molecola. Come discusso in precedenza, il contributo dominante alla polarizzabilità di uno ione libero con elettroni della shell più esterna di tipo p, proviene dalle eccitazioni virtuali agli orbitali d vuoti: ^(70,71)

Il risultato sostanzialmente corretto per μ^d è ottenuto senza l'inclusione nel "set" di base degli orbitali 3d di Cl. Ciò induce a pensare che il contributo principale ad α_{Cl} sia di origine differente nella molecola, rispetto al caso libero. Si può supporre che esso provenga da transizioni virtuali agli orbitali 3s del sodio, vuoti a causa del trasferimento di carica. L'applicazione di modelli ionici per molecole alogenuri alcalini e per le molecole MX_2 ha mostrato che, per una descrizione corretta degli effetti di polarizzazione, occorre far uso di polarizzabilità degli ioni calcolate per la fase condensata e non per lo stato libero. La diversa origine della polarizzabilità nella molecola, rispetto agli ioni liberi, potrebbe spiegare questa necessità.

Se lo stato finale dell'eccitazione principale di dipolo per Cl^- è attribuibile allo ione metallico, si pone il seguente problema: è possibile assegnare una polarizzabilità all'alogeno, indipendentemente dall'intorno chimico in cui esso si trova? L'analisi di Tessman et al. ⁽⁶⁰⁾ ha mostrato che questa assegnazione è possibile nel solido. Non si hanno studi a riguardo per la fase molecolare. Un metodo preliminare d'indagine che si propone concerne un confronto tra le molecole NaCl e KCl, ad esempio. Un paragone tra gli elementi di matrice dell'operatore di dipolo per i due diversi sistemi può dare indicazioni circa i problemi e le ipotesi illustrati sopra.

3.5) PROBLEMI APERTI NELLA DESCRIZIONE DF-LDA DI NaCl

Per studiare le cause degli errori introdotti dal metodo DF-LDA nella descrizione della molecola NaCl , ci si propone un'analisi che si articola in due parti:

- i) Ci si chiede se i termini spuri di autointerazione presenti in $E[n]$ possono essere responsabili degli errori della teoria; si intende verificare se, tra le correzioni proposte in letteratura per eliminare questi contributi, esistono forme appropriate per correggere la descrizione LDA di NaCl .
- ii) Si vuole esaminare l'importanza relativa degli effetti di scambio e correlazione per il sistema considerato. Un'analisi dell'approssimazione locale per lo scambio può essere fatta confrontando i risultati di un calcolo DF-A.E. con quelli di un calcolo che tratti il funzionale $E_x[n]$ in modo esatto, usando la stessa approssimazione per l'energia di correlazione. Il paragone tra quest'ultimo metodo ed un calcolo H-F permette invece una stima dei soli effetti di correlazione.

Questo studio della fase molecolare può fornire indicazioni circa i metodi più appropriati per l'analisi della fase solida.

Nel seguito viene data una breve descrizione di alcuni schemi proposti per rimuovere il contributo di autointerazione dalle equazioni di Kohn-Sham. E' inoltre discusso il metodo che tratta l'energia di scambio in modo esatto ,recentemente applicato al calcolo delle energie totali e delle affinità elettroniche in alcuni atomi (88).

Nello schema cosiddetto SIC (self-interaction-corrected scheme) proposto da Perdew^(79,89), l'energia di scambio e correlazione di un sistema elettronico di densità n è definita nel seguente modo:

$$E_{xc}^{SIC} = E_{xc}^{LDA} [n\uparrow, n\downarrow] - \sum_{\alpha\sigma} \delta_{\alpha\sigma} \quad (3.19)$$

dove

$$\delta_{\alpha\sigma} = U [n_{\alpha\sigma}] + E_{xc}^{LDA} [n_{\alpha\sigma}, 0] \quad (3.20)$$

è l'energia di autointerazione dell'orbitale $\phi_{\alpha\sigma}$, caratterizzato dai numeri quantici $(\alpha\sigma)$; $n_{\alpha\sigma} = |\phi_{\alpha\sigma}|^2$ è la densità dell'orbitale $(\alpha\sigma)$. $n\uparrow$ e $n\downarrow$ sono rispettivamente i contributi degli spin "up" e "down" alla densità elettronica $n(\bar{r})$. U indica il funzionale di Hartree.

Il funzionale E_{xc}^{SIC} può essere definito rispetto ad un qualunque funzionale approssimato, ponendo quest'ultimo nelle (3.19)-(3.20) al posto di E_{xc}^{LDA} . Il potenziale di scambio e correlazione che si ricava dalla (3.19) è:

$$(v_{exc}^{SIC}) = v_{exc}^{LDA}(n\uparrow, n\downarrow) - (U_H(n_{\alpha\sigma}) + v_{exc}^{LDA}(n_{\alpha\sigma}, 0)) \quad (3.21)$$

L'equazione ad una particella diventa:

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff.}(\bar{r}))\phi_{\alpha\sigma} = \epsilon_{\alpha\sigma}^{SIC} \phi_{\alpha\sigma} \quad (3.22)$$

Nello schema SIC-LSDA il funzionale energia totale, e quindi il potenziale effettivo $v_{eff.}$, dipendono dagli orbitali $\phi_{\alpha\sigma}$, diversamente dalla teoria convenzionale LSDA. L'energia SIC non è invariante per trasformazioni degli orbitali e dipende dal grado di localizzazione delle funzioni d'onda a singola particella usate nel=

le (3.19) e (3.20) . In generale , orbitali localizza= ti determinano una correzione $\sum_{aG} \delta_{aG}$ più negativa e quin= di un'energia totale più bassa rispetto a funzioni d'on= da estese. Mediante un'opportuna trasformazione di un da= to insieme di orbitali,relativi ad un sistema, é possi= bile determinare l'insieme di funzioni localizzate che corrisponde all'energia minima calcolata dalla (3.22), con la scelta (3.19) per $E_{xc} [n]$. Questa trasformazione, caratteristica di una teoria "orbitale" ,si é rivelata essenziale nell'applicazione dello schema SIC ai solidi.

La teoria SIC-LSDA é stata applicata prevalentemen= te allo studio di atomi e ioni⁽⁹⁰⁾. Essa fornisce energie totali atomiche generalmente in miglior accordo con la esperienza delle corrispondenti calcolate con la teoria LDA. Per ioni erroneamente predetti instabili dall'ap= prossimazione densità locale,lo schema SIC dà soluzio= ni autoconsistenti. Le affinità elettroniche calcolate per gli elettroni s sono circa esatte; quelle per gli elettroni p sono di solito sovrastimate di 0.3 eV. Serie discrepanze con i dati sperimentali si ottengono invece per le affinità di elettroni d. La fig. (3.4) riporta i risultati di Cole e Perdew⁽⁹⁰⁾ per le affi= nità elettroniche di molti degli elementi della tavo= la periodica.

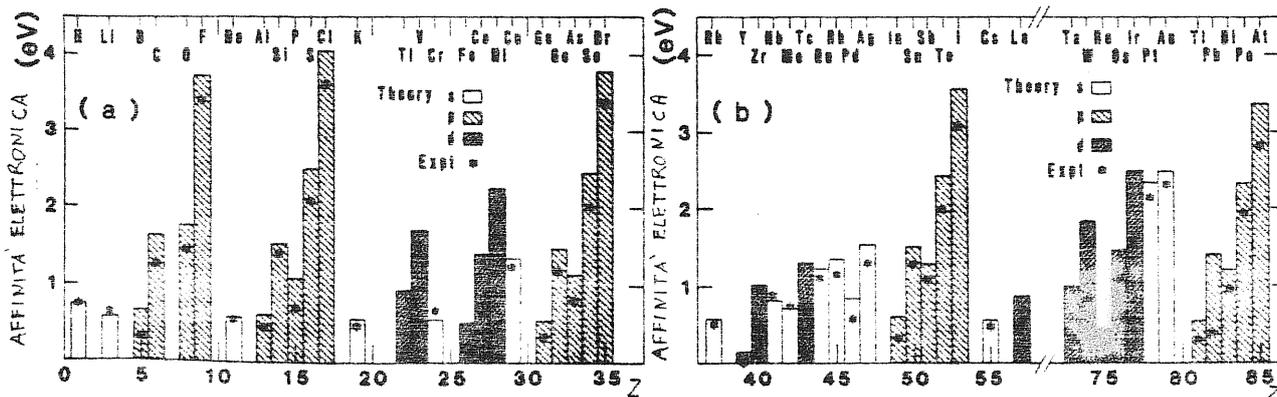


Fig. 3.4: Affinità elettroniche di elementi con
 (a) $Z < 36$ e (b) $Z > 36$
 (Z =numero atomico)

Le applicazioni dello schema SIC a sistemi estesi esistenti al momento, riguardano il calcolo della struttura a bande del solido LiCl e l'analisi delle energie orbitali e totale della molecola N_2 .

Heaton et al.⁽⁹¹⁾, che includono la correzione SIC in un calcolo autoconsistente LSDA delle bande di LiCl, ottengono miglioramenti significativi delle energie di core e del "gap" proibito rispetto alla descrizione LDA. L'energia calcolata per il gap è 9.9 eV, in buon accordo con il valore misurato, 9.4 eV; il gap valutato in LDA è sottostimato: 6.3 eV.

Nel calcolo SIC-LSDA di Pederson et al.⁽⁹²⁾ per la molecola N_2 , viene utilizzato il solo funzionale di scambio di Kohn e Sham⁽³¹⁾ nelle (3.19) e (3.20). I risultati di questi autori per le energie orbitali e totale sono in buon accordo con i valori H-F. L'energia di dissociazione calcolata è 9.94 eV, da confrontarsi con quella misurata di 9.91 eV. L'analisi di Pederson et al. suggerisce che, almeno nel caso di molecole diatomiche covalenti, sia possibile ottenere un miglioramento della descrizione LDA introducendo le correzioni del metodo SIC.

Perdew e Norman⁽⁹³⁾ hanno proposto una versione semplificata della teoria SIC, denominata SSIC (simplified-self-interaction-corrected scheme), che prevede di modificare il potenziale $v_{exc.}^{LDA}$ mediante una correzione locale (orbitale indipendente), energia dipendente:

$$v_{exc.}^{SSIC} = v_{exc.}^{LDA} + \Delta v_{exc.}(\bar{r}, \xi) \quad (3.23)$$

$$(3.24)$$

dove (in a.u.):

$$\Delta v_{\text{exc.}}(\bar{r}, \mathcal{E}) = \frac{-0.104 \hat{u} \bar{\nabla} \rho(\bar{r}, \mathcal{E})}{\rho(\bar{r}, \mathcal{E})} \quad (3.24)$$

$\rho(\bar{r}, \mathcal{E})$ è la densità locale di stati:

$$\rho(\bar{r}, \mathcal{E}) = 2 \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}|^2 \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\alpha}) \quad (3.25)$$

\hat{u} è un versore nella direzione del gradiente della densità elettronica totale:

$$n(\bar{r}) = \int_{-\infty}^{\mu} d\mathcal{E} \rho(\bar{r}, \mathcal{E}) \quad (3.26)$$

μ indica il potenziale chimico del sistema.

Perdew e Norman⁽⁹⁴⁾ hanno utilizzato la correzione SSIC per la descrizione della struttura a bande di NaCl.

Essi riportano due tipi di calcoli: uno perturbativo ed uno autocoerente. I risultati ottenuti con entrambe le procedure costituiscono un miglioramento della teoria LDA per quanto riguarda il valore del gap. L'approccio perturbativo fornisce un valore di 9.3 eV, mentre quello autoconsistente dà un valore 0.1 eV inferiore, da confrontarsi con l'ampiezza sperimentale di 9.0 eV. Si hanno invece variazioni non significative dei risultati LDA per l'ampiezza della banda di valenza e le strutture della banda di conduzione.

L'applicazione del metodo SSIC alla molecola NaCl può fornire indicazioni preliminari sull'importanza degli effetti di autointerazione per le proprietà coesive e strutturali del sistema.

Un'altra correzione locale per il termine $v_{\text{exc.}}$, che

si può includere facilmente in un calcolo A.E. per la molecola NaCl, é quella proposta da Rae⁽⁹⁵⁾. Essa é stata applicata da Böbel e Cortona⁽⁹⁶⁾ ad alcuni atomi e ioni negativi. Questi autori ottengono un'equazione di Kohn-Sham "corretta" per il contributo di auto-interazione nel seguente modo: scrivono il potenziale di Hartree senza il termine di autoenergia coulombiana; ricavano il potenziale di scambio da un'espressione dell'energia di scambio di un gas di N elettroni liberi, corretta per sottrarre l'autointerazione elettronica⁽⁹⁵⁾. La correlazione non é inclusa. L'equazione a singola particella che si ottiene é:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext.}} + \varphi_{\sigma\sigma}^H + B(N_\sigma) v_{\text{exc.}}^{\text{LDA}}\right) \phi_{\alpha\sigma} = \sum_{\alpha\sigma} \epsilon_{\alpha\sigma} \phi_{\alpha\sigma} \quad (3.27)$$

dove:
$$\varphi_{\alpha\sigma}^H = \int d\bar{r}' n(\bar{r}') / |\bar{r} - \bar{r}'| - \int |\phi_{\alpha\sigma}(\bar{r}')|^2 / |\bar{r} - \bar{r}'| d\bar{r}' \quad (3.28)$$

N_σ é il numero di elettroni con spin σ ($= \uparrow$ o \downarrow) del sistema.

$B(N_\sigma)$ é una costante numerica completamente determinata da N_σ , che costituisce la correzione approssimata di Rae. Le energie ed i fattori di scattering per atomi alcalini, alogeni e gas rari calcolati con questo sistema sono molto vicini ai valori H-F. L'equazione (3.27) fornisce uno stato legato per gli ioni negativi esaminati quando, oltre alla correzione di Rae, é inclusa quella cosiddetta di Latter⁽⁹⁷⁾. Quest'ultima consiste nel sostituire, per valori opportunamente grandi di r , il potenziale di scambio con uno della forma $-e^2/r$.

Numerosi altri schemi sono stati proposti per correggere l'approssimazione LD. Una breve rassegna di alcuni di essi é presentata da Perdew e Zunger⁽⁷⁹⁾.

La rielaborazione di Levy⁽⁹⁸⁾ della teoria DF di Hohenberg e Kohn permette di ricavare un funzionale energia totale, in cui l'energia di scambio $E_x[n]$ é espressa in modo esatto. Essa é formalmente uguale all'operatore energia di scambio della teoria H-F. Le equazioni a singola particella che si ottengono risultano formalmente uguali alle equazioni H-F, quando sia aggiunto a quest'ultime un termine locale di correlazione (definito come nella teoria LDA o LSDA).

S. Baroni e E. Tuncel⁽⁸⁸⁾ hanno applicato questa teoria, orbitale dipendente, per il calcolo delle energie totali e delle affinità elettroniche di alcuni atomi. I loro risultati (denominati LSDX) sono confrontati con quelli di altre teorie e con i dati sperimentali in tabella (3.4). Le energie totali atomiche LSDX sono generalmente migliori delle corrispondenti LDA e H-F. Le affinità elettroniche sono in ragionevole buon accordo con i dati sperimentali. Sottolineiamo che la tecnica LSDX fornisce soluzioni autoconsistenti per gli ioni negativi, predetti stabili sperimentalmente.

	HF ^a	LSD	LSD-SIC	LSDX	LSDX-SIC	Expt ^{a,b}
Li	14.86	14.68	15.01	15.17	15.01	14.96
Be	29.15	28.89	29.39	29.59	29.38	29.33
F	198.82	198.22	199.99	200.10	199.54	199.47
Ne	257.09	256.45	258.56	258.58	257.94	257.88
Na	323.72	322.88	325.34	325.32	324.62	324.52
Mg	399.23	398.27	401.06	401.00	400.24	400.13
Cl	918.96	917.33	921.92	921.61	920.49	920.39
Ar	1053.63	1051.88	1056.85	1056.48	1055.29	1055.22
K	1198.33	1198.57	1201.74	1201.30	1200.05	
Ca	1353.52	1351.47	1357.18	1356.66	1355.34	
Br	5144.88	5141.22	5154.28	5151.20	5148.68	
Kr	5504.11	5500.27	5513.84	5510.65	5508.04	

Tabella (3.4) : Energie totali atomiche
(a) Rif.(104) ; (b) Rif. (99)

3.6) CONSIDERAZIONI FINALI

Lo studio di molecole alogenuri alcalini può fornire indicazioni sulle tecniche quantomeccaniche più appropriate per l'analisi delle molecole MX_2 .

I risultati ottenuti per la densità di carica della molecola NaCl lasciano supporre che il metodo DF-LDA possa fornire almeno una descrizione qualitativa del loro legame chimico.

Come accennato nel secondo capitolo, un problema interessante riguarda la differenza tra le proprietà degli alogenuri dei metalli alcalino terrosi e quelle dei dialogenuri dei metalli zinco, cadmio, mercurio.

Le molecole ZnF_2 , $ZnCl_2$ e $HgCl_2$ non mostrano un momento di dipolo in esperimenti⁽¹⁰⁰⁾ di deflessione elettrica e vengono pertanto considerate lineari. La lunghezza di legame nei dialogenuri del gruppo 2B è, in generale, più piccola che nei corrispondenti dialogenuri di ioni del gruppo 2A. Come stabilito da studi di refrattività⁽⁶⁰⁾, e da calcoli quantomeccanici per gli ioni liberi^(70,71), le polarizzabilità elettroniche dipolari degli ioni del gruppo 2B non sono molto più piccole di quelle dei corrispondenti ioni del gruppo 2A. I calcoli suddetti per gli ioni liberi mostrano che la diminuzione delle polarizzabilità dipolari, nel passaggio dal gruppo 2A al gruppo 2B, è accompagnata da un'aumento delle polarizzabilità di quadrupolo. La presenza di una "shell" esterna (piena) di elettroni d è senz'altro responsabile delle differenze tra Zn^{2+} e Ca^{2+} , ad esempio. Infatti, per Zn^{2+} l'eccitazione più bassa in energia corrispon-

de alla transizione $3d^{10} \rightarrow (3d)^9(4s)^1 (\Delta l=2)$, ed é molto al di sotto delle eccitazioni di tipo dipolare⁽¹⁰¹⁾.

Un semplice modello delle deformazioni quadrupolari dello ione metallico in una molecola di alogenuro indica che esse dovrebbero opporsi ad una curvatura della molecola. Ciò suggerisce che l'origine principale dei diversi comportamenti dei di alogenuro dei gruppi 2A e 2B possa risiedere nel peso relativo che hanno nella molecola gli effetti di dipolo e quadrupolo. Un appropriato calcolo quantomeccanico per le molecole ZnF_2 e CaF_2 , considerati come sistemi di prova, può essere utile per vagliare questa ipotesi. Può inoltre costituire un contributo alla comprensione delle significative differenze tra le proprietà degli alogenuro dei metalli dei gruppi 2A e 2B, riscontrate nelle fasi condensate.⁽¹⁰²⁾

B I B L I O G R A F I A

- 1) M. Born, "Atomtheorie des festen Zustandes" (Teubner, Leipzig, Berlin, 1923)
- 2) M.P. Tosi, Solid State Phys. 16, 1 (1964)
- 3) G. Schoknecht, Z. Naturforschg., 12a, 983 (1957)
- 4) H. Witte, E. Wölfel, Rev. Mod. Phys. 30, 51 (1958)
- 5) S. de Leeuw, Molec. Phys. 36, 103 (1977)
- 6) G.D. Mahan, J. Chem. Phys. 76, 493 (1982)
- 7) F. London, Z. Phys. 63, 245 (1930)
- 8) M.P. Tosi, F.G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids 23, 359 (1962);
ibid. 24, 1067 (1963)
- 9) R. Narayan, S. Ramaseshan, Phys. Rev. Lett. 42, 992 (1979)
- 10) S. Baroni, A. Baldereschi (in corso di stampa)
- 11) F. Gygi, K. Maschke, W. Andreoni, Solid St. Comm. 49, 437 (1984)
- 12) J.R. Hardy, A.M. Karo, "The lattice dynamics and statics of Alkali Halides Crystals" (Plenum Press, New York 1979)
- 13) C.R.A. Catlow, M.J. Norgett, J. Phys. C6, 1325 (1973)
- 14) C.R.A. Catlow, M.J. Norgett, T.A. Ross, J. Phys. C10, 1627 (1977)
- 15) C.R.A. Catlow, M. Dixon, W.C. Mackrodt in: "Computer simulation in Solids", ed. C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt (1982)
- 16) P.S. Yuen, R.M. Murfitt, R.L. Collin, J. Chem. Phys. 61, 2383 (1974)
- 17) C. Muhlhausen, R.G. Gordon, Phys. Rev. B23, 900 (1981)
- 18) C. Muhlhausen, R.G. Gordon, Phys. Rev. B24, 2147 (1981)
- 19) R.G. Gordon, Y.S. Kim, J. Chem. Phys. 56, 3122 (1972)
- 20) P.O. Löwdin, Adv. in Phys. 5, 1 (1956)
- 21) G. Petterson, J. Vallin, J.L. Calais, K. Mansikka, Ark. Fysik 34, 371 (1967);
ibid. 37, 267 (1968)
- 22) J.L. Calais, J. Vallin, G. Petterson, K. Mansikka, Ark. Fysik 34, 199 (1967)
- 23) G. Petterson, J. Vallin, J.L. Calais, K. Mansikka, Ark. Fysik 37, 267 (1968)
- 24) J.L. Calais, K. Mansikka, G. Petterson, J. Vallin, Ark. Fysik 34, 361 (1967)

- 25) W. Andreoni, K. Maschke, M. Schlüter, Phys. Rev. B26, 2314 (1982)
- 26) A. Fröman, P. O. Löwdin, J. Phys. Chem. Solids 23, 75 (1962)
- 27) A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B16, 2901 (1977)
- 28) O. Ra, J. Chem. Phys. 52, 3765 (1970)
- 29) J. Shanker, J. P. Singh, V. C. Jain, Physica 106B, 247 (1981)
- 30) P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964)
- 31) W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133 (1965)
- 32) Y. S. Kim, R. G. Gordon, Phys. Rev. B9, 3548 (1974)
- 33) Si veda, ad esempio: W. Kohn, P. Vashista, in "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", ed. N. H. March, S. Lundqvist (Plenum, New York, 1983)
- 34) W. C. Mackrodt, R. F. Stewart, J. Phys. C12, 431 (1979)
- 35) A. Cohen, R. G. Gordon, Phys. Rev. B12, 3228 (1975)
- 36) J. S. Cohen, R. T. Pack, J. Chem. Phys. 61, 2372 (1974)
- 37) Per una rassegna dei metodi funzionale densità, si veda, ad esempio, rif. 33)
- 38) G. Böbel, P. Cortona, C. Sommers, F. G. Fumi, Acta Cryst. A39, 400, (1983)
- 39) S. Froyen, M. L. Cohen, Phys. Rev. B29, 3770 (1984)
- 40) D. R. Haman, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979); G. B. Bachlet, D. H. Haman, M. Schlüter, Phys. Rev. B26, 4199 (1982)
- 41) G. Kerker, J. Phys. C13, L189 (1980)
- 42) A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Gelatt Jr. Phys. Rev. B19, 6094 (1979)
- 43) O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975)
- 44) U. Schröder, Solid St. Comm. 4, 347 (1966)
- 45) R. Zeyer in: "Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics" (Flammarion, Paris, 1978)
- 46) R. Zeyer, Phys. Rev. Lett. 35, 174 (1975)
- 47) S. S. Jaswal, Phys. Rev. Lett. 35, 1600 (1975)
- 48) S. S. Jaswal, V. D. Dilly, Phys. Rev. B15, 2366 (1977)
- 49) M. P. Tosi, M. Doyama, Phys. Rev. 160, 716 (1967)

- 50) M.J.L.Sangster, Solid St.Comm. 15, 471, 1974
- 51) L.Wharton, R.A.Berg, W.Klemperer, J.Chem.Phys. 39, 2023 (1963); A.Büchler, J.L.Stauffer, W.klemperer, J.Am.Chem.Soc. 86, 4544 (1964)
- 52) D.E.Mann, G.V.Calder, K.S.Seshadri, M.Allavena, D.White, J.Chem.Phys. 46, 1138 (1967) ;
G.V.Calder, D.E.Mann, K.S.Seshadri, M.J.Linevsky, D.White, J.Chem.Phys. 51, 2093 (1969)
- 53) D.Cubicciotti, J.Phys.Chem. 65, 1058 (1961)
- 54) T.E.Brackett, E.B.Brackett, J.Phys.Chem. 66, 1542 (1962)
- 55) J.L.Gole, A.K.Q.Siu, E.F.Hayes, J.Chem.Phys. 58, 857 (1973)
- 56) Y.S.Kim; R.G.Gordon, J.Chem.Phys. 60, 4332 (1974)
- 57) Si veda, ad esempio: R.A.Cochran, Crit.Rev.Solid State Sci. 2, 1 (1971)
- 58) J.D.Axe, Phys.Rev. 139, A1215 (1965)
- 59) M.Born, K.Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", (Oxford University Press, Oxford, 1954)
- 60) J.R.Tessman, A.H.Kahn, W.shockley, Phys.Rev. 92, 890 (1953)
- 61) L.Pauling, Proc.Roy.Soc. A114, 181 (1927)
- 62) E.E.Havinga, J.Phys.Chem.Solids 28, 55 (1967)
- 63) R.Almairac, C.Benoit, J.Phys. C7, 2614 (1974)
- 64) P.A.Akishin, V.P.Spiridonov, Kristallografiya 2, 475 (1957)
- 65) A.D.Franklin, J.Phys; Chem.Solids 29, 823 (1968)
- 66) J.R.Reitz, J.Phys.Chem.Solids 19, 73 (1961)
- 67) M.J.Norgett, J.Phys. C4, 298 (1971)
- 68) M.J.Gillan, M.Dixon, J.Phys. C13, 1901 (1980)
- 69) G.Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" (VNR, 1945)
- 70) R.M.Sternheimer, Phys.Rev. 96, 951 (1954)
- 71) G.D.Mahan, Phys.rev. A22, 1780 (1980)
- 72) G.C.Benson, E.Dempsey, Proc.Roy.Soc. A266, 344 (1962)
- 73) H.J.Harries, D.F.C.Morris, Acta Cryst. 12, 657 (1959)
- 74) U.von Barth, L.Hedin, J.Phys. C5, 1629 (1972)
- 75) O.Gunnarsson, M.Jonson, B.I.Lundqvist, Phys.Rev. B20, 3136 (1979)

- 76) M.T.Yin, M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett. 45, 1004 (1980)
- 77) R.O.Jones, Phys.Rev.Lett. 52, 2002 (1984)
- 78) S.C.Leasure, T.P.Martin, G.G.Balint-Kurti, J.Chem. Phys. 80, 1186 (1984)
- 79) J.P.Perdew, A.Zunger, Phys.Rev. B23, 5048 (1981)
- 80) J.L.Martins, "Calcul des proprietes structurales et electroniques d'agregats de metaux alcalins", Thèse, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, (1983), non pubblicata.
- 81) R.Car, R.A.Meuli, J.Buttet, J.Chem.Phys. 73, 4511 (1980)
J.L.Martins, R.Car, J.Buttet, J.Chem.Phys. 78, 5646 (1983)
- 82) K.P.Huber, G.Herzberg, "Constants of diatomic molecules" (VNR 1979)
- 83) C.Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (1976)
- 84) H.Hotop, W.C.Lineberger, J.Phys.Chem.Ref.Data 4, 539 (1975)
- 85) N.A.Baykara, B.N.McMaster, D.R.Salahub, Mol.Phys. 52 (1984)
- 86) W.Andreoni, J.L.Martins, (in corso di stampa)
- 87) G.G.Balin-Kurti, S.C.Leasure, T.P.Martin, Chem.Phys. Lett. 81, 297 (1981)
- 88) S.Baroni, E.Tuncel, J.Chem.Phys. 79, 6140 (1983)
- 89) J.P.Perdew, Chem.Phys.Lett. 64, 127 (1979)
- 90) L.A.Cole, J.P.Perdew, Phys.Rev. A25, 1265 (1982)
- 91) R.A.Heaton, J.G.Harrison, C.C.Lin, Solid St.Comm. 41, 827 (1982)
- 92) M.R.Pederson, R.A.Heaton, C.C.Lin, J.Chem.Phys. 80, 1972 (1984)
- 93) J.P.Perdew, M.R.Norman, Phys.Rev. B26, 5445 (1982)
- 94) M.R.Norman, J.P.Perdew, Phys.Rev. B28, 2135 (1983)
- 95) A.I.M.Rae, Mol.Phys. 29, 467 (1975)
- 96) G.Böbel, P.Cortona, J.Phys. B16, 349 (1983)
- 97) R.Latter, Phys.rev. 99, 510 (1955)
- 98) M.Levy, Proc.Natl.Acad.Sci.USA 12, 6062 (1979)
- 99) E.Clementi, C.Roetti, At.Data Nucl.Data Tables 14, 177 (1974)
- 100) A.Büchler, J.L.Stauffer, W.Klemperer, J.Chem.Phys. 40, 3471 (1964)

- 101) C.E.Moore, "Atomic energy levels"(Circular 467,
National Bureau of Standards; Washington D.C., 1958)
- 102) R.L.Mc Greevy, E.W.J.Mitchell, J.Phys.C15, 5537(1982)
- 103) S.Chandra, "Superionic Solids"(North-Holland, Amster=
dam, 1981)
- 104) E.Clementi, J.Chem.Phys.38, 2248(1963)