

Ciclo formativo per Insegnanti di Scuola Superiore - anno scolastico 2017-2018

Terza lezione - Milano, 7 novembre 2017

ATOMI, MOLECOLE e CRISTALLI: un laboratorio di meccanica quantistica

Luciano Colombo

Dipartimento di Fisica - Università degli Studi di Cagliari

Cittadella Universitaria, 09042 Monserrato (Ca)

E-mail: luciano.colombo@unica.it

Website: people.unica.it/lucianocolombo

© 2017 Luciano Colombo – AVVERTENZA

La riproduzione, anche parziale, di questa dispensa in qualsivoglia formato cartaceo, elettronico o multimediale è **severamente vietata**.

Eventuali richieste di autorizzazione all'uso di questa Dispensa vanno indirizzate tramite messaggi di posta elettronica direttamente all'Autore.

Presentazione

In questa terza dispensa verranno studiati alcuni selezionati problemi di fisica atomica, molecolare e dello stato solido con i metodi propri della meccanica quantistica. In particolare, tratteremo alcuni problemi di grande importanza concettuale quali: la natura discreta dello spettro dell'atomo di idrogeno; i momenti magnetici atomici sia orbitali sia di spin; il principio di Pauli; la costruzione della tabella periodica degli elementi; la natura del legame chimico covalente; la distinzione tra materiali metallici e non-metallici. Tutti questi risultati sono di natura squisitamente quantistica e nel loro complesso forniscono una convincente prova di robustezza del suo apparato formale.

A differenza di quanto fatto nelle precedenti dispense, questa volta non sarà possibile ricavare in modo rigoroso tutti i risultati, causa la complessità della sottostante matematica. Pertanto, propongo una modalità di presentazione semi-quantitativa, con la precisa intenzione di preferire la discussione di fenomenologie quantistiche piuttosto che di applicazioni rigorose del formalismo. Inoltre, anticipo che in alcuni casi i risultati saranno dimostrati in modo semi-classico, ovvero avvalendosi di una formulazione ibrida in cui i nuovi concetti quantistici sono usati in connessione con quelli della fisica classica. Anche in questi casi sarebbe ovviamente possibile procedere un modo molto più formale, ma al prezzo di rendere la fisica decisamente meno trasparente.

In conclusione, dunque, questa dispensa non rappresenta un manuale di fisica quantistica della materia, ma solo un semplice ausilio didattico offerto agli Insegnanti che seguono questo ciclo di lezioni e una guida per approfondimenti personali.

Fortunatamente sono disponibili un gran numero di eccellenti testi di fisica atomica, molecolare e dei cristalli: in essi gli argomenti discussi in questa modesta dispensa sono trattati in modo adeguatamente dettagliato e matematicamente rigoroso. Tra i tanti, il mio gusto personale preferisce

1. W. Demtröder, *Atoms, Molecules, and Photons* (Springer, 2006)
2. R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles* (John Wiley & Sons, 1974)
3. B.K. Tanner, *Introduction to the physics of electrons in solids* (Cambridge University Press, 1995)

In questi testi si trovano tutti i dettagli omissi in questa dispensa, numerose applicazioni, tanti esempi ed esercizi svolti.

NOTE

- In linea generale, ho cercato di giustificare ogni affermazione fatta. A volte la giustificazione prende la forma di una dimostrazione formale, altre volte si utilizzano evidenze sperimentali, altre volte ancora si usano argomenti di analogia con risultati noti.
- Quando ho ritenuto non essenziale dimostrare un certo risultato (avendo stimato inutilmente complesso il doverlo fare) ho inserito una chiara indicazione della cosa.
- Al fine di aumentare la leggibilità della dispensa ho adottato alcuni artifici grafici: (i) ogni capitolo si apre con un *syllabus*; (ii) le parole-chiave sono evidenziati in colore blu; (iii) i risultati più significativi sono evidenziati con uno sfondo in colore grigio.
- Per quanta cura e attenzione io possa aver messo nel redigere questa dispensa è inevitabile che abbia commesso errori. Invito il Lettore a segnalarmeli (a mezzo posta elettronica), senza alcun timore di risultare né inopportuno né sgradito. Al contrario, apprezzerò ogni segnalazione intesa a migliorare questa dispensa e sarò riconoscente per avermela inviata.

Indice

Costanti fisiche	6
1 Atomi	7
1.1 L'atomo di idrogeno	8
1.1.1 Gli autovalori dell'energia	9
1.1.2 La parte radiale della funzione d'onda	9
1.1.3 La parte angolare della funzione d'onda	12
1.1.4 Il modello vettoriale dell'atomo	12
1.1.5 Gli orbitali atomici	14
1.2 Momenti magnetici	16
1.2.1 Momento magnetico orbitale	16
1.2.2 Momento magnetico di spin	17
1.3 Atomi a più elettroni: il principio di Pauli	19
1.4 La tabella periodica degli elementi	20
2 Molecole e cristalli	22
2.1 La molecola H_2^+	23
2.2 Dagli orbitali molecolari alle bande nei cristalli	24
2.3 Metalli e non-metalli	26

Costanti fisiche

Simbolo	Grandezza	Valore
R	costante universale dei gas	8.314 J K^{-1}
\mathcal{N}_A	numero di Avogadro	6.022×10^{23}
k_B	costante di Boltzmann	$1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$k_B T$	a temperatura $T=293\text{K}$	$4.05 \times 10^{-21} \text{ J}$
m_e	massa elettrone	$9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
m_p	massa protone	$1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
e	carica elettrone	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
e/m	rapporto carica/massa elettrone	$1.76 \times 10^{11} \text{ C Kg}^{-1}$
h	costante di Planck	$6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$
\hbar	$h/2\pi$	$1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$
c	velocità della luce nel vuoto	$3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
σ	costante di Stefan	$5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
\mathcal{R}	costante di Rydberg	109677 cm^{-1}
μ_B	magnetone di Bohr	$9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

Capitolo 1

Atomi

Syllabus - Si discute la meccanica quantistica dell'atomo di idrogeno ricavando la struttura dei livelli energetici e degli orbitali atomici. La trattazione dei momenti angolari orbitali elettronici viene elaborata nell'ambito del modello vettoriale dell'atomo. Utilizzando un approccio semi-classico si discutono i momenti magnetici orbitali, mentre quelli di spin sono introdotti fenomenologicamente. Si discutono i principi generali della descrizione quantistica di un atomo a più elettroni, introducendo i concetti di particelle identiche ed indistinguibili, di anti-simmetria della funzione d'onda ed il principio di esclusione di Pauli. Come sua applicazione si discute la costruzione della tabella periodica degli elementi.

1.1 L'atomo di idrogeno

Consideriamo il modello planetario dell'atomo di idrogeno, già discusso nell'ambito della teoria di Bohr. In approssimazione di massa nucleare finita, l'equazione di Schrödinger per le autofunzioni e gli autovalori dell'operatore hamiltoniano elettronico si scrive come

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (1.1)$$

dove, ovviamente, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ rappresenta il modulo del raggio vettore $\mathbf{r} = (x, y, z)$ che individua la posizione dell'elettrone in un sistema di riferimento cartesiano centrato sul nucleo. Per evitare confusioni abbiamo indicato la massa elettronica col simbolo m_e .

Il problema che stiamo considerando ha una evidente simmetria sferica: il potenziale sentito dall'elettrone, infatti, è di tipo centrale: l'unica variabile da cui dipende è la distanza radiale dal nucleo. In queste condizioni è molto vantaggioso passare da coordinate cartesiane (x, y, z) a coordinate polari sferiche (r, θ, ϕ) come illustrato in Fig.1.1.

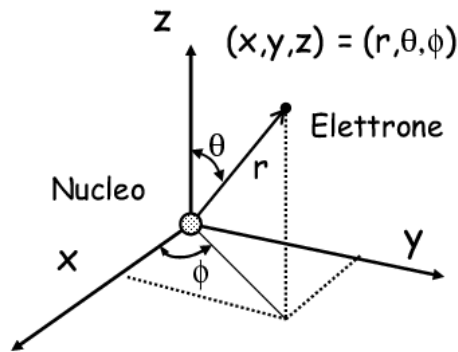


Figura 1.1: Introduzione delle coordinate polari sferiche per l'atomo di idrogeno.

Il passaggio al nuovo sistema di coordinate implica che la dipendenza spaziale della ψ sia ora data come segue:

$$\text{coord. cartesiane : } \psi(x, y, z) \rightarrow \text{coord. polari : } \psi(r, \theta, \phi) \quad (1.2)$$

L'utilizzo di coordinate polari, permette di sfruttare utilmente la simmetria radiale del nostro problema fisico: è infatti possibile dimostrare¹ che la dipendenza di ψ dalla coordinata radiale r e dalle coordinate angolari (θ, ϕ) viene separata in:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (1.3)$$

dove n, l, m sono numeri interi le cui proprietà saranno discusse nel seguito. Con ovvio significato, chiameremo $R_{n,l}(r)$ la parte radiale della funzione d'onda e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ la parte angolare della funzione d'onda.

¹Noi non riportiamo questo calcolo che, tuttavia, non è particolarmente difficile. Chi fosse interessato ad approfondire questo aspetto, può consultare i primi tre paragrafi del capitolo 7 del libro di R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles* (John Wiley & Sons).

Le due funzioni $R_{n,l}(r)$ e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sono, rispettivamente, soluzioni di due distinte equazioni differenziali, ottenute dalla equazione di Schrödinger per separazione della parte radiale da quella angolare. La soluzione di queste due equazioni rappresenta un problema complesso che va oltre la trattazione sviluppata in questa dispensa (si rimanda alla consultazione di uno dei testi citati nella Presentazione). Noi ci limiteremo a discutere le conseguenze fisiche e le proprietà delle due parti radiale e angolare della funzione d'onda.

1.1.1 Gli autovalori dell'energia

Risolvendo l'equazione per la parte radiale, si dimostra che l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno ammette i seguenti autovalori

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \text{ numero intero} \quad (1.4)$$

che rappresentano, secondo i postulati della meccanica quantistica, **tutte e sole le possibili energie degli stati legati elettrone-nucleo**. Misure sperimentali di livelli energetici elettronici (esperimenti di ionizzazione) forniranno, dunque, valori espressi dall'eq.(1.4). È immediato constatare che **le energie degli autostati quantistici dell'atomo di idrogeno corrispondono esattamente a quelle già fornite dal modello di Bohr per gli stati stazionari**: quindi, a partire dalla eq.(1.4) può essere sviluppata una identica trattazione per gli spettri di emissione/assorbimento di radiazione elettromagnetica. In altre parole, **alla luce della eq.(1.4) la formula empirica di Rydberg viene pienamente giustificata dalla meccanica quantistica**.

In un certo senso potrebbe sembrare che abbiamo fatto poca strada: in fondo, abbiamo ritrovato, in un modo apparentemente molto più complesso, gli stessi risultati della teoria semi-empirica di Bohr. **Esiste, tuttavia, una duplice, profonda differenza concettuale**:

1. innanzitutto, abbiamo ottenuto la corretta equazione per le energie degli stati elettronici **senza introdurre ipotesi di quantizzazione "ad hoc"**;
2. inoltre, la trattazione quantistica non si limita alla predizione dei livelli di energie, ma fornisce - come discusso nei due prossimi paragrafi - **una completa caratterizzazione dello stato fisico in cui si trova l'elettrone**, attraverso il calcolo della sua funzione d'onda.

Vale, forse, la pena di insistere ancora su questo concetto. Il risultato espresso dalla eq.(1.4), cioè **la quantizzazione dei livelli di energia dell'atomo di idrogeno**, è la naturale **conseguenza matematica** di una certa equazione differenziale - l'equazione di Schrödinger - che sta alla base della teoria quantistica. Questa equazione, di validità e applicabilità universale, è stata da noi risolta nel caso particolare dell'atomo di idrogeno, ottenendo la suddetta espressione per le energie elettroniche. Al contrario, la quantizzazione dello spettro energetico fornita dal modello di Bohr rappresenta una "ricetta" scelta solo per convenienza e senza giustificazione formale. Essa, poi, è valida solo e soltanto per lo specifico atomo di idrogeno (o, al più, per atomi idrogenoidi) e non consente la sua applicazione a sistemi diversi. In aggiunta, il modello di Bohr non è in grado di fornire informazioni sullo stato dell'elettrone, cioè sul modo in cui esso si dispone attorno al nucleo per i diversi livelli energetici.

1.1.2 La parte radiale della funzione d'onda

La parte radiale $R_{n,l}(r)$ della funzione d'onda rappresenta la soluzione della equazione differenziale ottenuta a partire dall'equazione di Schrödinger per separazione della variabile r . Ne riportiamo per completezza (ma senza dimostrazione, vista l'estrema complessità del problema matematico associato) l'espressione esplicita:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR_{n,l}(r)}{dr} \right] + \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right] R_{n,l}(r) = ER_{n,l}(r) \quad (1.5)$$

Questa equazione ammette soluzioni diverse che dipendono dal numero intero n (detto **numero quantico principale**) e dal numero intero l (detto **numero quantico secondario o angolare**). La matematica impone

che essi possano assumere solo i seguenti valori:

$$\begin{aligned} \text{numero quantico principale : } & n = 1, 2, 3, 4, \dots \\ \text{numero quantico secondario : } & l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (1.6)$$

In altre parole, una volta fissato il valore di n (numero intero positivo), si possono scegliere per l tutti i valori interi positivi tra 0 (compreso) e $n-1$ (compreso).

Il valore $n=1$ corrisponde allo **stato fondamentale** per l'atomo di idrogeno. La sua energia è proprio di -13.6 eV, come risulta da eq.(1.4). In questo stato è ammesso un solo valore per il numero quantico secondario: $l=0$. Al contrario, per il primo stato eccitato $n=2$, è possibile selezionare due valori di l , cioè: $l=0$ e $l=1$. Poichè, tuttavia, l'espressione data in eq.(1.4) per le energie non dipende da l , ne segue che **i due possibili stati associati ai due valori diversi del numero quantico secondario hanno la stessa energia**. Si dice in questo caso che i due livelli energetici sono **stati degeneri**. In maniera analoga, nel secondo stato eccitato $n=3$ il numero quantico l può assumere i tre valori $l=0$, $l=1$ e $l=2$, ma tuttavia essi corrispondono alla stessa energia.

È importante una precisazione: **affermare che due o più stati sono degeneri in energia non significa affermare che essi corrispondono alla medesima situazione fisica**. Come vedremo fra poco, stati elettronici individuati dalla coppia di numeri quantici (n, l) e (n, l') con $l \neq l'$ corrispondono a stati quantistici di uguale energia, ma diversa funzione d'onda. Inoltre, la degenerazione di un livello n non è associata unicamente ai diversi valori del numero quantico l . Nel prossimo paragrafo, infatti, introdurremo una seconda degenerazione associata ad un terzo numero quantico m .

Le funzioni $R_{n,l}(r)$ corrispondenti a diversi (n, l) sono riportate in Tab.(1.1) per i primi tre valori possibili del numero quantico principale. Come si vede, l'espressione analitica della parte radiale della funzione d'onda è piuttosto complicata e non si presta a una immediata interpretazione fisica. Per facilitare la descrizione dello stato fisico in cui si trova l'elettrone è quindi conveniente introdurre un nuovo concetto. A questo scopo noi faremo esplicito uso del significato probabilistico associato alla funzione d'onda: esso ci consente di rappresentare l'elettrone come una **nuvola di carica elettrica negativa distribuita attorno al nucleo con una certa densità** a sua volta rappresentabile tramite la funzione d'onda. Poichè già sappiamo che il nostro problema ha simmetria sferica, possiamo facilmente prevedere che **questa nuvola elettronica avrà una densità spaziale con identica simmetria sferica rispetto al nucleo atomico**: in ogni punto distante r dal nucleo la nuvola di carica elettronica ha la stessa densità.

L'insieme di queste argomentazioni viene formalizzato definendo la

Tabella 1.1: Funzioni d'onda radiali per l'atomo di idrogeno per $n=1, 2, 3$ ($a_0 = 0.529$ Å rappresenta il raggio di Bohr)

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]$
2	0	$\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right]$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right]$
3	0	$\frac{2}{3} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) \exp\left[-\frac{r}{3a_0}\right]$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2r}{a_0} - \frac{r^2}{3a_0^2}\right) \exp\left[-\frac{r}{3a_0}\right]$
3	2	$\frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left[-\frac{r}{3a_0}\right]$

probabilità radiale di presenza $P(r)dr$ dell'elettrone a distanza r dal nucleo

$$P(r)dr = 4\pi r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr \quad (1.7)$$

Essa descrive la probabilità di trovare l'elettrone in un punto qualunque della crosta sferica centrata sul nucleo, di raggio r e spessore dr . La funzione $P(r)$ rappresenta una densità di probabilità e il suo grafico riportato in Fig.1.2 visualizza in modo molto efficace come sia distribuita radialmente la nuvola di carica elettronica attorno al nucleo.

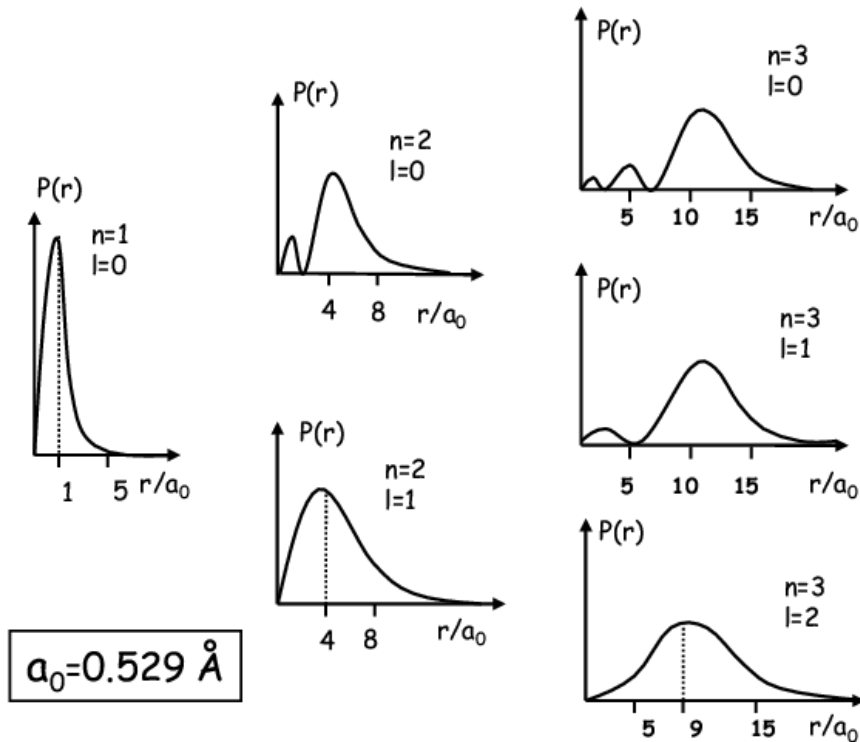


Figura 1.2: Andamento della densità di probabilità radiale di presenza per l'elettrone nell'atomo di idrogeno.

La Fig.1.2 è di fondamentale importanza perchè ci fa capire molte cose a proposito della distribuzione radiale della nuvola elettronica:

- Innanzitutto, è evidente che è possibile avere stati degeneri in energia, ma pur tuttavia fisicamente diversi. Considerando i due stati degeneri ($n = 2, l = 0$) e ($n = 2, l = 1$) è infatti evidente che essi sono descritti da diverse distribuzioni radiali di presenza dell'elettrone. La nuvola elettronica è diversa nei due casi.
- In secondo luogo è possibile affermare che nello stato fondamentale $n = 1$ la probabilità di trovare l'elettrone a distanza r dal nucleo è massima quando $r = a_0$: abbiamo recuperato in senso probabilistico lo stesso risultato ottenuto nel modello di Bohr. Tuttavia, mentre nell'ambito di quel modello si assumeva che l'elettrone fosse un corpuscolo in rivoluzione su un'orbita circolare di raggio $r = a_0$, in meccanica quantistica dobbiamo più correttamente limitarci a dire che a quella distanza semplicemente è massima la probabilità di trovare l'elettrone. La sua funzione d'onda è diversa da zero anche altrove: ovvero, anche altrove può essere trovato l'elettrone (anche se con bassa probabilità).
- Infine, la meccanica quantistica prevede che la massima probabilità radiale di presenza dell'elettrone si sposti a distanze sempre maggiori dal nucleo, man mano che aumenta n . In una parola: più lo

stato è eccitato, più l'atomo di idrogeno è "grosso". Questo risultato ha implicazioni importanti nello studio della struttura elettronica dei solidi: solo gli elettroni in stati ad n grande, che sono mediamente molto distanti dai relativi nuclei e quindi ad essi poco legati, partecipano alla formazione del legame chimico (solidi covalenti) o alla formazione del gas di elettroni di conduzione (solidi metallici). Al contrario, gli elettroni in stati ad n piccolo rimarranno fortemente legati al proprio nucleo di appartenenza e giocheranno nella fisica dei solidi un ruolo solamente secondario.

1.1.3 La parte angolare della funzione d'onda

La parte angolare $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ della funzione d'onda rappresenta la soluzione della equazione differenziale ottenuta a partire dall'equazione di Schrödinger per separazione delle variabili (θ, ϕ) . È possibile dimostrare (si rimanda alla consultazione di uno dei testi citati nella Presentazione) che le funzioni $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, chiamate **armoniche sferiche**, sono simultaneamente **autofunzioni dell'operatore L^2** e dell'operatore L_z per l'elettrone. In altre parole, è verificato che:

$$\begin{aligned} L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ L_z Y_{l,m}(\theta, \phi) &= m\hbar Y_{l,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (1.8)$$

dove il modulo quadro del momento angolare elettronico è dato dagli autovalori $l(l+1)\hbar^2$, mentre il numero quantico m rappresenta (in unità di \hbar) il valore della componente z di quel momento angolare. Il numero quantico m è detto **numero quantico magnetico o azimutale** e, una volta assegnato il valore di l , può assumere solo i seguenti valori discreti:

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-2, l-1, l \quad (1.9)$$

Ancora una volta sottolineiamo che la natura discreta dei valori possibili di m e il loro valore specifico sono risultati matematici dell'eq.(1.8) e non conseguenza di ipotesi "ad hoc" introdotte per convenienza.

Per completezza riportiamo l'espressione analitica di alcune funzioni armoniche sferiche $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ in Tab.1.2.

Tabella 1.2: Funzioni armoniche sferiche per $l = 0, 1, 2$ e $m = 0, \pm 1, \pm 2$

l	m	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
0	0	$1/\sqrt{4\pi}$
1	-1	$\sqrt{3/8\pi} \sin \theta \exp[-i\phi]$
1	0	$\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
1	+1	$-\sqrt{3/8\pi} \sin \theta \exp[+i\phi]$
2	-2	$\frac{1}{4}\sqrt{15/2\pi} \sin^2 \theta \exp[-2i\phi]$
2	-1	$\sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta \exp[-i\phi]$
2	0	$\frac{1}{2}\sqrt{5/4\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	+1	$-\sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta \exp[+i\phi]$
2	+2	$\frac{1}{4}\sqrt{15/2\pi} \sin^2 \theta \exp[+2i\phi]$

1.1.4 Il modello vettoriale dell'atomo

Il significato dei risultati relativi alla quantizzazione del momento angolare elettronico è illustrato in modo molto intuitivo ed efficace nel cosiddetto **modello vettoriale dell'atomo**.

Supponiamo di considerare uno stato quantistico per l'elettrone dell'atomo di idrogeno caratterizzato da uno specifico valore del numero quantico secondario l . A questo stato si può associare in virtù dell'eq.(1.8) un vettore momento angolare elettronico di modulo $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. A differenza di quanto accade in fisica classica, **questo vettore non può assumere orientazioni arbitrarie nello spazio**: le stesse eq.(1.8) impongono infatti che la sua componente lungo una qualunque direzione z possa assumere solo $2l+1$ valori discreti. Questo di fatto **vincola il vettore momento angolare orbitale dell'elettrone ad assumere solo alcune ben determinate orientazioni spaziali**.

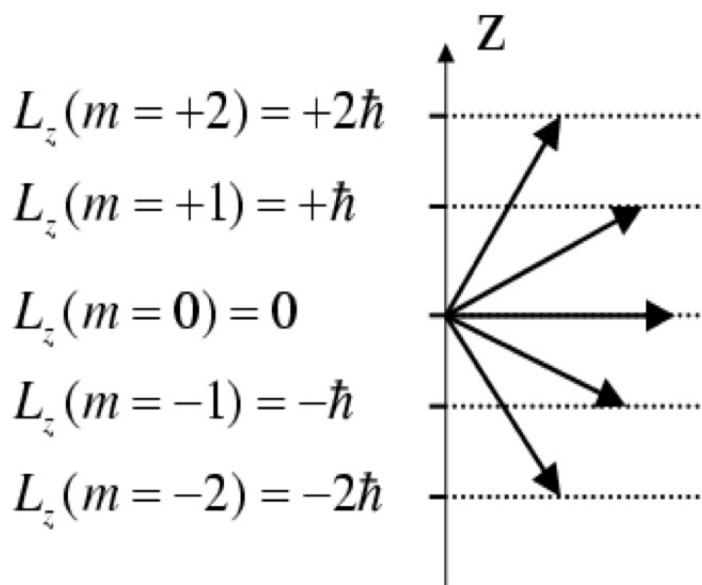


Figura 1.3: Schema di quantizzazione della componente z di momento angolare elettronico secondo il modello vettoriale dell'atomo per lo stato idrogenoide $l = 2$.

Consideriamo per fare un esempio concreto il caso $l = 2$: il vettore momento angolare \mathbf{L} avrà modulo pari a $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$ e potrà assumere rispetto alla generica direzione z le sole cinque orientazioni illustrate in Fig.1.3. Invece, non è possibile fare alcuna predizione quantistica a proposito delle componenti x e y , cioè le componenti normali alla direzione prescelta z . Questo risultato discende direttamente dal fatto che le funzioni armoniche sferiche $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ non sono contemporaneamente anche autofunzioni degli operatori L_x e L_y . In altre parole

una misura sperimentale del momento angolare dell'elettrone potrà fornire unicamente il valore del suo modulo e della sua componente nella direzione lungo la quale è stata eseguita la misura. Le altre due componenti non sono misurabili.

Sottolineiamo che l'impossibilità di misurare contemporaneamente le tre componenti di momento angolare non è dovuta a limiti di precisione dell'apparato sperimentale. Al contrario, questa impossibilità è manifestazione di una proprietà fondamentale di tipo quantistico, in ultima analisi legata alla natura ondulatoria dell'elettrone.

Il modello vettoriale dell'atomo consente di riassumere il complesso dei risultati sin qui discussi come segue:

negli stati dell'atomo di idrogeno descritti dalla funzione d'onda $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sono definiti simultaneamente (cioè hanno valore ben definito, ovvero possono essere misurati contemporaneamente):

- l'energia dell'elettrone
- il modulo del suo momento angolare
- la componente lungo una data direzione del suo momento angolare.

Tuttavia, fissato n abbiamo un solo valore possibile dell'energia dato dalla eq.(1.4), ma n valori possibili di modulo del momento angolare; in corrispondenza di ciascuno di essi possiamo selezionare $2l + 1$ valori diversi di componente z di momento angolare. In totale, quindi

ogni livello corrispondente al numero quantico principale n è esattamente

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1.10)$$

volte degenerare.

1.1.5 Gli orbitali atomici

La meccanica quantistica fornisce un quadro di quantizzazione per le osservabili fisiche molto più complesso di quello fornito dal modello di Bohr perché a parità di energia possiamo trovare una molteplicità di stati fisici diversi. In Tab.1.3 riassumiamo sinotticamente questi risultati, tramite l'introduzione della

notazione spettroscopica per la classificazione dei diversi stati

$l = 0$: stati s $l = 1$: stati p $l = 2$: stati d $l = 3$: stati f

Tabella 1.3: Classificazione degli stati elettronici $n=1, 2, 3$ per l'atomo di idrogeno

n	l	m	simbolo	energia
1	0	0	1s	-13.6 eV
2	0	0	2s	-13.6/4 eV
2	1	-1	2p ₋₁	-13.6/4 eV
2	1	0	2p ₀	-13.6/4 eV
2	1	1	2p ₊₁	-13.6/4 eV
3	0	0	3s	-13.6/9 eV
3	1	-1	3p ₋₁	-13.6/9 eV
3	1	0	3p ₀	-13.6/9 eV
3	1	1	3p ₊₁	-13.6/9 eV
3	2	-2	3d ₋₂	-13.6/9 eV
3	2	-1	3d ₋₁	-13.6/9 eV
3	2	0	3d ₀	-13.6/9 eV
3	2	1	3d ₊₁	-13.6/9 eV
3	2	2	3d ₊₂	-13.6/9 eV

In analogia a quanto già fatto per la parte radiale, possiamo mettere in luce le differenze fisiche tra i diversi stati degeneri in l e m studiando l'andamento spaziale della funzione d'onda. Conoscendo l'andamento angolare della $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$, possiamo raffigurare la nuvola elettronica totale tramite il concetto di

orbitale atomico definito come quella superficie tale che

- su di essa $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 = \text{costante}$
- racchiuda al suo interno una frazione pari al 90% della carica elettronica

Notiamo che la scelta della frazione pari al 90% è puramente convenzionale, ma ormai universalmente accettata: noi seguiremo questa convenzione. La superficie corrispondente a ciascun orbitale atomico rappresenta in forma grafica la funzione d'onda atomica totale: il suo significato è molto intuitivo e sta alla base di moltissimi considerazioni chimico-fisiche. Dunque, **un orbitale atomico fornisce la rappresentazione tridimensionale - sia in termini di distribuzione spaziale, che in termini di estensione - della nuvola elettronica associata a un certo stato quantistico**. In Fig.1.4 vengono rappresentati gli orbitali corrispondenti agli stati elettronici di Tab.1.3.

Gli stati s sono distinti da un corrispondente orbitale di forma sferica. Ciò vale *per tutti* gli orbitali a $l = 0$; ciò che cambia variando n è semplicemente il raggio dell'orbitale atomico corrispondente. Il

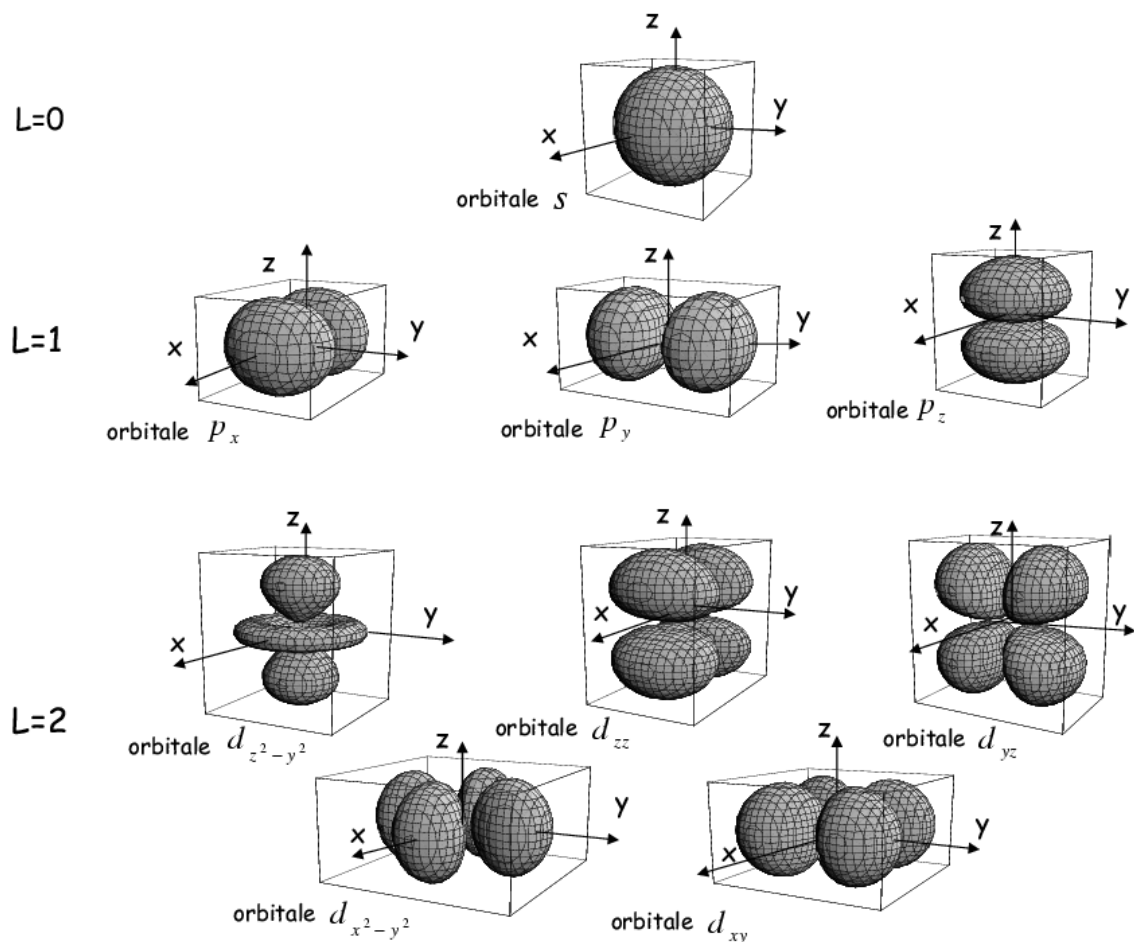


Figura 1.4: Orbitali atomici per l'atomo di idrogeno corrispondenti agli stati $l = 0$, $l=1$ e $l=2$.

caso degli orbitali p corrispondenti a $l = 1$ è più complesso. La forma è quella di due lobi simmetrici, separati da un punto nodale e orientati lungo una ben determinata direzione. A dire il vero, in Fig.1.4 non vengono rappresentati direttamente gli orbitali p_{-1} , p_0 e p_{+1} : in ossequio a una convenzione ormai affermata, si rappresentano piuttosto delle loro combinazioni lineari, in modo che siano messe in maggior risalto le simmetrie della funzione d'onda rispetto alle direzioni cartesiane. Nel caso specifico della figura, per gli orbitali p vengono definite le tre seguenti combinazioni indipendenti:

$$\begin{aligned}
 \psi_{2p_z} &= \psi_{2p_0} \\
 \psi_{2p_x} &= (\psi_{2p_{+1}} + \psi_{2p_{-1}})/\sqrt{2} \\
 \psi_{2p_y} &= -i(\psi_{2p_{+1}} - \psi_{2p_{-1}})/\sqrt{2}
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Anche per gli orbitali corrispondenti a valori di $l > 1$ si segue un analogo criterio di combinazione lineare. In figura sono rappresentate direttamente tali combinazioni per il caso $l = 2$ (orbitali d).

Ricordiamo, infine, che secondo la nomenclatura standard viene definita **shell elettronica** l'insieme di tutti gli stati quantici distinti dai diversi valori di l e m , ma tutti corrispondenti allo stesso numero quantico principale n .

1.2 Momenti magnetici

1.2.1 Momento magnetico orbitale

Consideriamo, per il momento in termini classici, il moto di rivoluzione di un elettrone attorno al nucleo atomico di un atomo di idrogeno. Poiché l'elettrone porta una carica $-e$, possiamo idealmente associare a tale moto una corrente $i = -e\omega/2\pi$, dove abbiamo introdotto la velocità angolare di rotazione ω . Come noto dalla teoria classica dell'elettromagnetismo, possiamo associare a questa corrente (che idealmente fluisce lungo un'orbita elettronica di raggio r) un momento di dipolo magnetico² definito come segue:

$$M_L = iA = -e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e\omega r^2 \quad (1.12)$$

dove $i = -e\omega/2\pi$ è la corrente orbitale che circola in una spira ideale circolare di area $A = \pi r^2$. Ricordando che classicamente il momento angolare vale in modulo $L = m\omega r^2$, possiamo riscrivere questa espressione in forma vettoriale:

$$\mathbf{M}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (1.13)$$

Questa relazione che lega il momento angolare orbitale di un elettrone al suo **momento magnetico orbitale** è valida anche quantisticamente, purchè si utilizzi l'espressione operatoriale di \mathbf{L} . Conseguentemente

le regole di quantizzazione già discusse per il momento angolare si applicano esattamente anche al momento magnetico orbitale \mathbf{M}_L .

In altre parole, se noi applichiamo un campo magnetico $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ diretto come l'asse z , allora il momento magnetico M_{Lz} misurato lungo quella direzione può assumere solo i valori discreti

$$M_{Lz} = -\frac{e}{2m_e} L_z = -\mu_B m \quad (1.14)$$

dove abbiamo introdotto la quantità $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ detta **magnetone di Bohr**.

Quando l'atomo viene immerso in un campo magnetico $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ acquista una energia potenziale magnetica pari a

$$U_B = -\mathbf{M}_L \cdot \mathbf{B} = \mu_B B_z m \quad (1.15)$$

Conseguentemente, ognuno dei $2l + 1$ diversi stati associati ai possibili valori di m acquista una energia differente da quella degli altri. Si dice che **l'azione del campo magnetico ha risolto la degenerazione dei livelli energetici con $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$** . L'azione di un campo magnetico sui livelli atomici è chiamata **effetto Zeeman** ed è illustrata in Fig.1.5

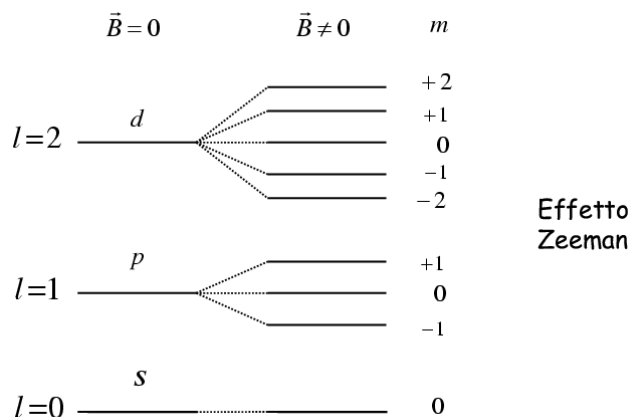


Figura 1.5: Risoluzione della degenerazione degli stati $l = 0, 1, 2$ per effetto di un campo magnetico esterno.

²Possiamo, infatti, applicare il principio di equivalenza di Ampère.

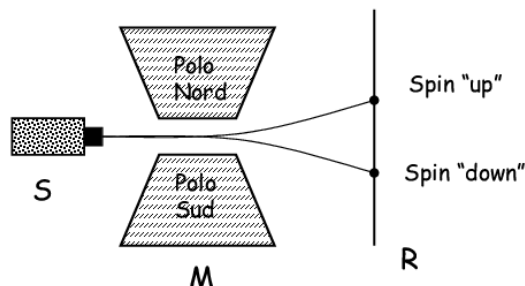


Figura 1.6: Schema dell'apparato sperimentale di Stern e Gerlach.

La trattazione sviluppata per l'atomo di idrogeno si estende naturalmente a tutti gli atomi con più elettroni, purchè si intenda che il momento angolare orbitale \mathbf{L}_{tot} dell'atomo in questione altro non sia che la somma dei diversi momenti angolari dei singoli elettroni. È facile rendersi conto che **la somma di tutti i momenti angolari orbitali degli elettroni appartenenti alla stessa shell elettronica risulta essere nulla** (questo risultato si ricava facilmente usando il modello vettoriale di un atomo). Quindi

al momento angolare orbitale totale \mathbf{L}_{tot} di un atomo - e quindi al suo **momento magnetico orbitale totale**- contribuiscono solo quegli elettroni (se ce ne sono) che appartengono a shell non completamente riempite.

I risultati teorici ricavati in questo paragrafo sono pienamente verificati sperimentalmente tramite lo studio della risoluzione della degenerazione dei livelli energetici di un qualunque atomo soggetto all'azione di un campo magnetico: **l'effetto Zeeman, dunque, rappresenta la più convincente conferma dei risultati relativi alla quantizzazione del momento angolare.**

1.2.2 Momento magnetico di spin

Consideriamo un atomo la cui ultima shell elettronica occupata abbia un solo elettrone. Supponiamo che tale atomo sia stato "preparato" in modo che il momento angolare \mathbf{L} dell'elettrone sia nullo (l'atomo, quindi, è in uno stato s). La teoria dell'effetto Zeeman prevede che l'azione di un campo magnetico esterno sia nulla (semplicemente perché è nullo il momento magnetico orbitale dell'atomo in questione). Nel 1924 Stern e Gerlach condussero un esperimento esattamente in queste condizioni: l'idea era proprio quella di verificare quanto detto.

Essi misero a punto un apparato schematicamente descritto in Fig.1.6: un fascio di atomi con $\mathbf{L} = 0$ veniva emesso da una sorgente \mathcal{S} e fatto passare attraverso i poli di un magnete \mathcal{M} che generava **un campo magnetico costante nel tempo ma non uniforme**. Il fascio veniva poi raccolto da un opportuno rivelatore \mathcal{R} . L'aspettativa di Stern e Gerlach era quella di osservare su \mathcal{R} una sola impronta: il fascio non avrebbe dovuto essere deflesso, in base alla meccanica quantistica riassunta nell'eq.(1.15). Al contrario, **le evidenze sperimentali dimostrarono che il fascio veniva separato in due componenti che risultavano deflesse in modo simmetrico rispetto alla direzione del fascio incidente.**

Questo risultato è sorprendente. Come detto, ci si aspetta una sola impronta state le condizioni di preparazione del fascio atomico. Pur ammettendo di aver preparato male lo stato quantistico degli atomi del fascio ed averli erroneamente accomodati in uno stato con $\mathbf{L} \neq 0$, dovremmo aspettarci un risultato assai diverso da quello osservato:

- **in base alla fisica classica:** una traccia continua (e non solo due impronte), corrispondente a tutte le possibili orientazioni che classicamente un momento magnetico \mathbf{M}_L può assumere rispetto alla direzione del campo
- **in base alla fisica quantistica:** $2l + 1$ impronte (dunque un numero dispari!), corrispondenti ai diversi valori di m se $\mathbf{L} \neq 0$.

Unica conclusione possibile: **l'esistenza di due tracce simmetriche non può essere spiegata con la teoria fin qui sviluppata.**

L'enigma fu risolto da Goudsmit e Uhlenbeck nel 1926 ipotizzando che l'elettrone **possieda un nuovo grado di libertà (cui è associato ad un nuovo momento magnetico) tale da risultare non nullo anche per gli stati ad $\mathbf{L} = 0$.** Questo nuovo grado di libertà senza analogo classico venne chiamato **spin elettronico.**

Al fine di fornire un modello fenomenologico per lo spin, si può immaginare che questo grado di libertà sia associato al moto di rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse. Poiché l'elettrone è carico, anche questa rotazione assiale comporta l'esistenza di una corrente e , quindi, di un **momento magnetico di spin**³ definito, in analogia a quanto fatto per il momento magnetico orbitale, come:

$$\mathbf{M}_S = -g \frac{e}{2m_e} \mathbf{S} \quad (1.16)$$

dove g è una costante chiamata **rapporto giromagnetico dell'elettrone** il cui valore è circa 2. Il nuovo **momento angolare di spin \mathbf{S}** viene trattato come un normale operatore momento angolare della meccanica quantistica, ma con una caratteristica speciale:

la componente S_z dello spin lungo una direzione arbitraria z può assumere sempre e solo due valori possibili

$$S_z = \frac{1}{2}\hbar \text{ stati con spin up} \quad S_z = -\frac{1}{2}\hbar \text{ stati con spin down} \quad (1.17)$$

Questa caratteristica è facilmente giustificabile nei termini del modello fenomenologico sopra introdotto: poiché la rotazione attorno ad proprio asse può avvenire solo in senso orario o antiorario, possono essere solo due i corrispondenti valori di momento angolare. In questo modo si fornisce piena giustificazione dell'esperimento di Stern-Gerlach: il fascio di atomi non interagisce col campo magnetico tramite i momenti magnetici orbitali (che sono nulli perchè è stato correttamente preparato in modo che $\mathbf{L} = 0$), bensì tramite il momento magnetico di spin che può assumere solo i due valori

$$M_{S_z} = \pm g \frac{e}{2m_e} \frac{1}{2}\hbar \quad (1.18)$$

L'importanza di questo risultato è fondamentale:

1. l'elettrone deve essere descritto da **quattro gradi di libertà:** tre spaziali (r, θ, ϕ) e uno di spin $s = \pm 1/2$
2. corrispondentemente, la sua funzione d'onda dipenderà da **quattro numeri quantici:** n, l, m e s .

Poiché le variabili spaziali e di spin sono separate, secondo la procedura che abbiamo ormai adottato più volte, rappresenteremo la **funzione d'onda totale** $\psi_{n,l,m,s}(r, \theta, \phi; s)$ come prodotto della parte spaziale $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ per quella di spin χ_s

$$\psi_{n,l,m,s}(r, \theta, \phi; s) = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)\chi_s \quad (1.19)$$

dove la parte di spin ha solo il compito di definire lo stato di spin "up" o "down" dell'elettrone.

Come vedremo, l'introduzione dello spin permette di completare il quadro relativo alla struttura elettronica degli atomi a più elettroni e di comprendere appieno la struttura del sistema periodico degli elementi.

³È doveroso osservare che questa immagine, anche se efficace, non è rigorosamente vera. In realtà, infatti, lo spin elettronico è un effetto relativistico: solo una trattazione quantistico-relativistica, infatti, consente in modo naturale di introdurre e giustificare pienamente questo nuovo grado di libertà.

1.3 Atomi a più elettroni: il principio di Pauli

La determinazione della struttura elettronica di atomi a più elettroni richiede la soluzione di un'equazione di Schrödinger molto più complessa di quella usata per l'atomo di idrogeno. Per la sola parte spaziale, infatti, l'operatore hamiltoniano per un atomo con N elettroni e numero atomico Z si scrive come

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.20)$$

dove abbiamo indicato con r_i la distanza dello i -esimo elettrone dal nucleo e con r_{ij} la distanza tra lo i -esimo e il j -esimo elettrone. Anche in questo caso operiamo in approssimazione di massa nucleare infinita. Inoltre, pur avendo ammesso che esistano momenti magnetici (sia orbitali sia di spin), non abbiamo incluso le loro mutue interazioni: questo è giustificato in ottima approssimazione dal fatto che sperimentalmente risultano 10^3 - 10^4 volte meno intense delle interazioni coulombiane incluse nell'espressione data in eq.(1.20).

Il problema matematico risultante è di formidabile complessità e va oltre il livello di trattazione qui sviluppato. Ci limitiamo ad osservare che **la parte spaziale della funzione d'onda totale dovrà necessariamente dipendere dai gradi di libertà spaziali di tutti gli N elettroni** e, quindi, da tutti i loro numeri quantici (n, l, m) .

Per poter procedere dobbiamo semplificare di molto le cose: adatteremo, in particolare, il cosiddetto **modello di elettroni indipendenti** che consiste semplicemente nel trascurare il termine di interazione elettrone-elettrone (il terzo termine del membro di destra dell'uguaglianza) nell'hamiltoniano di eq.(1.20). Così facendo, le coordinate spaziali degli N elettroni diventano separabili e, come al solito, la funzione d'onda totale sarà esprimibile come **prodotto di funzioni d'onda di elettrone singolo**:

$$\Psi_{n_1, l_1, m_1, \dots, n_N, l_N, m_N}(r_1, \theta_1, \phi_1, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N) = \psi_{n_1, l_1, m_1}(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_{n_2, l_2, m_2}(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots \psi_{n_N, l_N, m_N}(r_N, \theta_N, \phi_N) \quad (1.21)$$

dove la i -esima funzione d'onda è soluzione della equazione di Schrödinger di singolo elettrone

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \right) \psi_{n_i, l_i, m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) = E_i \psi_{n_i, l_i, m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (1.22)$$

E_i essendo l'energia dello i -esimo elettrone (indipendente).

Alla funzione d'onda di eq.(1.21) va naturalmente aggiunta la parte di spin che risulta essere il prodotto delle funzioni di spin di singolo elettrone χ_i . In definitiva, quindi, **la funzione d'onda totale per un sistema di N elettroni indipendenti** è:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2) \cdots \psi_N(N)\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N \quad (1.23)$$

dove abbiamo introdotto l'abbreviazione $\psi_{n_i, l_i, m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) = \psi_{\alpha_i}(i)$.

Nel ragionamento che abbiamo sin qui sviluppato **abbiamo implicitamente assunto che gli elettroni fossero distinguibili** come in effetti è vero per qualunque particella classica. In altre parole, abbiamo di fatto assunto che fosse possibile sistemare l'elettrone numero 1 nello stato a numeri quantici $\alpha = (n_1, l_1, m_1)$, l'elettrone 2 nello stato a numeri quantici $\beta = (n_2, l_2, m_2)$ e così via. Tuttavia

in meccanica quantistica particelle identiche (quale, appunto, l'insieme degli elettroni di un atomo) sono anche **particelle indistinguibili**

L'indistinguibilità discende necessariamente dal fatto che non possiamo più discernere tra particelle identiche in base alla loro posizione: quantisticamente non è più valido il concetto di traiettoria.

Ne risulta che non è possibile procedere formalmente come abbiamo fatto perché non è consentito selezionare lo i -esimo elettrone e sistemarlo sullo stato $\alpha_i = (n_i, l_i, m_i)$: poichè sono tutti uguali ed indistinguibili non sapremmo proprio come scegliere esattamente l'elettrone i . L'espressione più corretta per la $\Psi(1, 2, \dots, N)$ non è dunque quella data dall'eq.(1.23), ma piuttosto quella data dalla **combinazione lineare di prodotti di funzioni di singolo elettrone ottenuti eseguendo tutte le possibili permutazioni a coppie tra elettroni sugli N stati quantici $\alpha_i = (n_i, l_i, m_i)$ possibili**. Formalmente, ciò equivale a scrivere la funzione d'onda in forma di

un determinante di Slater:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \dots & \psi_\nu(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\nu(2) \\ \psi_\alpha(3) & \psi_\beta(3) & \dots & \psi_\nu(3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \dots & \psi_\nu(N) \end{vmatrix} \quad (1.24)$$

È noto dall'algebra lineare che un determinante cambia segno in corrispondenza di uno scambio tra due sue righe. Questa operazione matematica corrisponde fisicamente allo scambio di due elettroni. Ne risulta, dunque, il

principio di Pauli: la funzione d'onda totale $\Psi(1, 2, \dots, N)$ di un insieme di N elettroni è antisimmetrica rispetto allo scambio di due elettroni.

In altre parole: se noi scambiamo l'elettrone i -esimo con il j -esimo, allora la funzione d'onda totale cambia di segno. Questo risultato si dimostra valido anche quando non si adotti l'approssimazione di elettroni indipendenti.

Esiste un'altra conseguenza fisica della forma determinatale della funzione d'onda:

se due stati sono uguali (per esempio se $\alpha = \beta$) allora il determinante è nullo perchè due sue colonne sono uguali.

Quindi il determinante di Slater impone che sia nulla la funzione d'onda totale di un insieme di N elettroni in cui due (o più) tra essi occupino lo stesso stato. Per questo motivo il principio di Pauli è anche chiamato

principio di esclusione:

dato un sistema di N elettroni non è mai possibile avere due (o più) elettroni esattamente con gli stessi quattro numeri quantici (n, l, m, s) .

Al più, fissati i numeri (n, l, m) sarà possibile piazzare su questo stato due soli elettroni con spin opposti.

Questo risultato ha implicazioni profondissime sulla struttura della materia perché costituisce la spiegazione fondamentale della tabella periodica degli elementi.

1.4 La tabella periodica degli elementi

Siamo adesso interessati ad individuare i criteri che stanno alla base della costruzione del sistema periodico degli elementi.

Combinando i risultati noti sulla degenerazione dei livelli quantistici atomici e sul principio di esclusione, possiamo affermare che **su uno stato quantistico definito dalla coppia di numeri quantici (n, l) , possiamo accomodare fino a $2(2l + 1)$ elettroni, senza violare il principio di Pauli.** Infatti, su ciascuno dei $(2l + 1)$ valori possibili di m possiamo piazzare 2 elettroni con valori di spin diversi: spin "up" e spin "down".

Dovendo, quindi, sistemare N elettroni sui diversi livelli, cominceremo da $n = 1, l = 0$ e vi piazzeremo fino a due elettroni con spin antiparallelo. Se abbiamo un solo elettrone, costruiremo l'atomo di idrogeno, se ne abbiamo due, costruiremo l'atomo di elio. Proseguiremo, quindi, con lo stato $n = 2, l = 0$ su cui, di nuovo, potremo accomodare fino a due nuovi elettroni "up" e "down". L'atomo di litio è il terzo elemento della tabella periodica: due elettroni con spin antiparallelo sono sistemati sul livello $n = 1$ e un solo elettrone spaiato è accomodato sul livello $n = 2, l = 0$. Aggiungendo un quarto elettrone su questo stato, ma con spin antiparallelo, costruiamo l'atomo di berillio.

Sullo stato $n = 2, l = 1$ possiamo invece sistemare fino a 6 nuovi elettroni. Il criterio con cui fare ciò (ovvero: il criterio con cui occupare i tre stati con $m = -1, 0, +1$) è stabilito dalla **regola di Hund: lo spin risultante per lo stato elettronico fondamentale deve avere il più grande valore compatibile con il principio di esclusione.** Ne segue, quindi, che il primo tra questi sei nuovi elettroni si sistema sullo stato $n = 2, l = 1$ con un certo spin: si ottiene così l'atomo di boro. Il secondo e il terzo elettrone di questo set si accomodano sullo stesso livello, con spin paralleli ai precedenti: si ottengono, rispettivamente, l'atomo di carbonio e quello di azoto. Il quarto elettrone dovrà, necessariamente, assumere spin antiparallelo: ciò

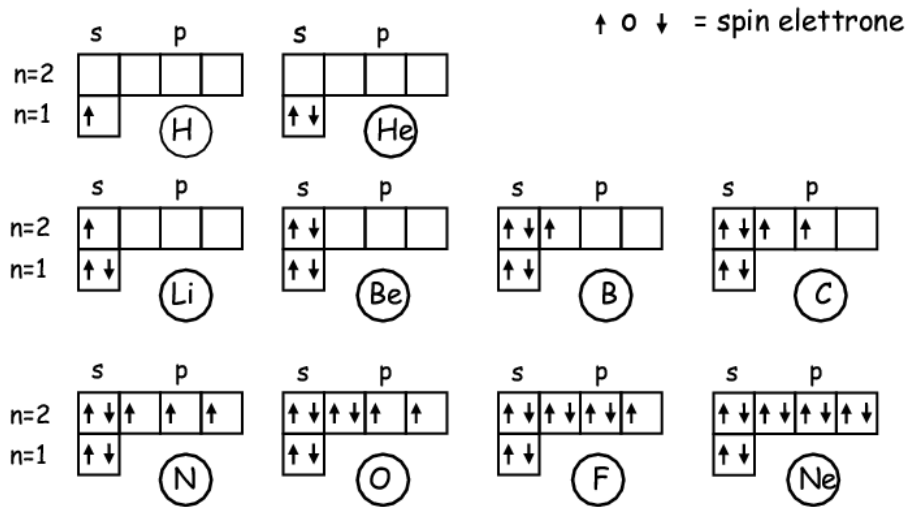


Figura 1.7: Struttura elettronica di stato fondamentale per i primi 10 elementi della tabella periodica. Ciascuna riga di caselle corrisponde a una *shell* elettronica diversa.

corrisponde all'atomo di ossigeno. I successivi due, seguiranno questa regola portando alla formazione dell'atomo di fluoro e di neon. La figura 1.7 riassume questo schema.

Iterando questa costruzione per i livelli elettronici con $n > 2$ si può costruire (con qualche eccezione in corrispondenza dei livelli con $n > 4$ la cui spiegazione va ben oltre il livello di trattazione sviluppato in questa dispensa) l'intero sistema periodico degli elementi, dando piena giustificazione alla struttura della tabella periodica ricavata empiricamente da Mendeleev.

Capitolo 2

Molecole e cristalli

Syllabus - Studiando la più semplice molecola esistente (la molecola H_2^+) si ricava la nozione che atomi legati a formare un complesso stabile danno origine, per ogni loro livello di atomo isolato, a bande di energia: discrete per aggregati molecolari, continue per aggregati cristallini. Si sviluppa quindi il così detto “modello a bande” per la struttura elettronica dei cristalli, in base alla quale si fornisce piena giustificazione quantistica dell’esistenza in Natura di materiali isolanti e conduttori di corrente elettrica.

2.1 La molecola H_2^+

Un complesso (finito e non periodico) di due o più atomi viene detto molecola, il più semplice caso del quale è rappresentato dalla **molecola ione idrogeno H_2^+** formata da due protoni e da un solo elettrone. Pur nella sua semplicità di permetterà di sviluppare il concetto che sta alla base della struttura elettronica dei solidi cristallini.

L'operatore hamiltoniano che descrive dal punto di vista quantistico la molecola H_2^+ è molto semplice:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_2} \quad (2.1)$$

dove r_1 e r_2 rappresentano, rispettivamente, la distanza dell'elettrone dal primo e secondo protone. Non è necessario addentrarci nella soluzione matematica esatta per ottenere le informazioni fisiche che ci servono. Basta, infatti, ragionare come segue. La molecola, come si vede in Fig.2.1 a sinistra, ha una chiara simmetria assiale, l'asse essendo la congiungente i due protoni. Muovendoci lungo questo asse possiamo facilmente intuire che quando siamo a sinistra del protone 1, l'elettrone sentirà in maniera molto più intensa l'attrazione elettrostatica esercitata da questo nucleo, che non quella esercitata dal protone 2. La situazione opposta si verifica quando l'elettrone si trova a destra del protone 2. Quando, invece, l'elettrone si trova nella regione internucleare, il suo potenziale totale sarà dato dalla sovrapposizione dei potenziali coulombiani associati ai due protoni. L'andamento del potenziale totale è quello rappresentato in Fig.2.1 a destra.

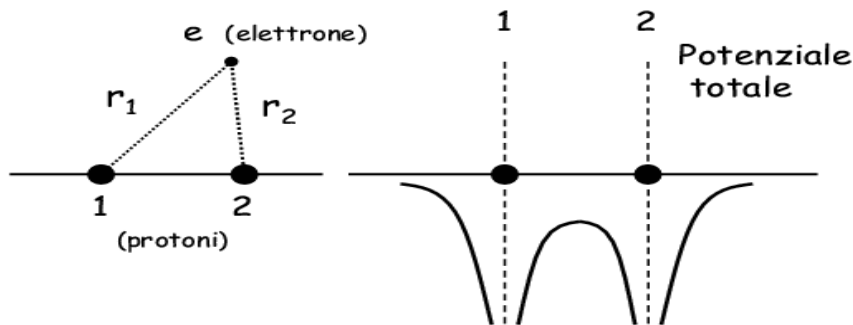


Figura 2.1: Molecola H_2^+ (sinistra) e corrispondente potenziale totale per l'elettrone (destra).

Quando l'elettrone si trova a sinistra del protone 1 (o, equivalentemente, a destra del protone 2), la sua funzione d'onda sarà molto simile a quella che avrebbe se si trovasse sul singolo atomo di idrogeno "1" isolato. Viceversa, quando esso si trova nella regione internucleare, la funzione d'onda molecolare potrà essere scritta come una **combinazione lineare tra le due funzione d'onda atomiche associate all'atomo 1 e all'atomo 2**. Se, per semplicità, immaginiamo di considerare lo stato di atomo singolo come uno stato $1s$, allora esistono due modi per combinare linearmente le funzioni d'onda $\psi_{1s}^{(1)}$ e $\psi_{1s}^{(2)}$:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{molecola}} &= \psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)} = \psi_{\text{legante}} \\ \psi_{\text{molecola}} &= \psi_{1s}^{(1)} - \psi_{1s}^{(2)} = \psi_{\text{antilegante}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

che corrispondono graficamente alla situazione riassunta in Fig.2.2.

Questo modo di procedere costituisce l'essenza del metodo di **combinazione lineare degli orbitali atomici** (metodo LCAO) per la formazione degli **orbitali molecolari**.

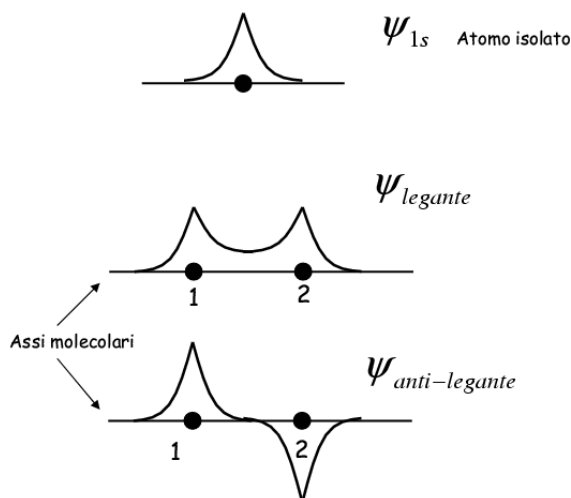


Figura 2.2: Rappresentazione grafica della formazione degli stati leganti e antileganti per la molecola H_2^+ .

I due stati $\psi_{legante}$ e $\psi_{antilegante}$ corrispondono a stati fisici differenti. Se, infatti, calcoliamo nei due casi la densità di probabilità di presenza dell'elettrone lungo l'asse internucleare, troviamo ciò che è graficamente rappresentato in Fig.2.3. È evidente che nel caso legante l'elettrone ha una probabilità non nulla di trovarsi tra i due nuclei: esiste, quindi, una densità di carica negativa frapposta ai due protoni che produce attrazione elettrostatica. La molecola è stabilmente legata. Al contrario, nello stato antilegante non c'è carica elettronica internucleare: i due protoni (non schermati) si respingono e la molecola è instabile. L'energia totale della molecola H_2^+ (cioè l'autovalore dell'hamiltoniano di eq.(2.1)) è minore quando lo stato del sistema è descritto dalla $\psi_{legante}$.

È importante, per le applicazioni di nostro interesse, sottolineare come **due atomi isolati descritti ciascuno da una singola funzione d'onda ψ_{1s} danno origine, quando si legano a formare una molecola a due diversi orbitali molecolari**. In condizioni normali (cioè riferendosi allo stato fondamentale del sistema H_2^+) risulta occupato dal solo elettrone presente il livello legante. Qualora la molecola fosse eccitata allo stato antilegante, per esempio tramite assorbimento di un fotone di opportuna energia, se ne osserverebbe la dissociazione: in questo caso il processo prende il nome di **fotodissociazione**.

2.2 Dagli orbitali molecolari alle bande nei cristalli

Nel precedente Paragrafo abbiamo ricavato nel caso della molecola H_2^+ un principio che possiamo estendere in generale formulandolo in modo qualitativo nel modo seguente:

N atomi danno origine, per ogni loro livello energetico, a *N* livelli diversi quando si legano a formare un complesso stabile.

Questo principio è utilissimo per capire come si organizzino i livelli energetici elettronici in quella particolare classe di aggregati atomici che noi chiameremo

solidi cristallini
una distribuzione ordinata e periodica di atomi nello spazio

che formano gran parte dei sistemi materiali di interesse tecnologico.

Innanzitutto osserviamo che la fisica atomica insegna che i diversi elettroni di uno stesso atomo hanno energie di legame col proprio nucleo molto diverse: la maggior parte di essi è molto fortemente legato al nucleo; un numero minore è invece legato molto più debolmente. Questi ultimi risultano, in media, più distanti dal nucleo di appartenenza e sono gli unici a partecipare alla formazione di legami chimici.

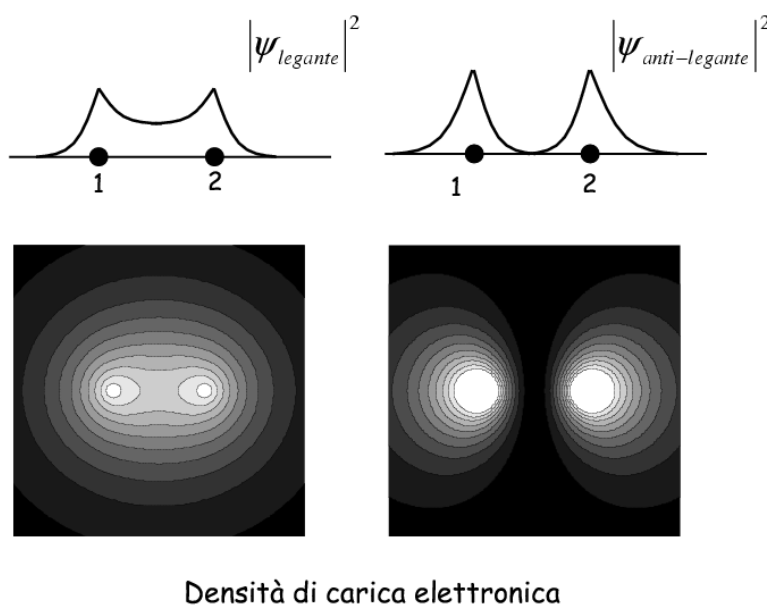


Figura 2.3: Densità di probabilità di presenza dell’elettrone per gli stati legante e antilegante e corrispondenti densità di carica elettronica. In questa figura le zone tratteggiate in chiaro corrispondono alle regioni in cui è maggiore la probabilità di presenza dell’elettrone.

L’insieme di queste risultanze ci permette di distinguere tra *elettroni di core* (quelli fortemente legati al nucleo) ed *elettroni di valenza* (gli unici che giocano un ruolo importante nei processi di ionizzazione e di formazione del legame chimico).

Sulla base di queste argomentazioni, noi svilupperemo una teoria della struttura elettronica dei semiconduttori sotto la

approssimazione “frozen core” che consiste nel seguente schema concettuale:

$$\begin{aligned}
 \text{atomo} &= \text{nucleo} + \text{elettroni} \\
 &= [\text{nucleo} + \text{elettroni di core}] + [\text{elettroni di valenza}] \\
 &= \text{ione} + [\text{elettroni di valenza}]
 \end{aligned}$$

L’essenza di questa approssimazione è quella di ridurre un sistema atomico reale, complicato perché consistente in molte particelle (nel caso dell’atomo di Si: un nucleo atomico di carica $+14e$ e ben 14 elettroni), ad un modello molto più semplice, perché consistente in un solo ione circondato da pochi elettroni di valenza. Questa approssimazione viene detta “frozen core”¹ alludendo al fatto che essa equivale ad assumere che tutti gli elettroni di core siano “congelati” sul nucleo: è dunque sufficiente descrivere *l’insieme [nucleo+elettroni di core] come unica entità indivisa puntiforme*, lo ione, di carica positiva $+Ze$ se Z è il numero di elettroni di valenza dell’atomo.

Se dunque consideriamo un elettrone di valenza di un atomo isolato, esso sarà caratterizzato da una struttura di livelli energetici discreta che noi assumiamo di tipo idrogenoide per semplicità, cioè assumiamo di poterla descrivere con una generalizzazione di eq.(1.4). A rigore le cose sono più complicate di così, ma per la discussione qualitativa che siamo interessati a sviluppare questa assunzione è sufficiente. Se ora consideriamo N atomi identici posti a grande distanza tra loro (quindi non interagenti),

¹La traduzione letterale dall’inglese è: “nocciolo congelato”.

possiamo certamente dire che ogni singolo livello discreto è N volte degenerare. Avvicinando gli atomi sempre di più si arriverà alla situazione finale corrispondente ad un insieme di N atomi interagenti dove applicare il principio dedotto dallo studio della molecola H_2^+ . L'importante differenza è che **essendo N un numero molto grande², la risoluzione della degenerazione di ogni singolo livello atomico genererà una distribuzione molto fitta di livelli energetici che viene usualmente indicata come banda**. Questo nuovo concetto è illustrato in Fig.2.4 che dimostra in modo grafico che **la caratteristica dominante della struttura elettronica di un cristallo è la presenza di bande permesse di energia separate da gap proibite**. In corrispondenza di queste ultime non esistono stati quantistici ammissibili per gli elettroni cristallini. Questa predizione squisitamente quantistica permetterà di capire perchè in Natura esistono, relativamente alle proprietà di trasporto di carica, materiali conduttori e materiali isolanti.

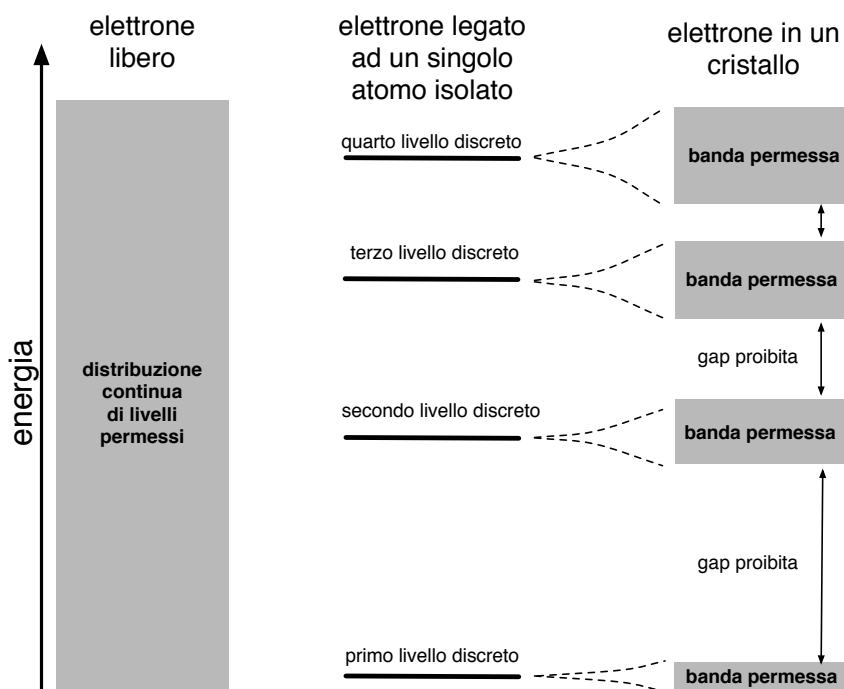


Figura 2.4: Costruzione concettuale del modello a bande di un cristallo

2.3 Metalli e non-metalli

Consideriamo il caso di un cristallo posto alla temperatura $T = 0K$ in cui siano a disposizione un numero totale N_{el} di elettroni di valenza: vogliamo popolare i livelli disponibili ovvero vogliamo elaborare un **criterio per il riempimento delle bande permesse**.

Per farlo dobbiamo operare in rispetto al principio di Pauli e, dunque, cominceremo a piazzare elettroni sul più basso livello della più bassa banda permessa. Il numero massimo di elettroni che possiamo sistemare è pari al doppio del grado di degenerazione di quel livello, con l'ulteriore vincolo che ad ogni insieme di numeri quantici (che distingue tra i diversi stati degeneri in energia) corrispondano due elettroni con spin opposto. Riempito il primo livello, passeremo al secondo di quella stessa banda sistemando gli elettroni con analoghi criteri. Si procede successivamente alla stessa maniera per tutti i livelli della prima banda, fino al suo riempimento completo. A questo punto, per sistemare gli elettroni rimanenti, dovremo passare direttamente alla seconda banda, essendo impossibile sistemarli alle energie comprese nella gap proibita che separa la prima banda permessa dalla seconda. Anche la seconda banda verrà riempita e poi la terza, e poi la quarta ... e così via fino ad esaurire completamente l'insieme degli N_{el} di elettroni di valenza disponibili. Chiameremo **energia di Fermi E_F l'energia del più alto livello occupato** in queste condizioni di $T = 0K$. Questo livello sarà anche chiamato **livello di Fermi**.

²Si pensi a quanti atomi sono contenuti in una singola mole di sostanza.

Se consideriamo la posizione del livello di Fermi, si danno due soli casi possibili: (i) che esso cada in posizione intermedia dentro all'ultima banda permessa occupata, oppure (ii) che esso coincida con il più alto livello dell'ultima banda permessa completamente riempita. La situazione è illustrata in Fig.2.5. I due casi differiscono perché l'ultima banda occupata lo è solo parzialmente (caso illustrato a sinistra) oppure lo è completamente (caso illustrato a destra).

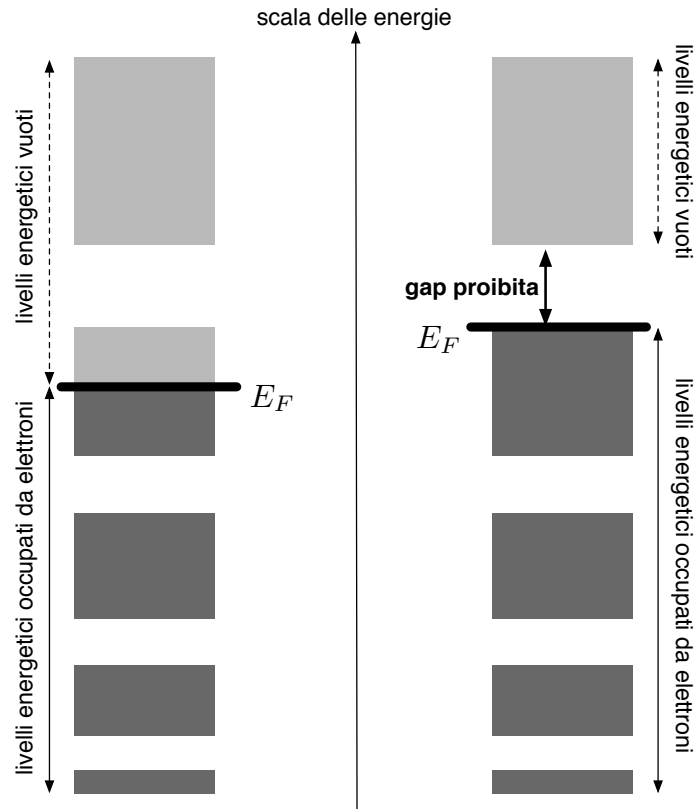


Figura 2.5: Schema di riempimento delle bande di un cristallo a $T = 0\text{K}$. I livelli energetici permessi nelle diverse bande possono effettivamente essere occupati da elettroni (zone tratteggiate in grigio scuro) oppure possono essere vuoti (zone tratteggiate in grigio chiaro). I metalli corrispondono al caso rappresentato a sinistra per il quale E_F cade dentro ad una banda permessa. I non-metalli corrispondono al caso di destra per il quale E_F coincide col più alto livello energetico dell'ultima banda occupata.

Usando questo criterio di distinzione possiamo quindi definire

- **metallo** un cristallo il cui livello di Fermi cade dentro all'ultima banda permessa parzialmente occupata
- **non-metallo** un cristallo il cui livello di Fermi coincide con il più alto livello dell'ultima banda permessa completamente occupata

La distinzione tra metalli e non-metalli è per il momento puramente nominale, perché ancora non disponiamo di criteri per stabilire un collegamento tra lo schema di riempimento delle bande e le conseguenti proprietà di conduzione elettrica. Tuttavia, la semplice esistenza della doppia possibilità di posizionamento del livello di Fermi ci fa intuire che esistono materiali con proprietà di struttura elettronica intrinsecamente differenti.

Perché dunque li chiamiamo “metalli” o “non-metalli”?

La risposta rigorosa a questa domanda può essere fornita unicamente attraverso il [calcolo esplicito della struttura a bande](#) di ogni singolo solido cristallino di interesse. Nota la struttura a bande si calcola con relativa facilità la [mobilità elettronica](#) che consente di determinare di quanto un elettrone di valenza

crystallino sia accelerato da un campo elettrico applicato al materiale. L'insieme di queste procedure è alquanto laborioso e, di fatto, costituisce uno dei più impegnativi capitoli della teoria quantistica della materia.

Noi possiamo tuttavia fornire una convincente giustificazione della suddetta classificazione metallo vs. non-metallo utilizzando una **analogia di tipo idrodinamico**, sottesa dall'equivalenza formale tra il flusso di carica elettrica $\vec{J}_e = -\sigma \vec{\nabla}V$ (legge di Ohm) e il flusso di materia $\vec{J}_m = -D \vec{\nabla}C$ (legge di Fick) dove, rispettivamente: σ e D sono la conducibilità elettrica e la diffusività, mentre $\vec{\nabla}V$ e $\vec{\nabla}C$ sono i gradienti di potenziale elettrostatico e di concentrazione.

Si consideri, dunque, una provetta e la si riempia **completamente** di un fluido. Immaginando di ribaltare la provetta non si osserverà alcun flusso di materia, semplicemente perché tutto il volume della provetta è già occupato. Si proceda adesso **svuotando parzialmente** la stessa provetta: se ora la ribaltiamo, ovviamente osserviamo un flusso di materia. La “bolla d’aria” che è stata creata dallo svuotamento parziale, infatti, tenderà sempre a disporsi nella posizione più alta: il suo scorrimento verso l’alto equivale al flusso di materia verso il basso, come conseguenza dell’attrazione gravitazionale.

Estendendo queste osservazioni al caso elettronico, possiamo generalizzare le conclusioni affermando che **gli elettroni che sono disposti su una banda completamente piena non contribuiscono al fenomeno detto “corrente elettrica”**. In altre parole: se tutti i livelli energetici di una banda sono occupati da elettroni, l’applicazione di un gradiente di potenziale elettrostatico non determinerà alcun flusso di carica. Al contrario **gli elettroni che sono disposti su una banda solo parzialmente piena contribuiscono al fenomeno detto “corrente elettrica”**. Questo argomento giustifica la classificazione proposta.

Possiamo ulteriormente distinguere i materiali non metallici tra **isolanti** e **semiconduttori**. A tal fine consideriamo in particolare la regione di energie dove cadono l’ultimo livello occupato ed il primo vuoto. La loro differenza in energia rappresenta quell’intervallo proibito di energie che separa l’ultima banda totalmente piena dalla prima completamente vuota: lo indicheremo col simbolo E_G . In base ad una classificazione universalmente accettata, si conviene dire che

i semiconduttori sono non-metalli con valori di E_G piccoli.

Naturalmente l’aggettivo “piccolo” riferito ad un’energia non ha un significato inequivocabile. Per convenzione si dice che

- se $E_G \sim 1$ eV allora si parla di semiconduttore
- se invece $E_G \gg 1$ eV si parla di isolanti.

Per quantificare il concetto con esempi concreti riportiamo questi dati: per il silicio risulta $E_G^{\text{Si}} = 1.12$ eV, mentre per l’ossido di silicio (che rappresenta l’ossido naturale del silicio con formula chimica: SiO_2) risulta $E_G^{\text{SiO}_2} = 8.9$ eV. Dunque: il silicio è un semiconduttore, mentre l’ossido di silicio è un isolante. L’esempio fatto riveste grande importanza applicativa, stante che la grande maggioranza dei dispositivi microelettronici moderni sono fatti del semiconduttore silicio per la parte di mezzo attivo e dell’isolante ossido di silicio per gli strati dielettrici e passivanti.

A conclusione sottolineiamo che **la classificazione proposta relativamente alle proprietà di conduzione elettrica dei diversi materiali rappresenta un grande successo della meccanica quantistica** che è in effetti capace di darne piena giustificazione in termini di riempimento delle bande elettroniche. Al contrario, la fisica classica si limita ad una tassonomia di tipo puramente fenomenologico, cioè unicamente basata sui valori di conducibilità elettrica determinati empiricamente.