

Materiali per l'elettronica

Basi fisiche

- Teoria atomica e molecolare (particelle. struttura atomica, legami chimici)
- Meccanica quantistica (proprietà dinamiche delle particelle, in particolare gli elettroni)
- Fenomeni legati alla struttura cristallina dei semiconduttori (in generale sistemi a stato solido)

1. Fondamenti di struttura della materia

Si indica con il termine *materia* tutto ciò che costituisce i corpi.

La materia è costituita da *atomi* uguali o diversi che sono le più piccole particelle dotate d'individualità chimica. L'atomo è costituito da un *nucleo* contenente neutroni (elettricamente neutri) e protoni che portano una carica positiva e uguale in valore assoluto a quella degli elettroni che circondano il nucleo e rendono l'atomo elettricamente neutro. La carica del nucleo atomico è quindi positiva ed è uguale a quella dell'insieme dei suoi protoni (numero atomico Z). Questa carica definisce l'elemento, ossia la specie di atomo.

La materia ha anche un carattere "ondulatorio" che è stato messo in evidenza a partire da vari esperimenti su

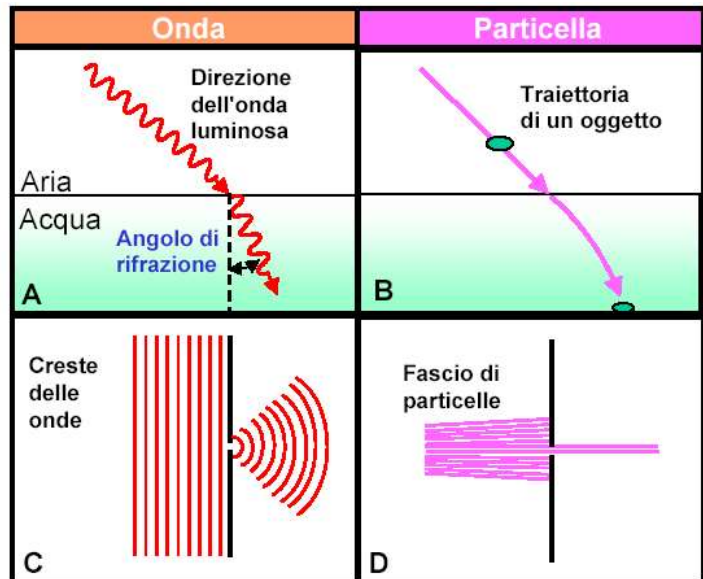
- Natura della luce (anche corpuscolare)
- Spettri atomici
- Dualità onda-particella della materia ed energia

Dualismo onda-particella

- Comportamento diverso delle onde (teoria ondulatoria) e delle particelle (teoria corpuscolare)

Un fascio di particelle si muove in modo rettilineo, trasferendo **materia**, mentre un'onda si propaga nel tempo e nello spazio trasportando **energia**, senza associato spostamento di materia.

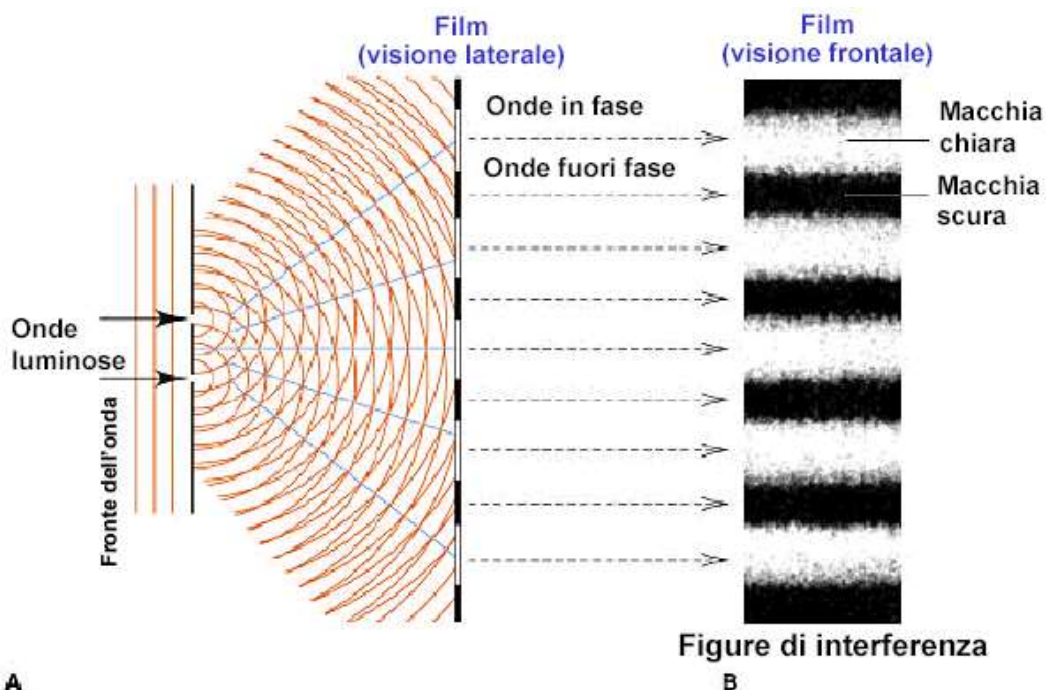
Tra i principali fenomeni ondulatori: **rifrazione**, **diffrazione**, **interferenza**.



La **rifrazione** è la flessione delle onde a causa del cambio di velocità dovuto alla variazione del mezzo. La **diffrazione** è la diffusione delle onde intorno a un ostacolo di dimensioni minori o confrontabili con la lunghezza d'onda.

La radiazione elettromagnetica si presenta nel duplice aspetto *ondulatorio* o *corpuscolare* a seconda dell'esperimento approntato per rivelarla

Es. figure di interferenza (diffrazione) causate dalla luce che passa attraverso due fenditure adiacenti



La natura di particella della luce: il fotone

Esperimento chiave sulla luce

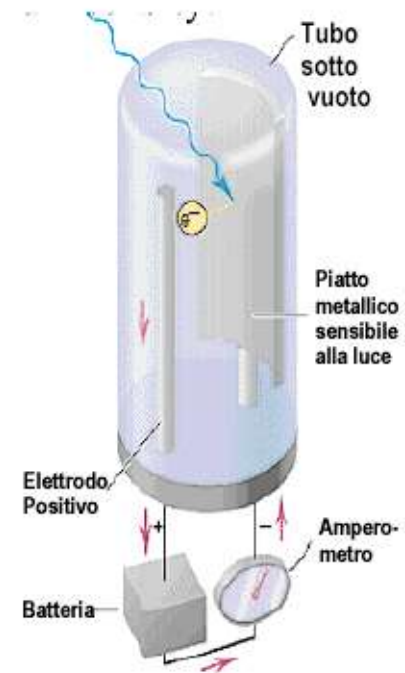
Effetto fotoelettrico – Einstein (1905)

Effetto fotoelettrico

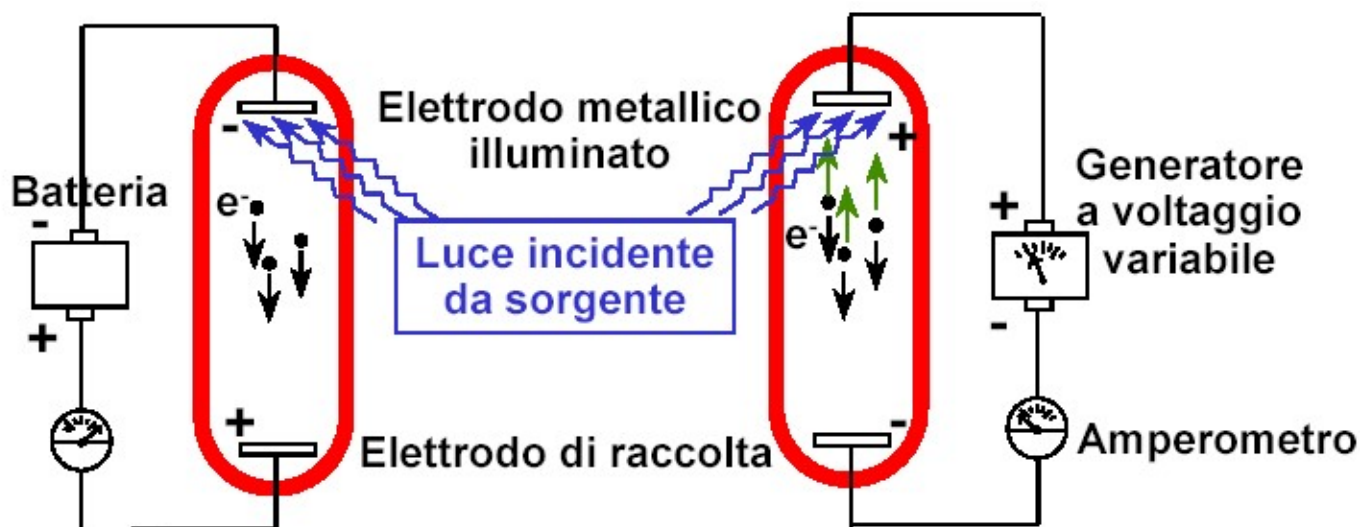
Un piatto metallico carico negativamente e sensibile alla luce viene esposto alla luce di lunghezza d'onda ed intensità variabili.

OSSERVAZIONI

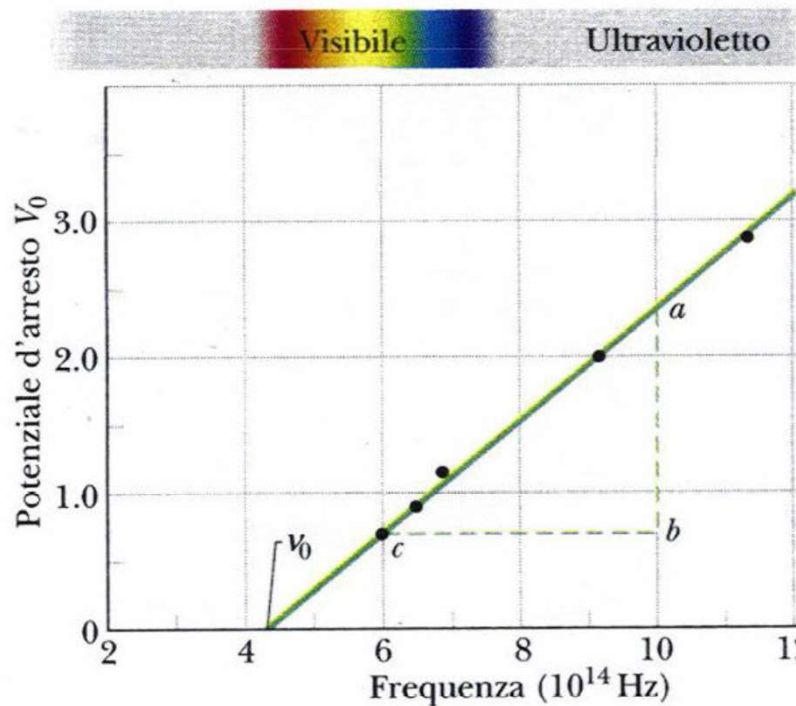
- Sotto l'energia di soglia, non succede nulla!
- Sopra la soglia, l'energia cinetica degli elettroni emessi è proporzionale alla frequenza della luce.
- Inoltre, sopra la soglia, al crescere dell'intensità della luce, cresce il numero di elettroni emessi.
- Tutti i metalli subiscono questo effetto, ma ognuno ha un'unica frequenza di soglia.



Effetto fotoelettrico: emissione di elettroni da un metallo solido irraggiato



Misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi (fotoelettroni) =
Vtaggio per cui la corrente è zero



Andamento del potenziale d'arresto in funzione della frequenza della luce incidente. Esistenza di una **soglia** in corrispondenza del valore zero del potenziale di arresto

Relazione energia/frequenza dei fotoni come **quanti** di luce (energia quantizzata)

- **Albert Einstein**

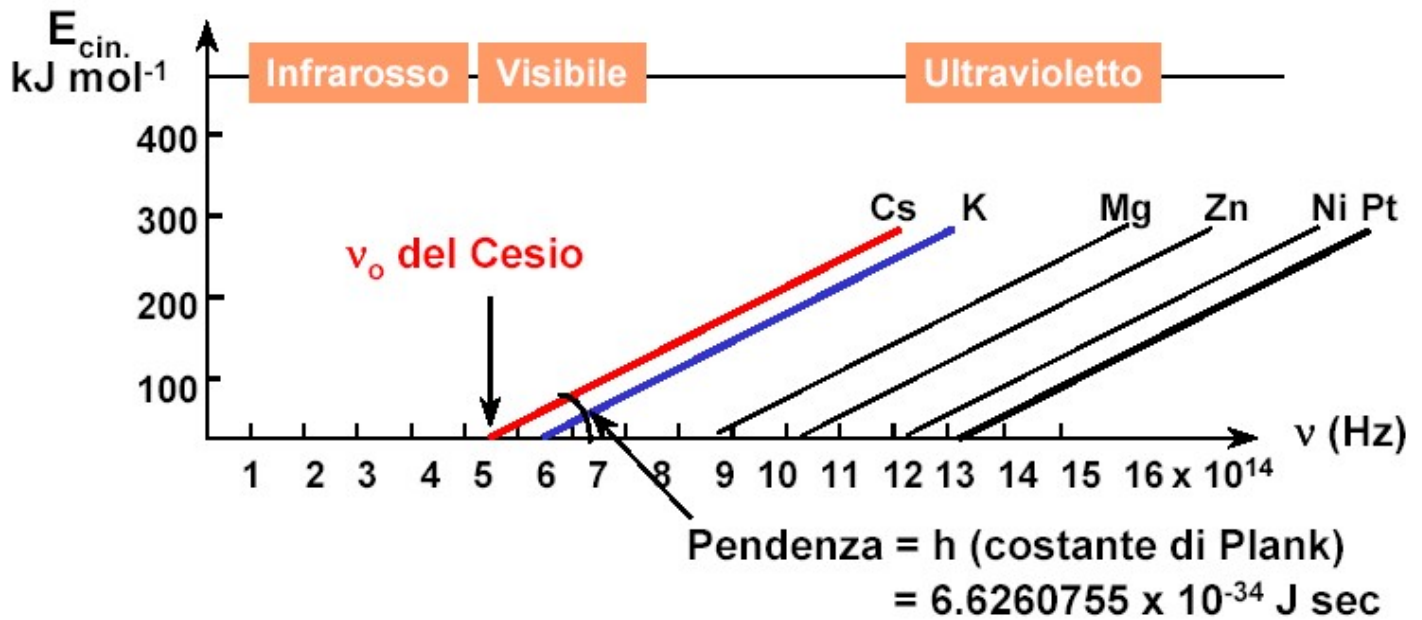
- ✓ Teorizzò i fotoni per spiegare l'effetto fotoelettrico (vinse il premio Nobel nel 1921)
- ✓ Assumendo che i fotoni possiedono un'energia pari a $E = h\nu$ (legge di Planck -- 1900)

h = Costante di Planck = $6.6260755 \times 10^{-34}$ J.s

Einstein affermò che l'energia cinetica dell'elettrone espulso era uguale alla differenza tra l'energia del fotone e l'energia di legame.

$$E_{\text{TOTALE}} = E_{\text{legame}} + E_{\text{cinetica}} = E_{\text{fotone}}$$

Energia dei fotoelettroni emessi da alcuni metalli



$$E_{cin.} = E_{fot.} - E_{emis.} = h \nu - \phi$$

$$\phi = h \nu_0$$

$$E_{cin.} = h (\nu - \nu_0)$$

Si determina così il **lavoro di estrazione** dei metalli

Element Work function ϕ_m [eV]

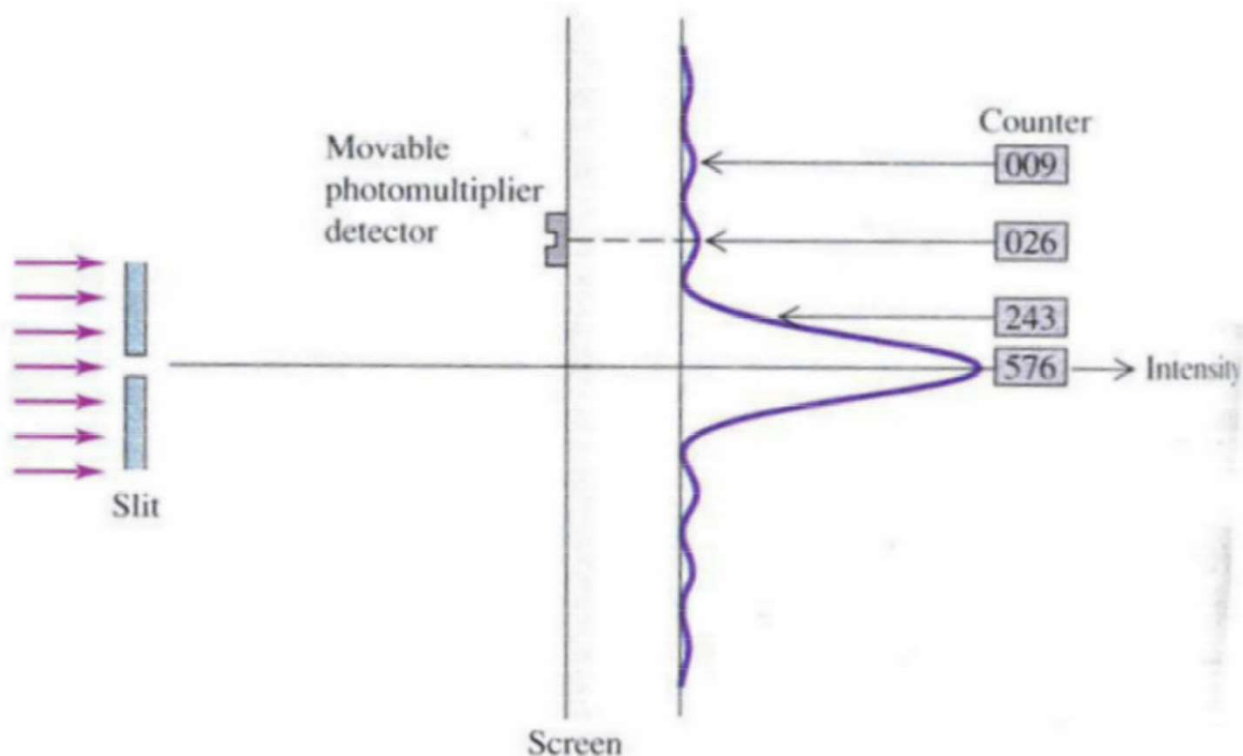
Aluminum	4.3
Carbon	5.0
Copper	4.7
Gold	5.1
Nickel	5.1
Silicon	4.8
Silver	4.3
Sodium	2.7

$$1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Onda o particella?

Figura di diffrazione: distribuzione di probabilità per il fotone di trovarsi in una data posizione

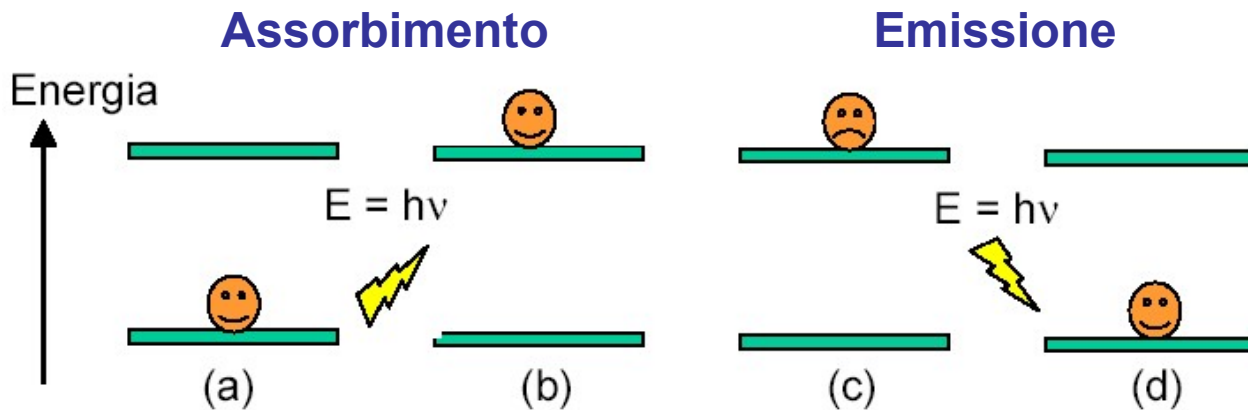
Non si può predire dove andrà il singolo fotone



La natura corpuscolare della radiazione elettromagnetica non contraddice la sua natura ondulatoria, ma è *complementare* ad essa: l'intensità della radiazione in un punto e in un dato istante è proporzionale alla *probabilità* di trovare un fotone in quel punto e in quell'istante.

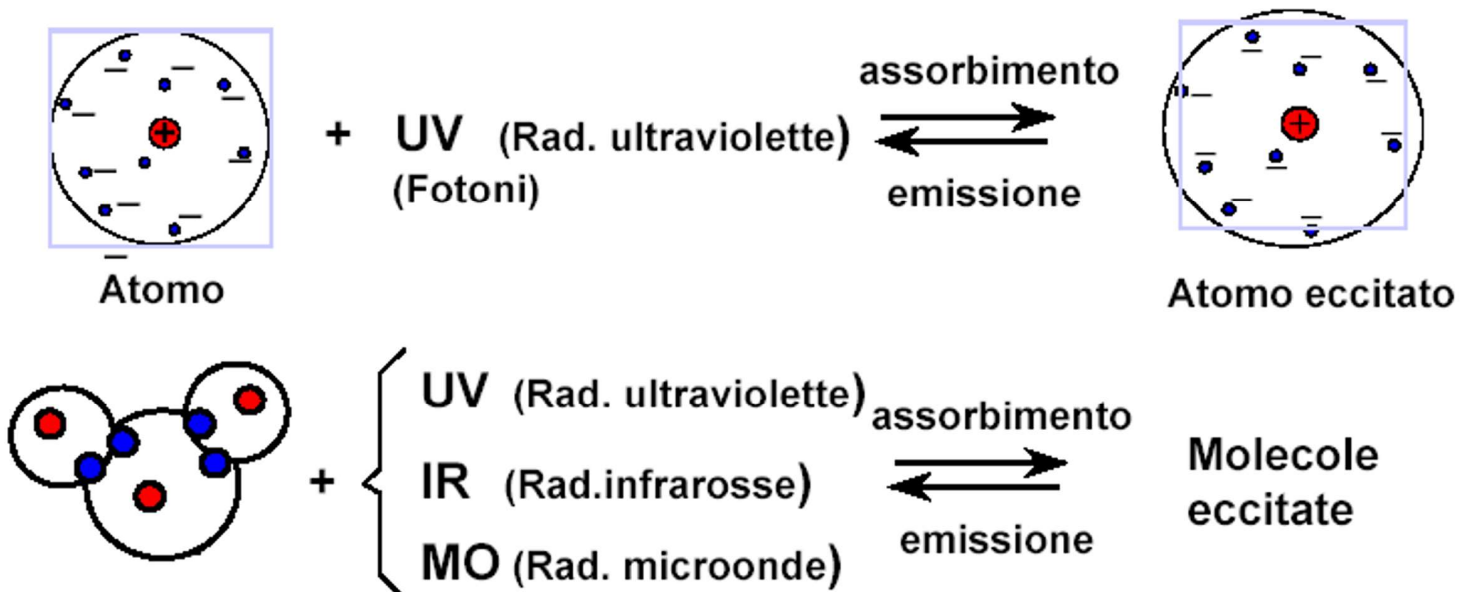
La natura corpuscolare della radiazione è essenziale nell'interpretazione dell'interazione con la materia (processi di [assorbimento](#), [emissione](#), [fotoconducibilità](#), ecc...).

Luce e atomi



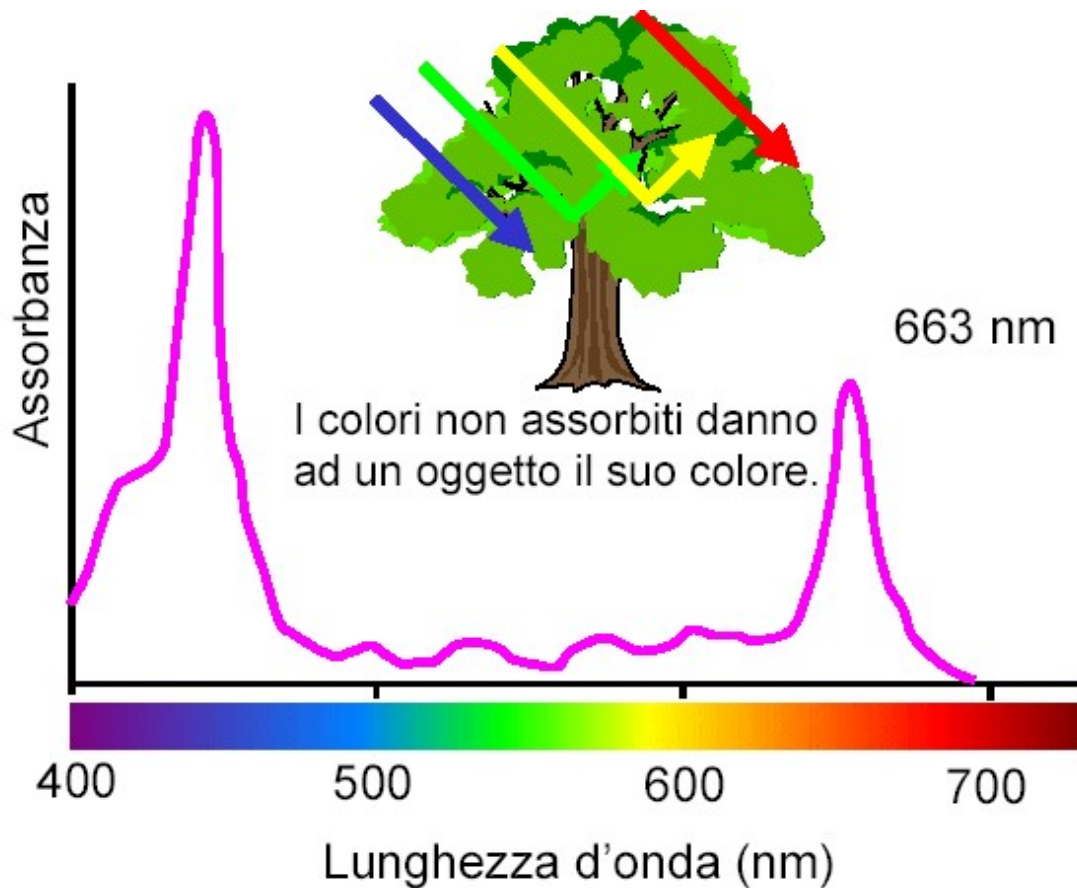
- (a) L'atomo è nello stato di energia più basso – stato fondamentale.
- (b) L'atomo assorbe energia dal fotone, e passa nello stato eccitato.
- (c) Questo stato ha un eccesso di energia - L'atomo deve perderla e ritornare di nuovo allo stato fondamentale.
- (d) L'atomo emette un fotone, ritornando allo stato iniziale!!

In termini energetici si possono quindi individuare due diversi tipi di radiazione per atomi e molecole

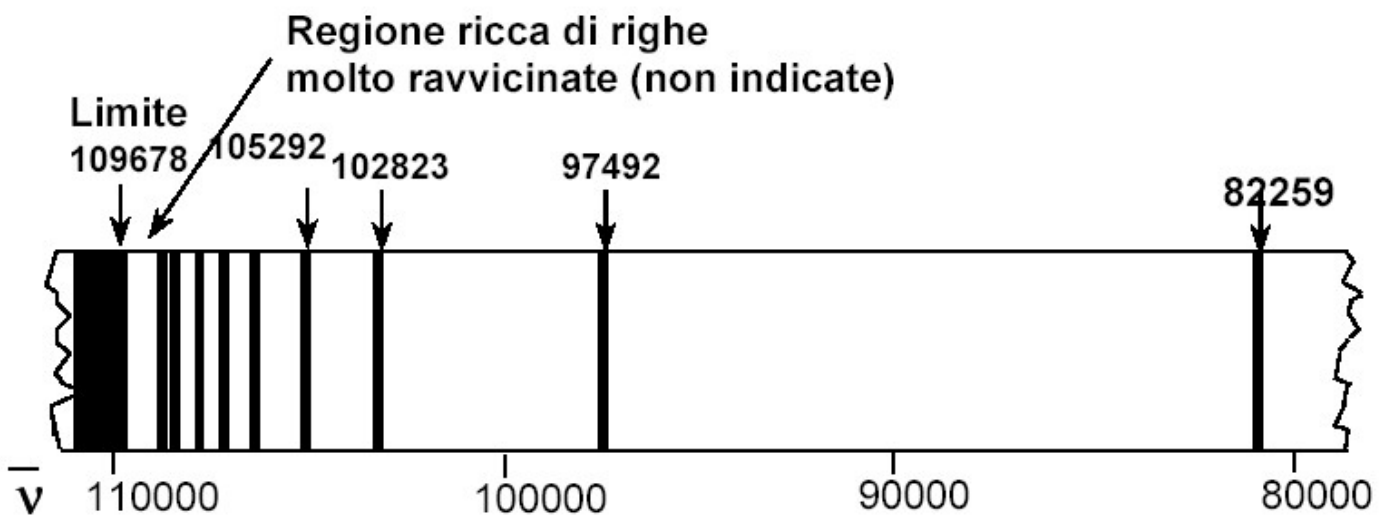


Sperimentalmente si ottengono gli **spettri di emissione e/o assorbimento**, che sono caratteristici di una sostanza e possono essere utili, come una specie di impronta, per identificare la struttura dell'atomo.

- Esempio di spettro continuo (clorofilla)



- Esempio di spettro «a righe», tipico di sostanze gassose o materiali eccitati: assorbimento dell'idrogeno in regione UV



Radiazione ultravioletta assorbita da atomi di idrogeno per passaggio di un fascio di radiazioni (miscela di tutte le lunghezze d'onda) in un gas costituito da atomi di idrogeno.

Parametri fisici degli atomi: numero atomico

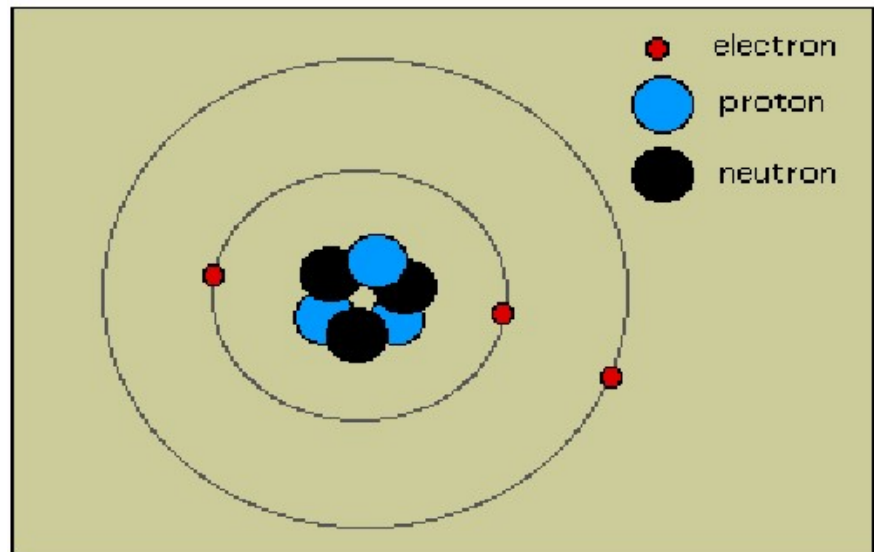
Il numero atomico Z corrisponde al numero di protoni nel nucleo, al numero di elettroni nell'atomo neutro e al suo numero nella tavola periodica: esso caratterizza ogni elemento chimico.

$$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1836 \cdot m_e$$

$$q_e = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

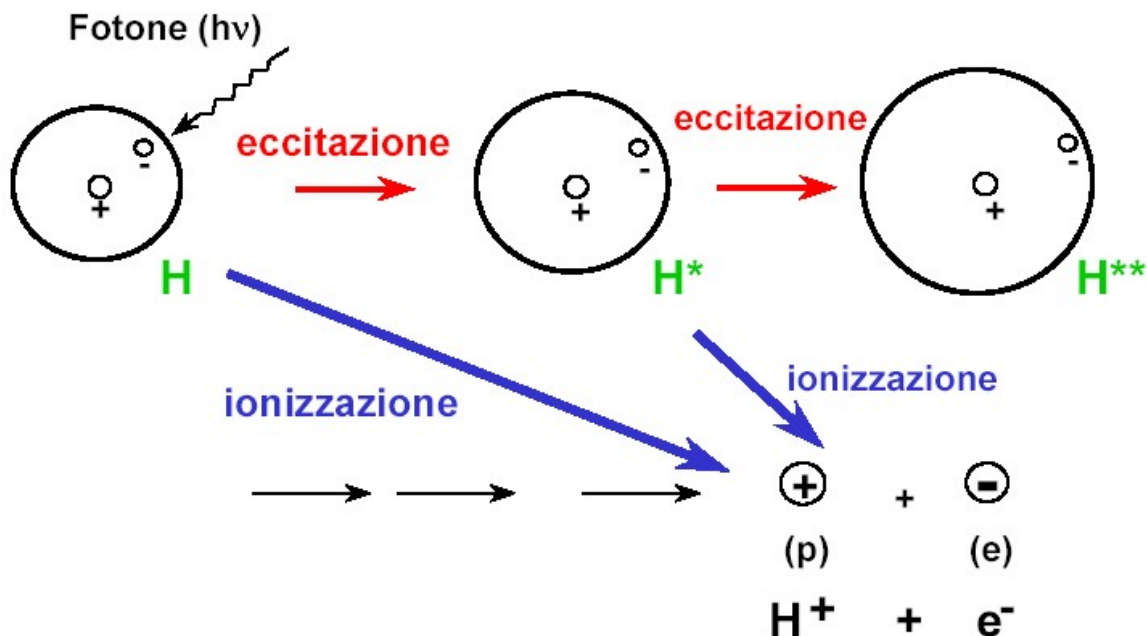
$$q_p = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$



Modello classico dell'atomo di litio ($Z=3$). Le orbite elettroniche in realtà hanno dimensioni 1000 volte più grandi delle dimensioni del nucleo.

Eccitazione: movimento di un elettrone da un livello di energia inferiore ad un livello di energia più elevato, assorbendo energia. Trasforma un atomo da uno stato fondamentale a uno eccitato.

Ionizzazione: rimozione/acquisto di uno o più elettroni, creando ioni positivi/negativi



Modello di Bohr per l'atomo di H

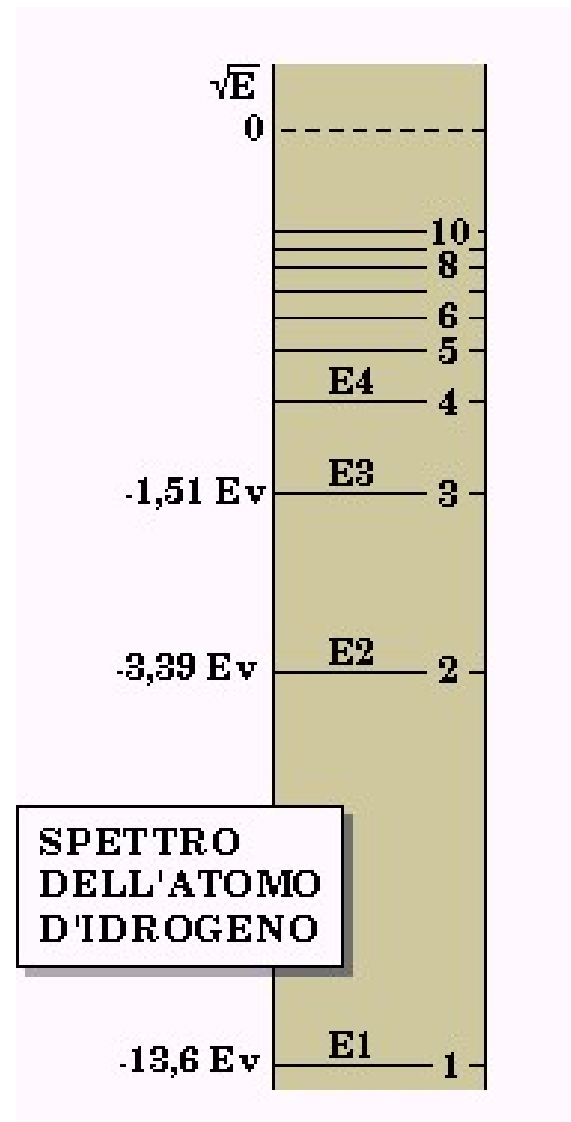
Per spiegare gli spettri atomici Bohr applicò il concetto di quantizzazione di Planck al modello planetario di Rutherford.

Limiti del modello

- Gli elettroni in realtà non si muovono su orbite circolari
- Il modello funziona solo per atomi a 1 solo elettrone, H, He⁺, Li⁺⁺

$E_1 = -13.6$ è l'autovalore più basso (stato fondamentale)

- Bisogna spendere una energia di 13.6 eV per allontanare l'elettrone dall'atomo (quindi per ionizzare l'atomo).
- Tutti i valori di energia inferiori a -13.6 eV sono proibiti, ovvero non esistono atomi di idrogeno il cui elettrone sia legato al nucleo da un'energia maggiore. L'elettrone può essere meno legato (stati eccitati)



Lunghezza d'onda di De Broglie

Nel 1923, prima dello sviluppo della meccanica quantistica, De Broglie suggerì che il dualismo **onda-particella** manifestato dalla luce fosse una caratteristica generale di tutte le particelle materiali. La lunghezza d'onda, associata ad una particella d'impulso p , è data dalla seguente relazione, detta appunto di De Broglie:

$$\lambda = h / p$$

Una evidenza sperimentale delle caratteristiche ondulatorie delle particelle è data dalla **diffrazione** (fenomeno associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino) di elettroni da parte dei reticoli cristallini.

Due anni dopo Davisson e Germer verificarono la validità di tale relazione osservando la diffrazione di un fascio di elettroni incidenti su un cristallo di nickel. Il fenomeno è analogo alla **diffrazione dei raggi X**. In seguito si verificò che la relazione era valida anche per neutroni, atomi e ioni

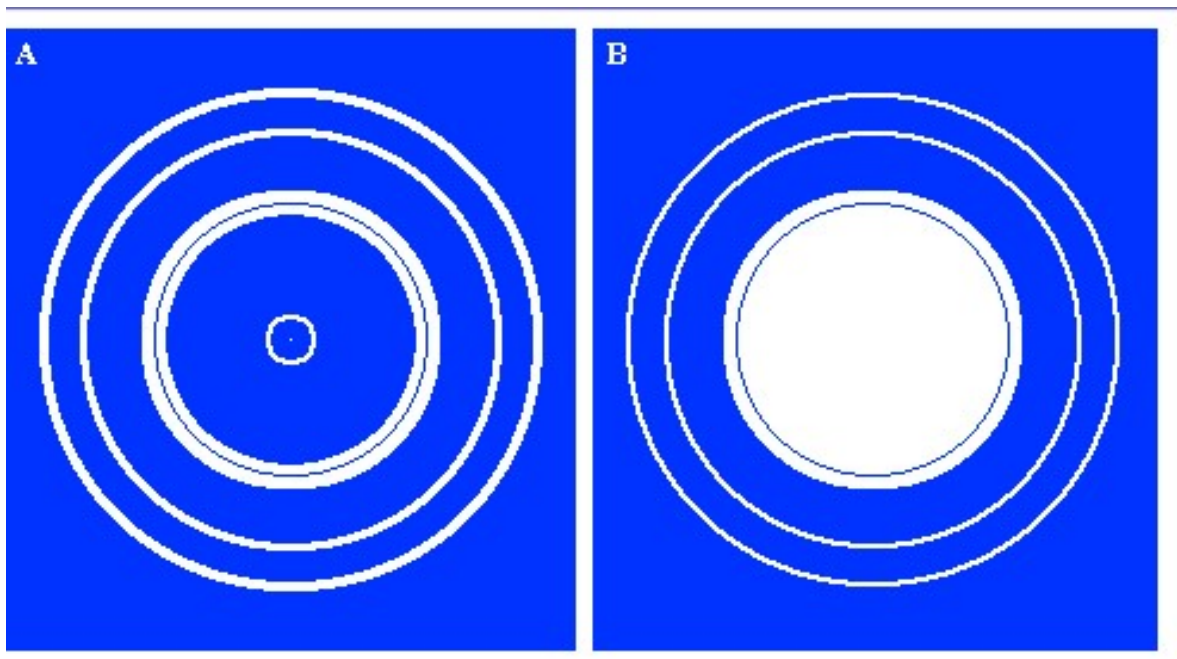


Figure di diffrazione prodotte da un fascio di raggi X (A) e da un fascio di elettroni (B) incidenti sullo stesso foglio di alluminio

Natura ondulatoria degli elettroni

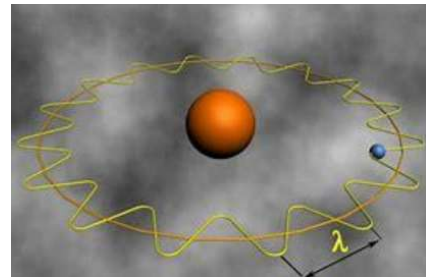
Momento = massa x velocità = $mv = p$

La relazione di De Broglie dice che

$$\lambda = h/p = h/(mv)$$

La relazione di De Broglie assegna una lunghezza d'onda a una particella di massa m che si sposta con velocità = v !!

L'elettrone è visto, infatti, come **onda stazionaria intorno al nucleo**



Problema: Calcolare la lunghezza d'onda di un elettrone che si sposta ad una velocità pari all'1% della velocità della luce (3.00×10^8 m/s).

Piano: Usare la relazione di de Broglie con la massa dell'elettrone, e la sua velocità. Esprimere la lunghezza d'onda in metri e nanometri.

Soluzione: Massa dell'elettrone = 9.11×10^{-31} kg

$$\text{velocità} = 0.01 \times 3.00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3.00 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$\text{Lunghezza d'onda} = \frac{h}{m \times v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.00 \times 10^6 \text{ m/s})} =$$

$$J = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} \quad \text{pertanto :}$$

$$\text{Lunghezza d'onda} = 0.24244420 \times 10^{-9} \text{ m} = 2.42 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.242 \text{ nm}$$

La lunghezza d'onda di De Broglie *non* è *sperimentalmente accessibile per sistemi macroscopici* a causa della piccolezza di h : una particella di polvere ($m=10^{-9}$ g) che viaggia a 1 cm/s conduce a $\lambda=7 \times 10^{-20}$ m.

In definitiva l'onda di De Broglie è quella che si manifesta ogni volta che effettuiamo su una particella un esperimento che ne possa rilevare la sua natura ondulatoria. Visti i valori citati, l'esperimento in questione dovrà riguardare oggetti submicroscopici.

Osservazioni e teorie



Principio di Indeterminazione di Heisenberg

Su scala atomica e subatomica, lo stato di un sistema di uno o più particelle non è più definito, come nella meccanica classica, da tutte le coordinate di posizione e velocità.

Il *principio di indeterminazione*, enunciato nel 1925 da Heisenberg, asserisce che non è possibile determinare simultaneamente con precisione sia la posizione che la velocità di una particella; è un'estensione del comportamento ondulatorio delle particelle, vera e propria conseguenza della doppia natura della materia.

Formalmente, definendo Δx l'incertezza sulla posizione lungo l'asse x della particella e Δp_x l'incertezza sulla relativa quantità di moto, il principio di indeterminazione si scrive:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2 \qquad \hbar = h / 2\pi$$

La relazione vale analogamente per le posizioni e impulsi rispettivi lungo le altre direzioni del moto.

Principio di Indeterminazione: esempi

Il grado di indeterminazione è irrilevante per gli oggetti macroscopici ma diventa importante su scala atomica.

Un elettrone che si muove vicino al nucleo atomico ha una velocità di $6 \times 10^6 (\pm 1\%) \text{ m / s}$. Qual è l'incertezza nella sua posizione?

Soluzione: L'incertezza nella velocità è

$$\Delta u = (6 \times 10^6 \text{ m/s}) (0.01) = 6 \times 10^4 \text{ m / s}$$

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{h}{4\pi \cdot m \Delta u} \\ &= \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 / \text{s}}{4 \pi (9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(6 \cdot 10^4 \text{ m / s})} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \end{aligned}$$

L'incertezza è circa 10 volte superiore alla dimensione dell'atomo. Così, non si ha un'idea precisa di dov'è l'elettrone nell'atomo.

- Per un granello di sabbia di 0.1mg che si muova con velocità di 1mm/s è

$$p \approx 10^{-10} \text{ kgm/s}$$

Se la posizione è nota con incertezza $\Delta x = 1 \text{ \AA}$ la quantità di moto è affetta da una incertezza di

$$\Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2\Delta x} \approx 5 \times 10^{-25} \text{ kgm/s}$$

Quindi

$$\Delta p / p \approx 5 \times 10^{-15}$$

Le correzioni quantistiche sono di solito trascurabili per corpi macroscopici

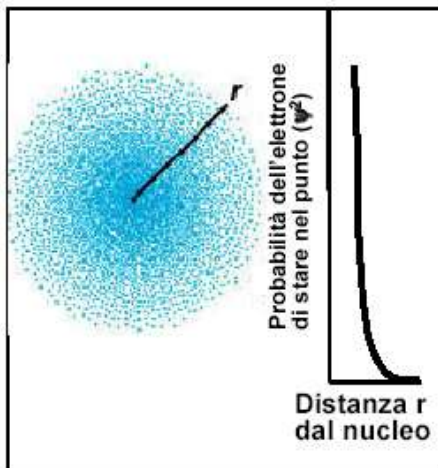
Funzione d'onda

- Conseguenza del principio di indeterminazione di Heisenberg è che non ha più senso parlare di elettroni che ruotano intorno all'atomo su certe orbite a cui compete una certa energia, perché si è nell'impossibilità di definire con esattezza orbita ed energia contemporaneamente.
- Un nuovo tipo di meccanica fornisce una descrizione più soddisfacente dei sistemi atomici, la meccanica quantistica o meccanica ondulatoria di Erwin Schrödinger.
- La **funzione d'onda ψ** o di Schrödinger descrive lo stato quantico del sistema ed è una funzione matematica di tipo complesso (nel senso che contiene il numero complesso i)
Dalla funzione d'onda è possibile calcolare dove è più probabile trovare l'elettrone.

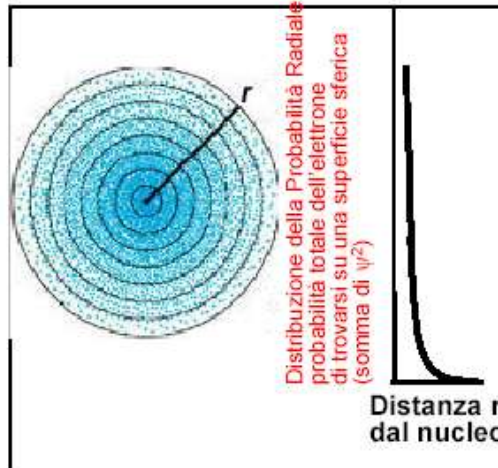
ψ^2 fornisce la probabilità di trovare l'elettrone in uno specifico punto dello spazio.

Il grafico di ψ^2 è chiamato diagramma di densità elettronica. Esso rappresenta la **densità di probabilità** di trovare l'elettrone nei diversi punti dello spazio.

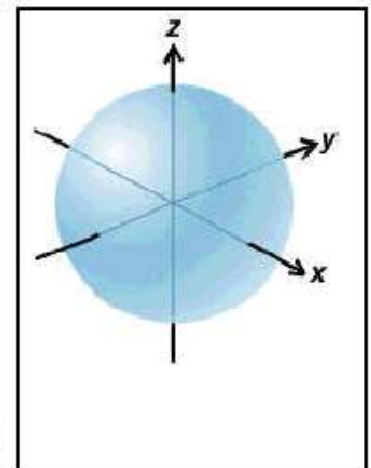
Probabilità elettronica nell'atomo d'idrogeno – Stato fondamentale



A
Densità di Probabilità



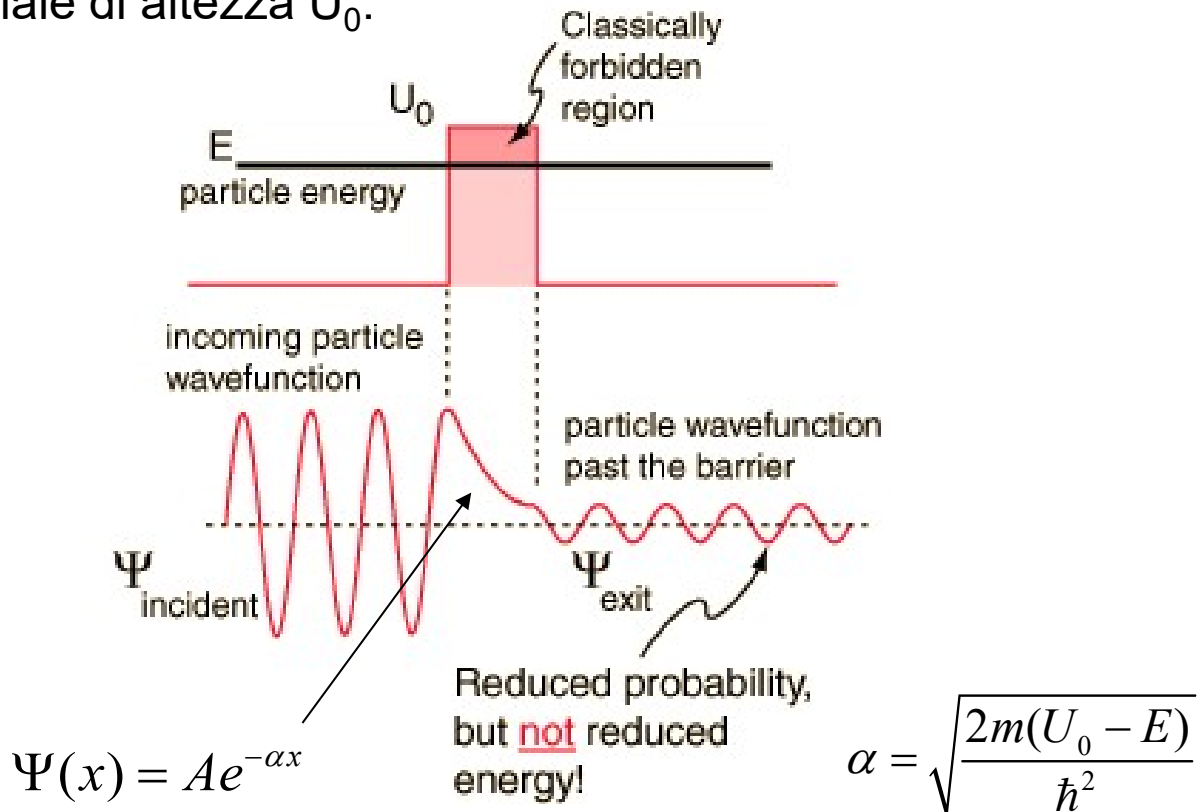
C
Densità di Probabilità Radiale (integrata su tutti gli angoli)
 $D(r) = 4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$



E
Contorno del 95% della probabilità
 $\int_0^r |\psi|^2 = 0.95$

Esempio: effetto tunnel

Le differenze tra il comportamento quantistico e quello classico sono particolarmente evidenti se si considera una particella di energia E che incide contro una barriera potenziale di altezza U_0 .



Nel caso classico la particella riesce a superare la barriera potenziale solo se possiede un'energia $E > U_0$, altrimenti viene sempre riflessa.

Nel caso quantistico si ha sempre una parte trasmessa anche quando $E < U_0$ (*effetto tunnel*); viceversa se $E > U_0$ si ha sempre, in generale, una parte riflessa. Ciò non significa che la particella si divida fisicamente: la frazione trasmessa rappresenta la probabilità che, a seguito di un esperimento di misura, la particella trovata venga trovata oltre la barriera, mentre la frazione riflessa rappresenta la probabilità che venga trovata a sinistra della barriera; in ogni caso viene trovata intera!

Questo esempio illustra come la meccanica classica sia deterministica, mentre la meccanica quantistica è data in termini di "probabilità".

Numeri quantici per l'atomo di idrogeno e orbitali

I numeri quantici derivano dalle soluzioni matematiche dell'equazione d'onda di Schroedinger, e sono 3 più lo spin. Questi specificano lo stato quantistico completo e unico di un singolo elettrone in un atomo e ne costituiscono la funzione d'onda o orbitale.

1. Numero quantico principale n

- **Assume valori positivi interi (1,2,3,...)**
- Indica la distanza approssimata dell'elettrone dal nucleo
- Denota gli stati dell'energia dell'elettrone intorno all'atomo (maggiore è n , maggiore è l'energia dell'elettrone in quell'orbitale)

2. Numero quantico secondario o azimutale l

- **Assume valori interi tra 0 e $n-1$**
- Indica la forma geometrica dell'orbitale attorno al nucleo
- È relativo al momento angolare

3. Numero quantico magnetico m

- **Assume ogni valore intero, zero incluso, compreso tra $-l$ e $+l$**
- È relativo alla quantizzazione "spaziale" del momento angolare che può assumere solo certe orientazioni rispetto a una definita direzione

4. Numero quantico magnetico di spin m_s

- **Assume due soli valori $\pm 1/2$ (si dice spin su $\uparrow$ o spin giù $\downarrow$)**
- Indica il senso di rotazione (orario o antiorario) di un elettrone (momento angolare intrinseco): esperimento di Stern-Gerlach – deflessione di un fascio di atomi con un magnete)

 Le combinazioni dei numeri quantici definiscono i cosiddetti orbitali, che rappresentano le funzioni d'onda che consentono di conoscere la distribuzione della densità elettronica nello spazio attorno al nucleo.

Gerarchia dei numeri quantici

Nome, Simbolo (Proprietà)	Valori permessi	----- Numeri Quantici -----									
Principale, <i>n</i> (dim., energia)	intero positivo (1, 2, 3, ...)	1	2	3							
Momento angolare, <i>l</i> (forma)	da 0 a $n-1$	0	0 1	0 1 2							
Magnetico, <i>m_l</i> (orientazione)	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	0	0 -1 0 +1	0 -1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2							

Strati, sottostrati e orbitali

Strato (shell): detto anche livello, è individuato dal valore n . Più n è piccolo, minore è l'energia e più l'elettrone si trova vicino al nucleo.

Sottostrato (subshell): detto anche sottolivello, designa la forma dell'orbitale.

$l = 0$ è un sottolivello ***s***

$l = 1$ è un sottolivello ***p***

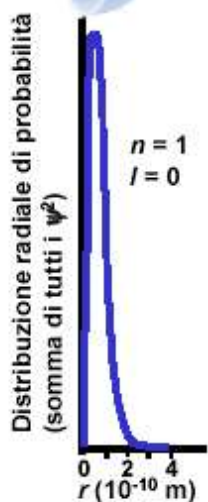
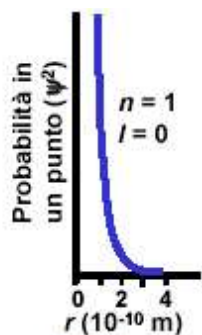
$l = 2$ è un sottolivello ***d***

$l = 3$ è un sottolivello ***f***

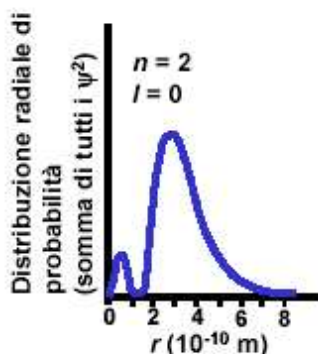
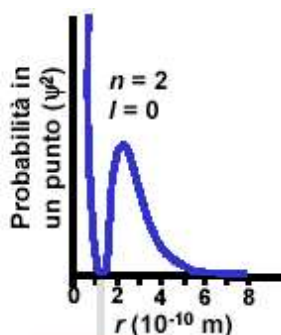
I sottostrati si indicano anche mediante il numero n davanti alla lettera corrispondente al valore l . Esempio: $n=2, l=0$ dà 2s.

Orbitale: ogni combinazione di n, l, m individua un orbitale atomico.

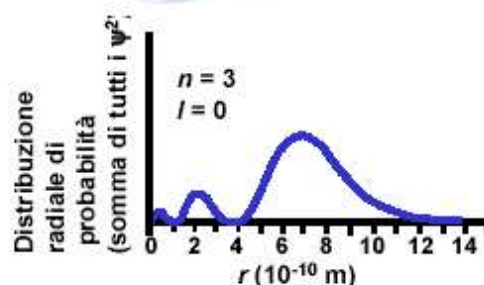
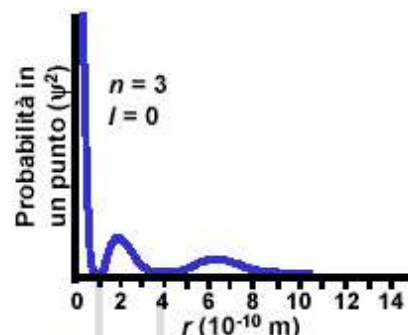
Gli orbitali 1s, 2s, 3s



A - orbitale 1s

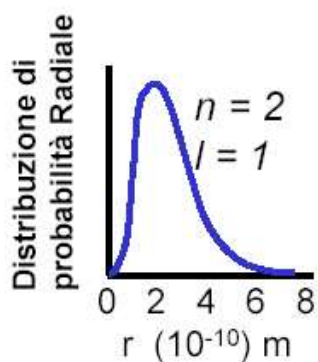


B - orbitale 2s

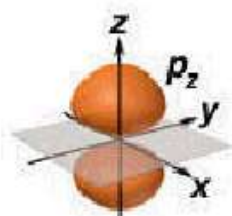


C - orbitale 3s

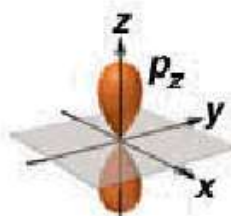
Gli orbitali 2p



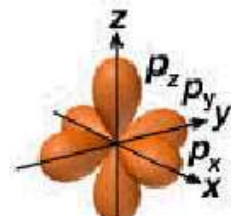
A



B



C



D

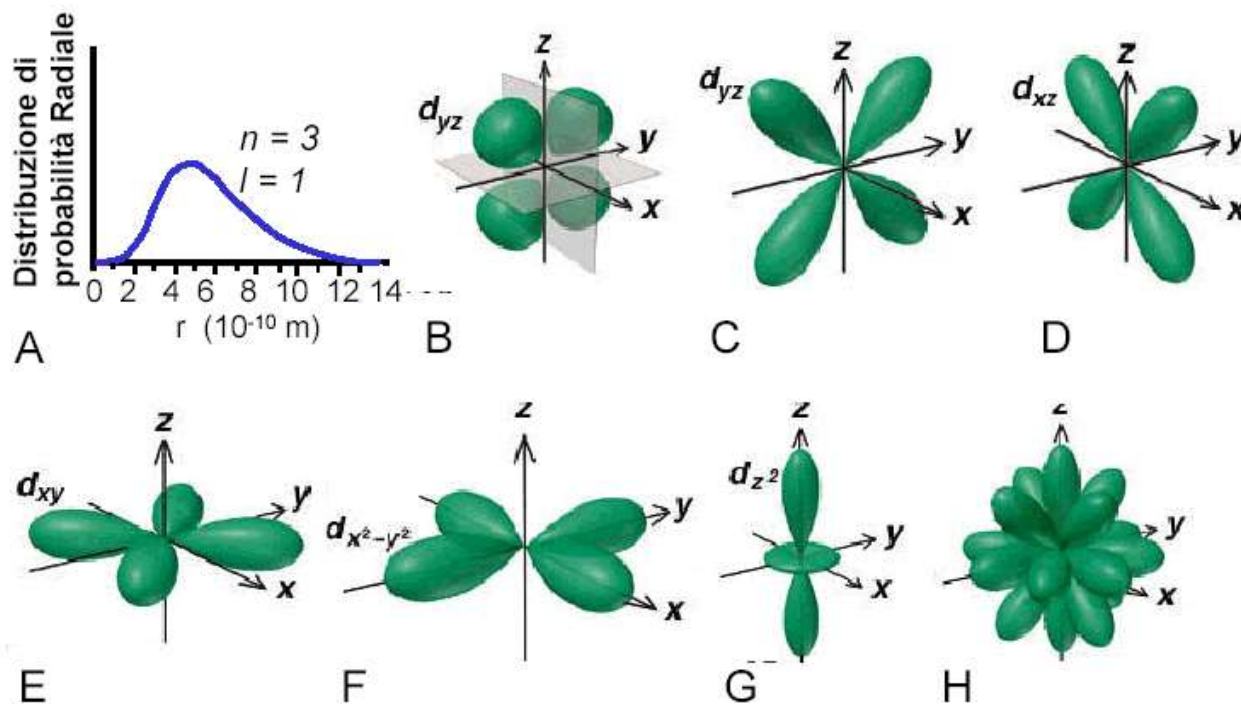
Distribuzione di Probabilità Radiale

Rappresentazione "Accurata" della distribuzione 2p

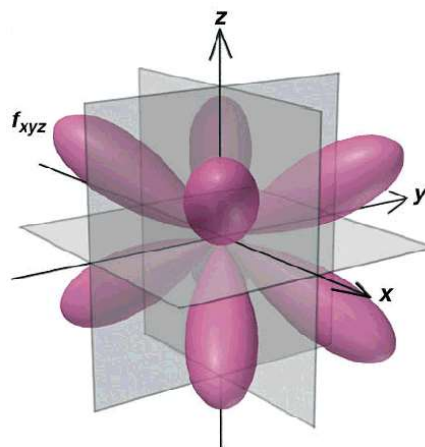
Rappres. "Stilizzata" della distrib. 2p

Aree combinate dei tre orbitali 2p : $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$

Gli orbitali 3d



Uno dei sette possibili orbitali f



Peculiarità dei numeri quantici: riepilogo

Numero Quantico	Informazione	Possibili Valori
Principale (n)	Qual'è la distanza media dal nucleo? (strato)	1, 2, 3, 4,... infinito
Momento Angolare (l)	Qual è la forma dell'orbitale? (sottostrato)	0, 1, 2, 3,... (n-1)
Magnetico (m_l)	Qual è l' orientazione dell'orbitale?	-l ,..., 0,..., +l
Spin (m_s)	Qual è lo spin dell'elettrone nell'orbitale?	+1/2 or -1/2

n , l , m_l specificano l'orbitale dell'elettrone, m_s specifica la proprietà di spin dell'elettrone.

Principio di esclusione di Pauli

- Ogni elettrone in un atomo deve avere un **insieme unico di numeri quantici** : n, l, m_l, m_s
- **Solo due elettroni** possono essere **descritti** dallo **stesso orbitale** e questi due elettroni devono avere **spin opposti**.
- Gli elettroni nello **stato fondamentale** occupano gli orbitali ad energia inferiore.
- Un **orbitale** si dice “**pieno**” se contiene 2 elettroni.

Dal principio Pauli si ricava che gli stati s (quelli con $l=0$) possono ospitare 2 elettroni (con opposto spin), gli stati p 6 elettroni, gli stati d 10 elettroni e gli stati f 14 elettroni.

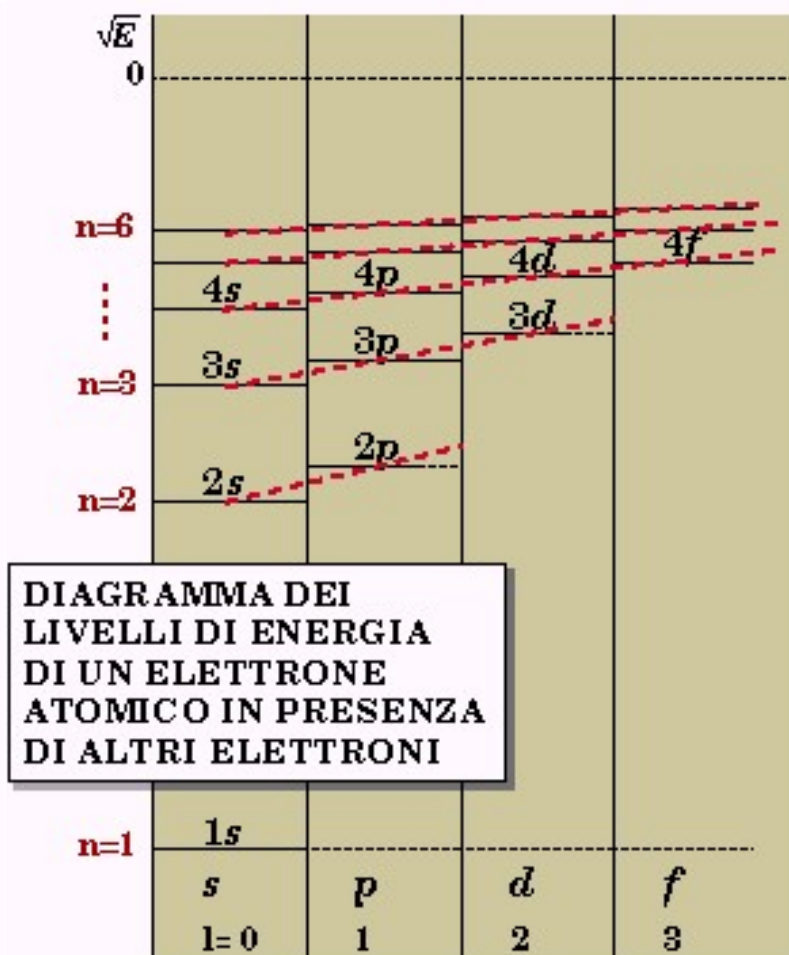
Configurazione elettronica degli atomi polielettronici

Quando l'atomo non contiene un solo elettrone (quindi per tutti gli elementi tranne l'idrogeno) il problema teorico non può essere risolto esattamente.

Si ricorre allora ad approssimazioni, in generale basate sull'ipotesi che ad ognuno degli Z elettroni possa essere assegnato un orbitale atomico che risulta simile a quelli trovati nell'idrogeno.

Ogni orbitale è ancora caratterizzato dai 3 numeri quantici n, l, m_l . In un dato atomo, ad ogni orbitale atomico corrisponde un'energia di legame ϵ che dipende sia da n che da l :

$$\epsilon = \epsilon_{n,l}$$



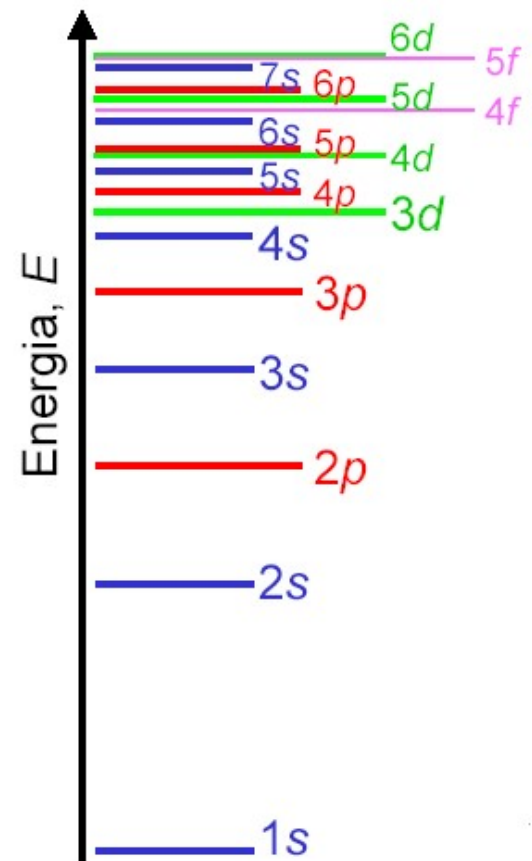
Ordine dei livelli energetici in atomi polielettronici

Nel riempire i livelli con gli elettroni, partire prima inserendo gli elettroni nei livelli ad energia più bassa.

L'ordine in energia è

$n: 1 < 2 < 3 < \dots$

$L: s < p < d < f \dots$



Sequenza diagonale nell'ordine di riempimento

L'energia degli orbitali in atomi plurielettronici dipende da $n + l$

Sequenza diagonale dei livelli

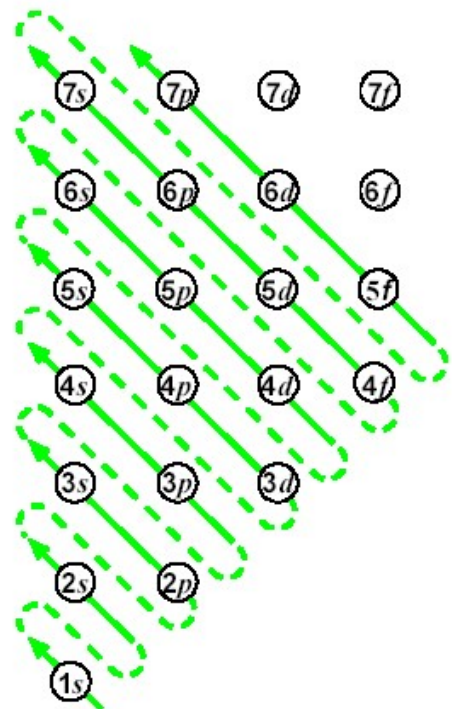
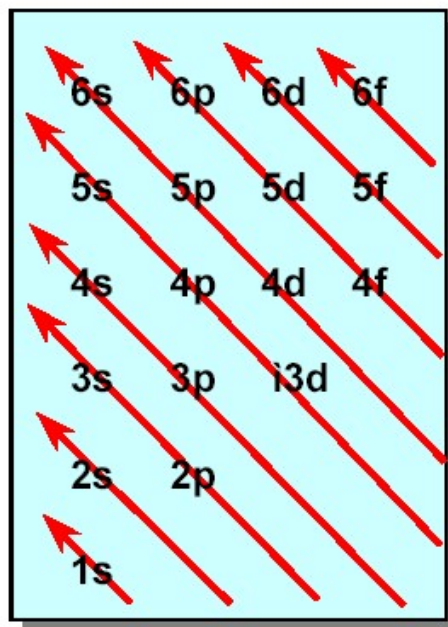
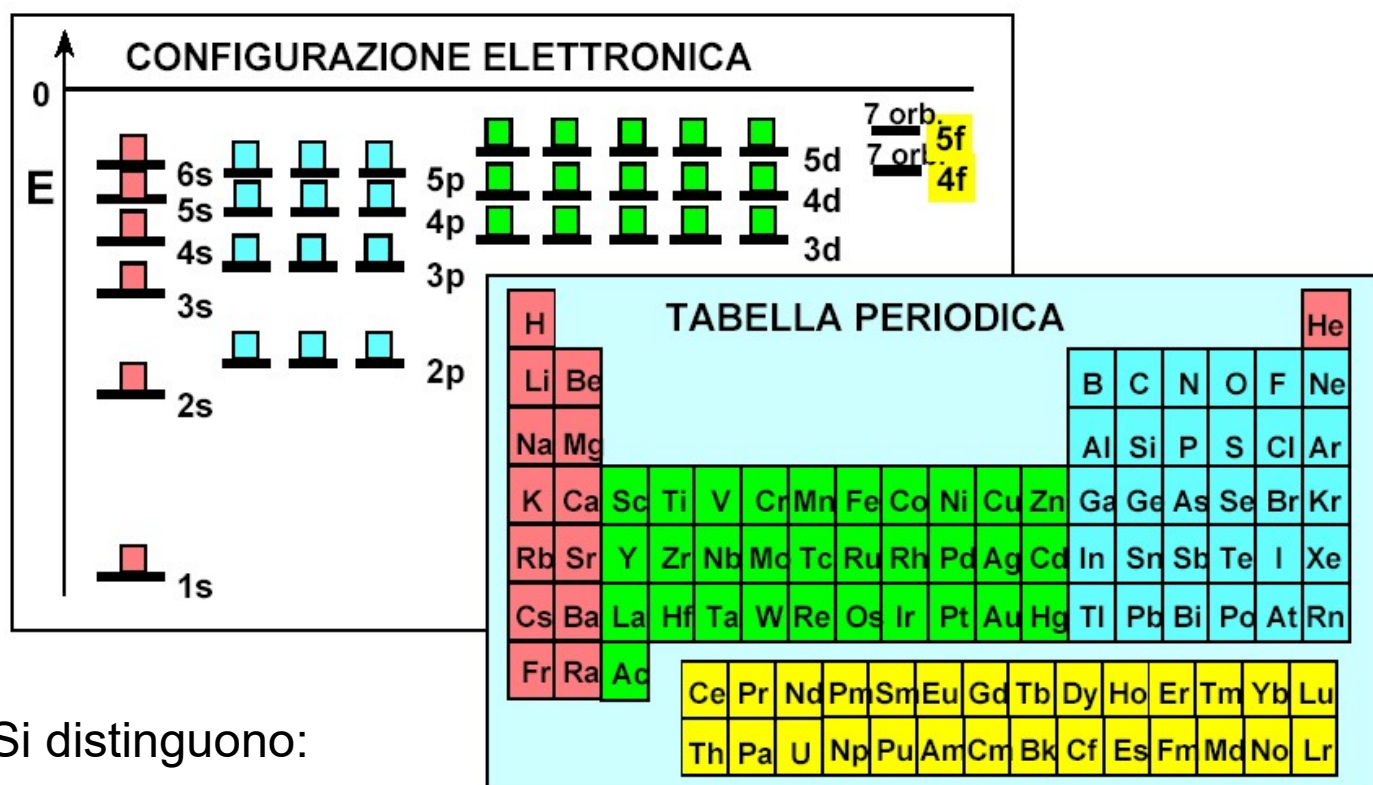


Tabella periodica degli elementi

Mendeleev notò che quando gli elementi noti venivano disposti in ordine di massa atomica crescente, si evidenziavano una ripetizione periodica di proprietà fisiche e chimiche simili.

La tabella periodica moderna è molto simile a quella originale di Mendeleev eccetto che:

- 1) *ci sono 47 elementi in più*
- 2) *Gli elementi sono disposti in ordine di numero atomico crescente, non di massa atomica.*
- 3) *L'ordine è regolato dalle configurazioni elettroniche*



Si distinguono:

- **Gruppi** – Colonne verticali che riuniscono gli elementi con configurazioni elettroniche simili. Poiché gli elettroni esterni (di **valenza**) entrano in gioco nei fenomeni di tipo chimico, elementi dello stesso gruppo hanno analoghe proprietà chimiche.
- **Periodi** – Righe orizzontali con stesso numero quantico n, con gli elementi disposti in ordine di peso atomico crescente; variazione graduale delle proprietà lungo il periodo.

Tavola periodica degli elementi

	I	II	GRUPPI										III	IV	V	VI	VII	VIII	orbitali che si riempiono nel periodo	
	ns		(n-1) d ORBITALI										np							
n	s ¹	s ²	CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA										s ² p ¹	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶		
1	¹ H 1.0080																		² He 4.00260	1s
2	³ Li 6.941	⁴ Be 9.01218											⁵ B 10.81	⁶ C 12.011	⁷ N 14.0067	⁸ O 15.9994	⁹ F 18.9984	¹⁰ Ne 20.179	2s2p	
3	¹¹ Na 22.9996	¹² Mg 24.305	ELEMENTI DI TRANSIZIONE										¹³ Al 26.9815	¹⁴ Si 28.086	¹⁵ P 30.9738	¹⁶ S 32.06	¹⁷ Cl 35.453	¹⁸ Ar 39.948	3s3p	
4	¹⁹ K 39.102	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sc 44.9559	²² Ti 47.90	²³ V 50.9414	²⁴ Cr 51.996	²⁵ Mn 54.9380	²⁶ Fe 55.847	²⁷ Co 58.9332	²⁸ Ni 58.71	²⁹ Cu 63.546	³⁰ Zn 65.37	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.59	³³ As 74.9216	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.904	³⁶ Kr 83.80	4s (3d) 4p	
5	³⁷ Rb 85.4678	³⁸ Sr 87.62	³⁹ Y 88.9059	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.9064	⁴² Mo 95.94	⁴³ Tc 98.9062	⁴⁴ Ru 101.07	⁴⁵ Rh 102.9055	⁴⁶ Pd 106.4	⁴⁷ Ag 107.868	⁴⁸ Cd 112.40	⁴⁹ In 114.82	⁵⁰ Sn 118.69	⁵¹ Sb 121.75	⁵² Te 127.60	⁵³ I 126.9045	⁵⁴ Xe 131.30	5s (4d) 5p	
6	⁵⁵ Cs 132.9055	⁵⁶ Ba 137.34	⁵⁷ La 138.9055	⁷² Hf 178.49	⁷³ Ta 180.9479	⁷⁴ W 183.85	⁷⁵ Re 186.2	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 192.22	⁷⁸ Pt 195.09	⁷⁹ Au 196.9665	⁸⁰ Hg 200.59	⁸¹ Tl 204.37	⁸² Pb 207.2	⁸³ Bi 208.9806	⁸⁴ Po (210)	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn (222)	6s (4f) (5d) 6p	
7	⁸⁷ Fr (223)	⁸⁸ Ra (226)	⁸⁹ Ac (227)	¹⁰⁴ Ku (260)	¹⁰⁵ Ha (260)															7s (5f) (6d)

LEGENDA

Numero atomico

6

C

Simbolo chimico

Peso atomico

12.011

4f

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

5f

Th

Pa

U

Np

Pu

Am

Cm

Bk

Cf

Es

Fm

Md

No

Lr

58

140.12

90

232.0381

59

140.9077

91

231.0359

60

144.24

92

238.029

61

(147)

93

237.0482

62

150.4

94

(244)

63

151.96

95

(243)

64

157.25

96

(247)

65

158.9254

97

(247)

66

162.50

98

(251)

67

164.9303

(254)

68

167.26

(257)

69

168.932

(258)

70

173.04

(255)

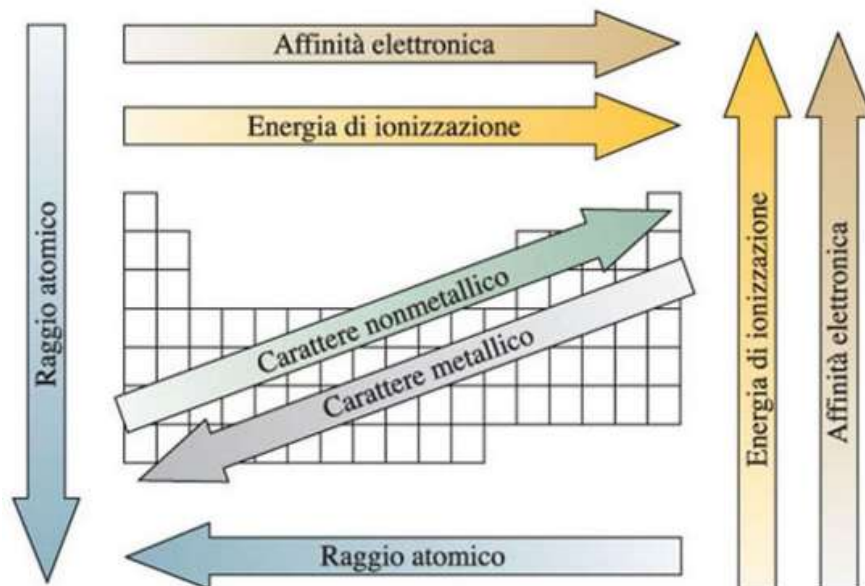
71

174.97

(256)

Le proprietà periodiche variano o da sinistra verso destra all'interno dei periodi o dall'alto verso il basso all'interno dei gruppi. Sono:

- fisiche (densità e raggio atomico)
- chimiche (energia di ionizzazione, affinità elettronica, elettronegatività)



Energia di ionizzazione

L'energia di ionizzazione (più precisamente di prima ionizzazione) è la minima quantità di energia che si deve fornire ad un atomo neutro per allontanare da esso un elettrone del livello energetico più esterno.

Nel processo si forma uno ione positivo (catione) secondo lo schema



Affinità elettronica

In chimica, l'affinità elettronica è l'energia (sotto forma di calore) che si libera quando l'atomo di un elemento in fase gassosa cattura un elettrone.

- Essa ha convenzionalmente un valore negativo quando il processo è favorito energeticamente e viene quindi rilasciata energia (processo **esotermico**), mentre il valore è positivo quando il processo è sfavorevole ed è quindi necessaria energia per attuarlo (processo **endotermico**).
- I metalli hanno una piccola affinità elettronica e quindi non accettano volentieri gli elettroni. Molti non metalli, d'altra parte, hanno grandi affinità di elettroni; rilasciano una quantità maggiore di energia dopo aver accettato gli elettroni. Ciò significa che i non metalli sono molto più disposti ad accettare gli elettroni rispetto ai metalli. Questo corrisponde alle loro posizioni sulla tavola periodica.
- L'affinità elettronica non è limitata agli elementi, ma si applica anche alle molecole.

Elettronegatività

L'elettronegatività è la tendenza di un atomo che interagisce con un altro ad attrarre a sé gli elettroni di legame (di valenza)

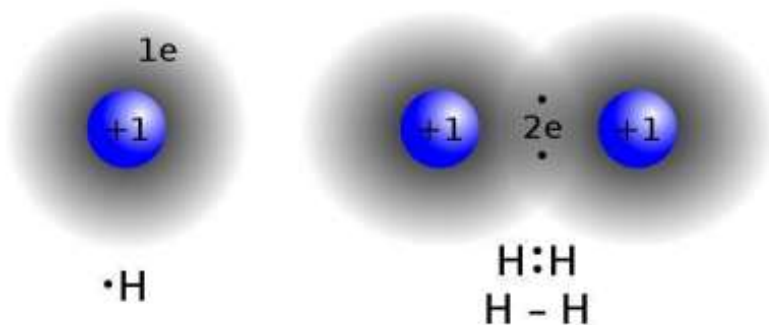
- Permette anche di capire il tipo di legame chimico (covalente o ionico) che si forma tra gli atomi.

Punti chiave

1. Gli elementi nei Gruppi 6A e 7A (alogeni) presentano alte energie di ionizzazione ed alte affinità elettroniche negative (esotermici). Questi elementi perdono elettroni con difficoltà, ma li attraggono fortemente. Formano con facilità ioni negativi.
2. Gli elementi nei Gruppi 1A e 2A hanno energie di ionizzazione basse ed affinità elettroniche o lievemente negative o positive (endotermici). Formano pertanto ioni positivi.
3. I gas nobili hanno energie di ionizzazione molto alte ed affinità elettroniche alte e positive. Questi elementi non tendono ad acquistare né a perdere elettroni.

Conseguenze per la formazione di legami chimici

Gli atomi cercano sempre di completare il loro guscio esterno cedendo, acquistando o mettendo in comune gli elettroni così da **essere più stabili**.



Esempio di condivisione di elettroni in una molecola di idrogeno H_2 , con una configurazione tipo elio He

Le caratteristiche chimiche indicano che **gli atomi tendono**, formando legami con altri, **ad assumere la configurazione elettronica del gas nobile che li precede o che li segue** (poiché, come sappiamo, è una configurazione molto stabile): il comportamento chimico dipende perciò dal numero di **elettroni esterni**.

Così ogni atomo avrà la tendenza a legarsi con altri atomi secondo rapporti precisi (stechiometrici), che sono definiti come **valenza dell'atomo**.

Elettroni di valenza e interni

- **Elettroni Interni** - Gli elettroni negli strati pieni. Essi non possono intervenire nelle reazioni chimiche. Includono tutti gli elettroni dal gas nobile precedente e tutte le serie di transizione complete.
- **Elettroni Esterni** – Tutti gli elettroni nei livelli energetici più alti. Tutti gli elettroni in orbitali con lo stesso valore di n .
- **Elettroni di Valenza** - Gli elettroni fuori lo strato elettronico completo. Nei gruppi principali, gli elettroni esterni coincidono con gli elettroni di valenza. Negli elementi di transizione, sono coinvolti in legami anche alcuni elettroni d interni che sono perciò conteggiati come elettroni di valenza. Questi elettroni sono coinvolti in reazioni chimiche.

Natura dei legami chimici

La mutua interazione degli orbitali elettronici degli elementi **in fase condensata** (liquida e solida) **implica un riarrangiamento degli orbitali in modo da produrre una configurazione a minima energia** = massima stabilità (legame chimico). Attraverso i legami si formano molecole, ioni e strutture a stato solido.

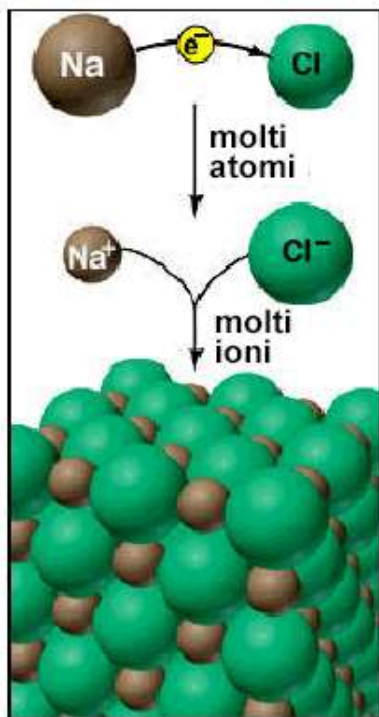
Nella formazione dei legami intervengono le energie associate alle repulsioni e attrazioni tra gli elettroni e i nuclei degli atomi, un calcolo complesso, ma in molti casi vale come semplificazione la **regola dell'ottetto** associata alla presenza di 8 elettroni nello strato esterno.

Modelli di legame chimico

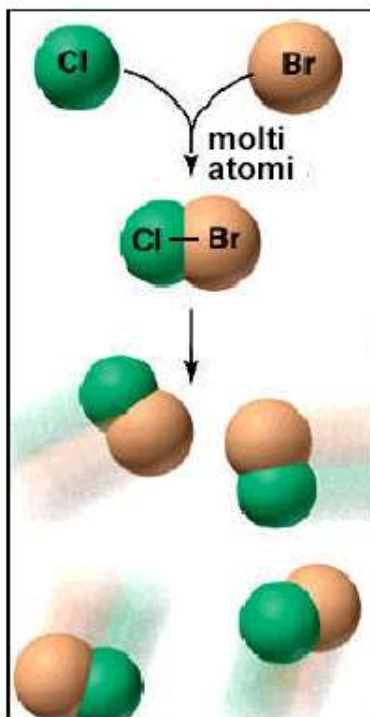
Possiamo classificare i legami chimici secondo tre modelli che dipendono dal tipo di atomi coinvolti nel legame:

Tipi di Atomi	Tipo di legame	Caratteristica del legame
Metallo e nonmetallo	Ionico	Trasferimento elettronico
Nonmetallo e nonmetallo	Covalente	Elettroni condivisi
Metallo e metallo	Metallico	Elettroni delocalizzati

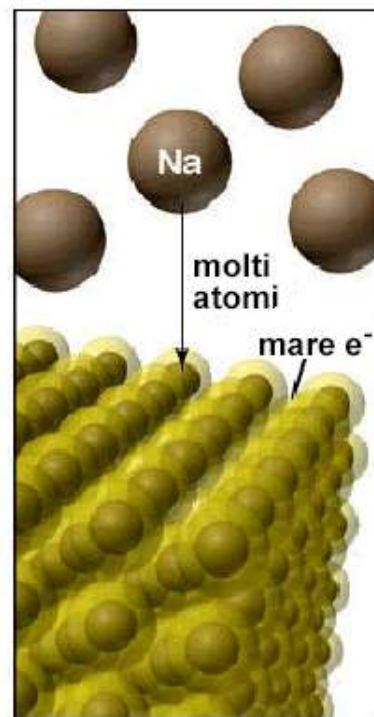
1. **Trasferimento di elettroni e legame ionico:** si verifica tra atomi con una grossa differenza nella tendenza ad acquistare o perdere elettroni. I metalli cedono elettroni a non metalli, ioni di carica opposta si attraggono per formare un esteso reticolo.
2. **Condivisione di elettroni e legame covalente:** si verifica tra atomi con una piccola differenza nella tendenza ad acquistare o perdere elettroni – normalmente tra due non metalli. Ciascun atomo trattiene i suoi elettroni di valenza e ne attrae un altro.
3. **Delocalizzazione di elettroni e legame metallico.** Gli elettroni esterni sono schermati da quelli interni. Tutti gli atomi condividono i loro elettroni in un mare che fluttua attorno agli ioni metallici (nucleo + elettroni interni). Gli elettroni nel legame metallico sono delocalizzati.



A Legame ionico



B Legame covalente



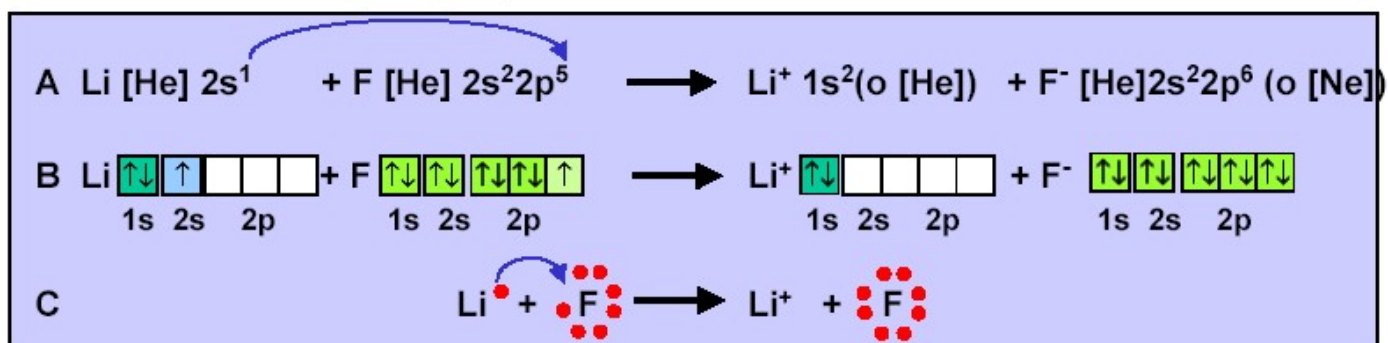
C Legame metallico

Legame ionico (elettrovalente)

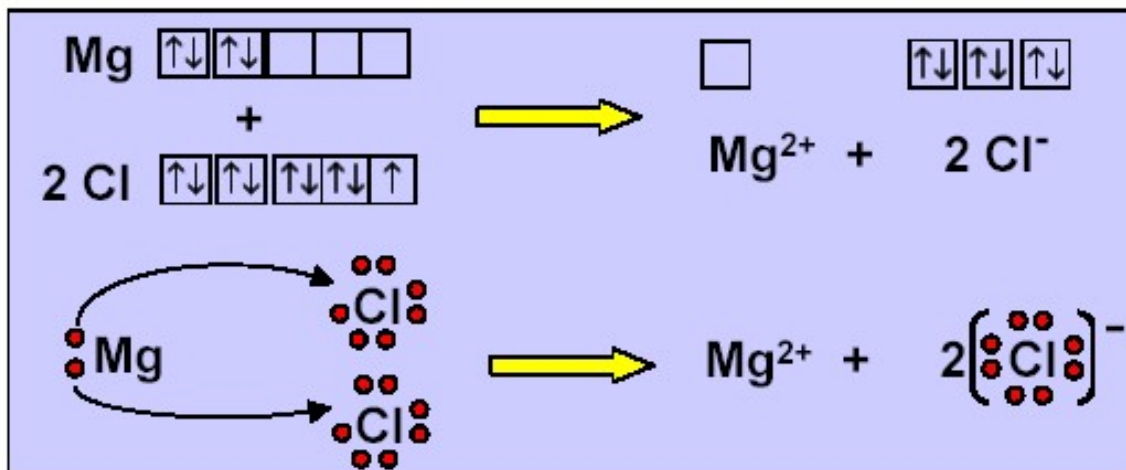
Un legame ionico è formato dal trasferimento di uno o più elettroni da un atomo ad un altro; avviene pertanto attraverso la formazione di ioni che restano uniti per effetto di interazioni di tipo elettrostatico.

La *formula stechiometrica* di un composto ionico riflette il rapporto tra ioni positivi e negativi che produce un aggregato neutro (elettroneutrale).

Formazione di Li^+ e F^- per Trasferimento Elettronico $\longrightarrow \text{LiF}$



Formazione di MgCl_2



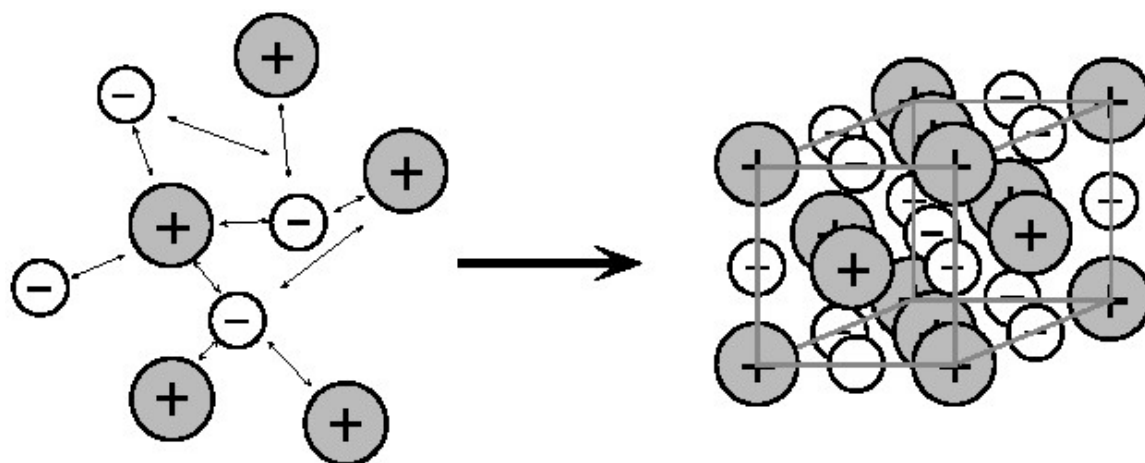
Regola dell'Ottetto : Quando gli atomi si legano, perdono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere uno strato esterno di 8 elettroni. Funziona per elementi del 2° periodo e per una gran parte degli altri in composti semplici.

Gli atomi tendono a perdere o acquistare elettroni per assumere la configurazione del gas nobile più vicino.

Cristalli ionici

Tutti i composti che consideriamo ionici sono sempre **solidi** e hanno una struttura ben definita, il **RETICOLO CRISTALLINO**, tale che **ogni catione è circondato da un certo numero di ioni - e viceversa**.

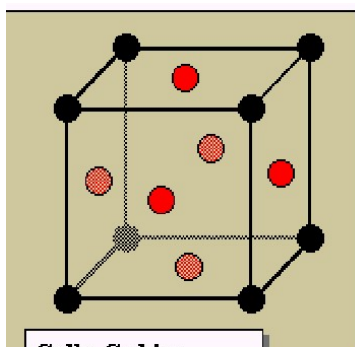
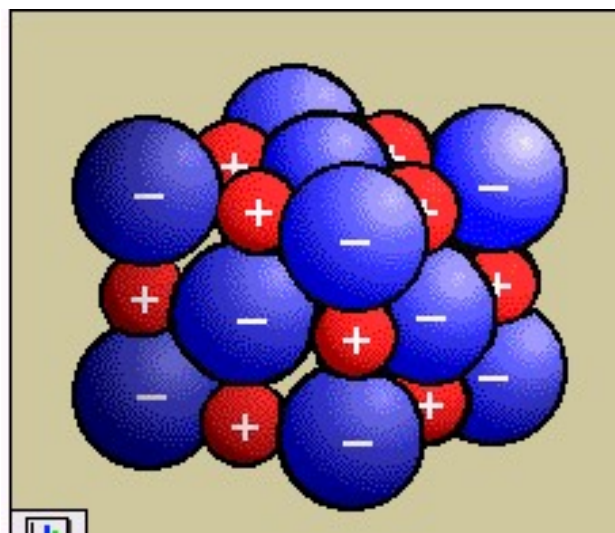
Le forze elettrostatiche sono attive in tutte le direzioni; **l'attrazione tra cariche opposte conduce alla formazione di strutture regolari ordinate**.



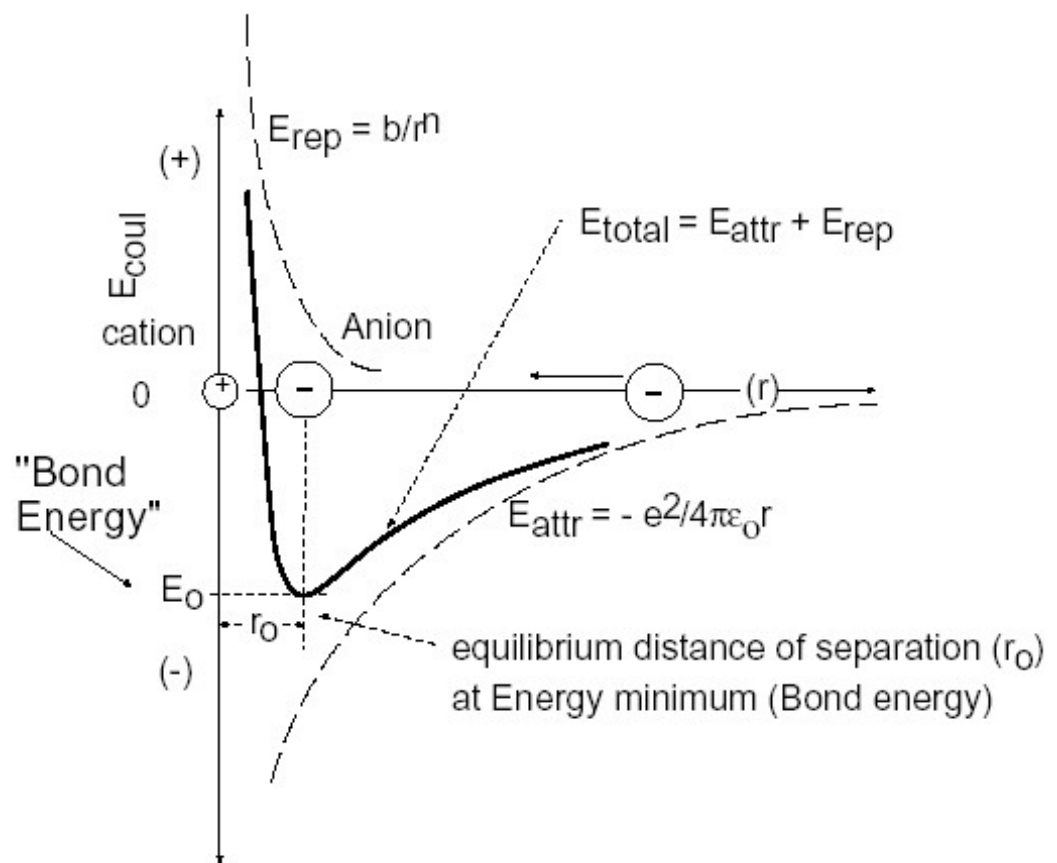
Ionic interactions are omni-directional and non-saturated

The resulting low energy configuration:
An ordered 3-dimensional network, a "crystalline" solid.

Nella figura a lato è rappresentata la struttura del cloruro di sodio, tipica anche di molti altri cristalli ionici (KCl, CaS, CaO, BaTe, MgO, LiF, LiCl, LiBr, AgBr, ecc...). Ogni anione (Cl^-) è circondato da sei cationi (Na^+), e viceversa. La struttura cristallina consiste di due **reticoli cubici a facce centrate** compenetrati l'uno nell'altro, o, in alternativa, può essere vista come un semplice reticolo cubico in cui ai siti reticolari si alternano gli ioni positivi con quelli negativi.



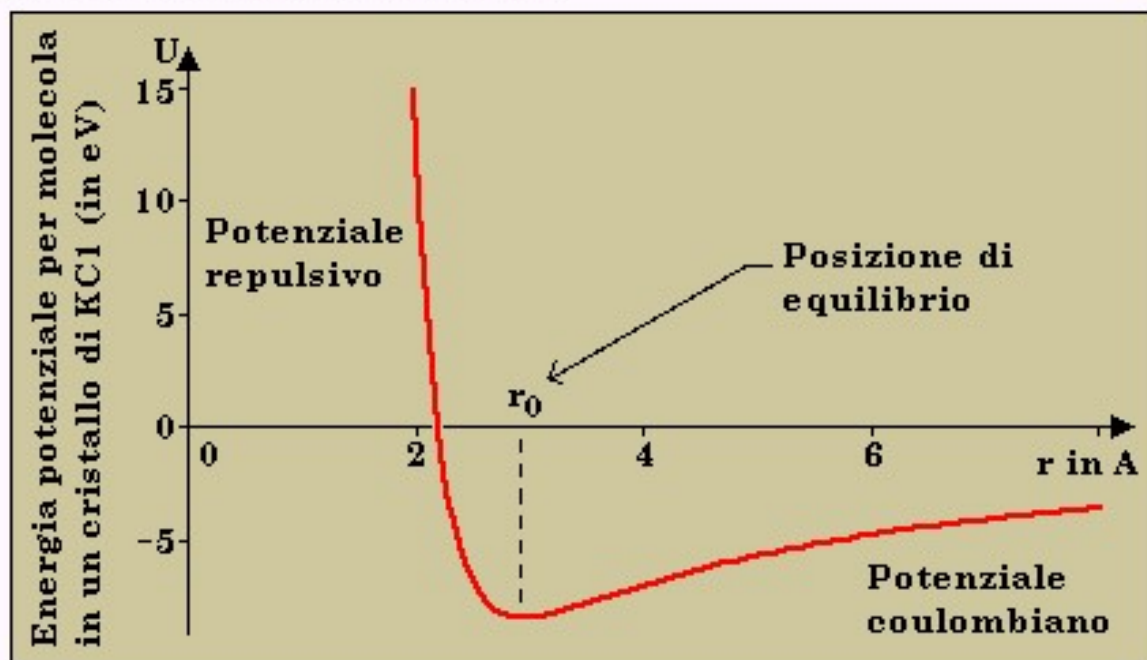
Cella Cubica
a facce centrate



Energetics of ionic bonding.
corresponds to the energy minimum for the NaCl molecules:

$$E_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{b}{r_0^{12}}$$

Gli ioni positivi e negativi interagiscono tra loro tramite **forze coulombiane** attrattive o repulsive. Ad esse fa equilibrio, quando si riduce la distanza fra due ioni prossimi, la **forza repulsiva** comune a tutte le interazioni tra gli atomi, che cresce rapidamente al diminuire della distanza. Si rammenta che il legame tra il potenziale e la forza è del tipo $F = -dU / dr$



Proprietà fisiche dei composti ionici

1. I composti ionici sono:
 - a. Duri (non si incidono facilmente)
 - b. Rigidi (non si flettono)
 - c. Fragili (si rompono senza deformarsi)
2. Conducono l'elettricità in soluzioni acquose ma in stato solido sono generalmente buoni isolanti (a bassa temperatura).
3. Presentano elevate temperature di fusione. Si deve superare l'energia reticolare per formare le coppie ioniche (→ processo altamente endotermico). I composti ionici normalmente esistono in stato solido con cariche alternate positive e negative.

Il legame covalente

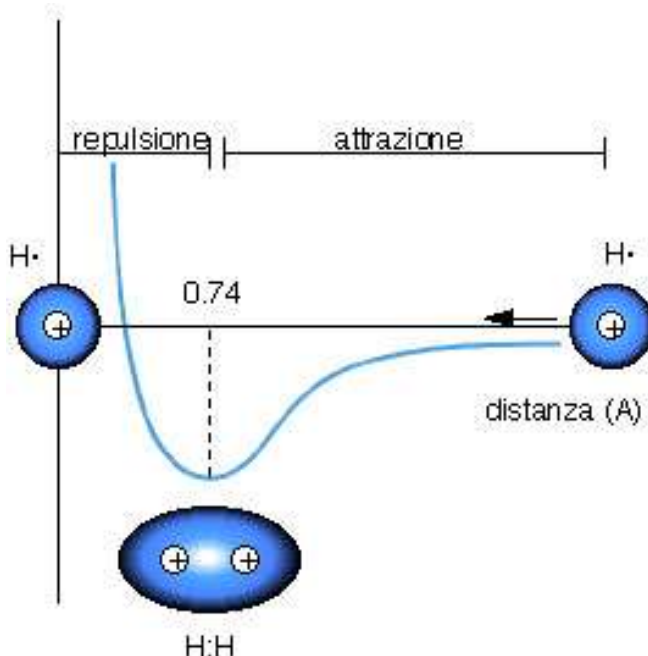
Oltre che attraverso la formazione di composti ionici, gli atomi possono unirsi mediante la formazione di legami di natura diversa, legami covalenti. E' da questo tipo di legami che si formano le **molecole, aggregati atomici stabili, capaci di esistere come unità indipendenti in tutti gli stati di aggregazione della materia:** solido, liquido e gassoso.

Quando due **atomi uguali o con potenziale di ionizzazione e affinità elettronica simili** si incontrano, non vi può essere un trasferimento completo di elettroni, come avviene nella formazione del legame ionico. In questo caso i due atomi possono raggiungere la configurazione elettronica stabile del gas nobile (**configurazione otteziale**) mettendo in **compartecipazione i propri elettroni spaiati**, formando così un **legame covalente**. Il legame covalente è infatti sempre costituito da una coppia di elettroni condivisa fra due atomi.

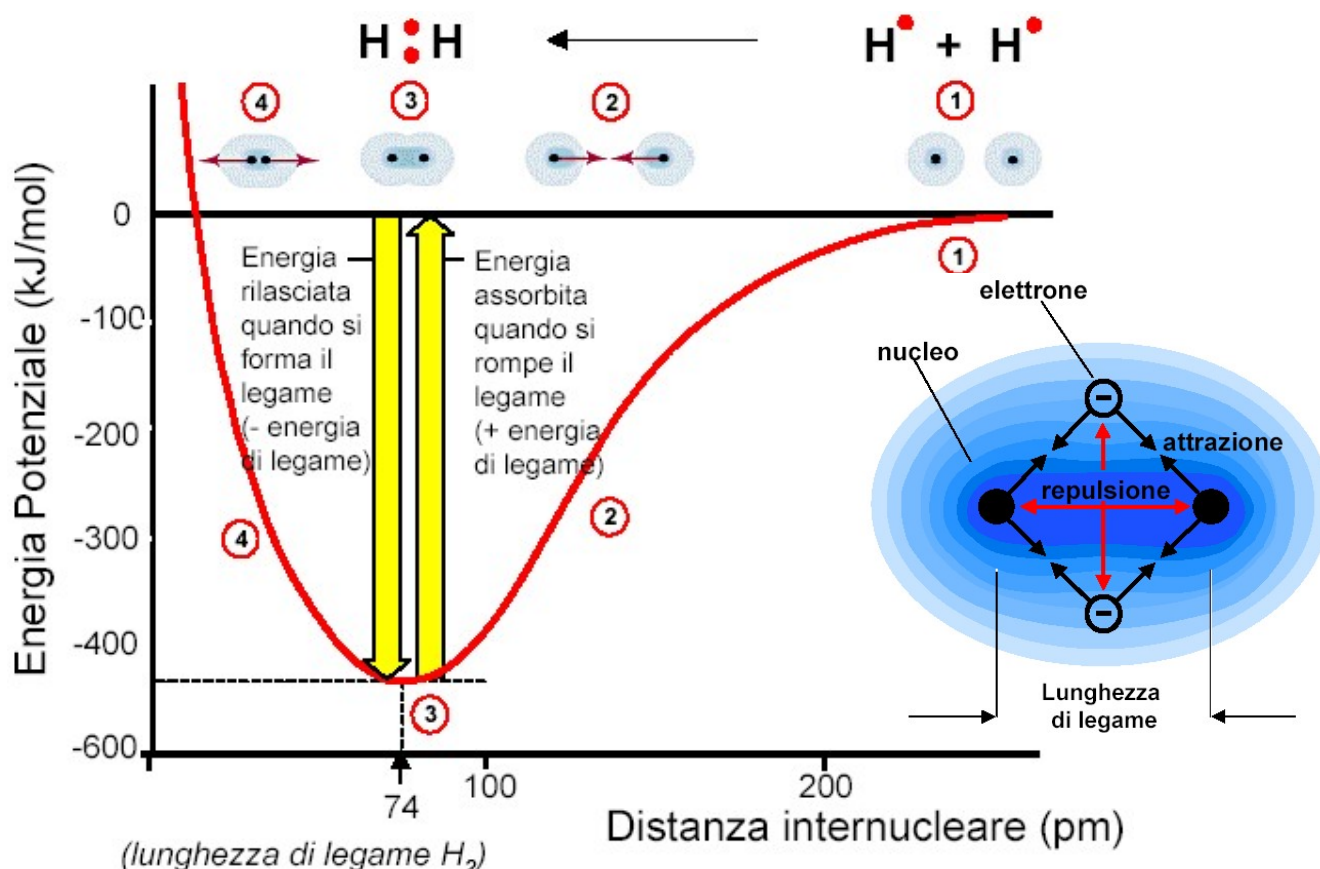
Il legame covalente è **prerogativa prevalente dei non metalli, i quali tendono a formare legami di questo tipo con l'H** (l'idrogeno pur appartenendo al I gruppo non può essere considerato un metallo), con altri non metalli, e con se stessi.

Legame covalente nella molecola di idrogeno H_2

L'atomo di idrogeno ha configurazione elettronica $1s$: è cioè costituito da un protone e un elettrone. Quando due atomi di idrogeno si avvicinano l'uno all'altro, **le forze di attrazione che il nucleo di un atomo esercita sulla nuvola elettronica dell'altro vanno via via aumentando man mano che diminuisce la distanza fra di loro** (vedi il grafico a lato dell'Energia potenziale, E_p , in funzione della distanza fra i nuclei). Giunti ad una **distanza di 0.74 Å**, l'attrazione è massima, mentre la repulsione fra i due nuclei è ancora relativamente bassa.



In queste condizioni, **le nuvole elettroniche dei due atomi si fondono in modo che i due orbitali atomici danno origine ad un nuovo orbitale**, orbitale di valenza, **che ospita entrambi gli elettroni e occupa una regione dello spazio che comprende i due nuclei**. Al di sotto di questa distanza, la repulsione internucleare prenderebbe a crescere rapidamente, per cui i due nuclei tendono a rimanere alla distanza di minima energia potenziale.

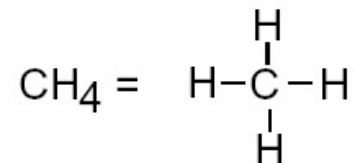
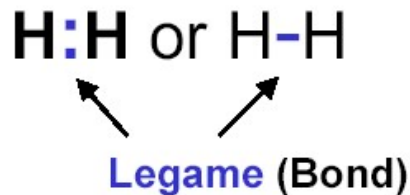


Legame e coppie elettroniche

Nel legame covalente, ciascun atomo raggiunge il riempimento del livello energetico condividendo gli elettroni. Pertanto si devono "contare" le coppie elettroniche condivise come se appartenessero totalmente agli atomi.

La coppia elettronica condivisa è rappresentata da una coppia di punti o da una linea che stanno ad indicare il legame.

Notazione di Lewis



Orbitali molecolari leganti e antileganti σ

Nella configurazione di energia minima i due orbitali atomici si combinano dando luogo a due orbitali molecolari descritti da due nuove funzioni d'onda ottenute rispettivamente sommando (orbitale **legante**) o sottraendo (orbitale **antilegante**) le funzioni relative agli orbitali atomici.

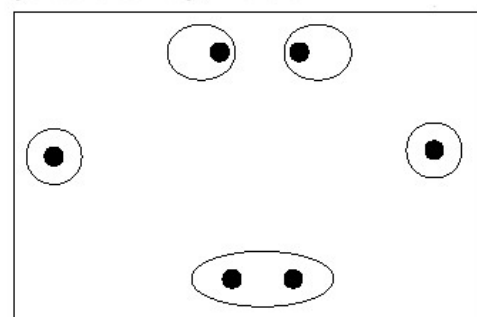
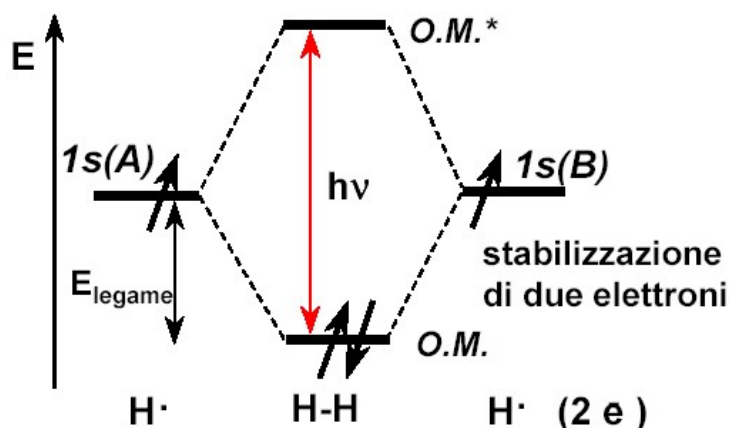
Il legame nella molecola H_2 è detto LEGAME COVALENTE di tipo σ , cioè diretto lungo la linea che congiunge i due nuclei. Fra due nuclei legati chimicamente in modo covalente **c'è sempre uno e un solo legame σ** , che, come vedremo, può essere o meno accompagnato da legami ulteriori (detti di tipo π).

$$\psi(\text{VB}) = \psi(1s)\text{A} + \psi(1s)\text{B}$$

(combinazione legante)

$$\psi^*(\text{VB}) = \psi(1s)\text{A} - \psi(1s)\text{B}$$

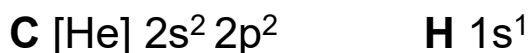
(combinazione antilegante)



Legame covalente in molecole poliatomiche

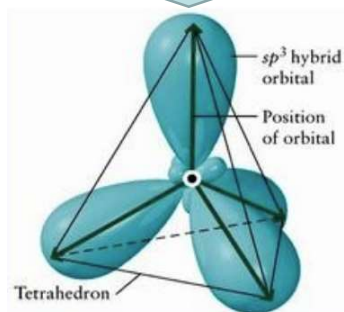
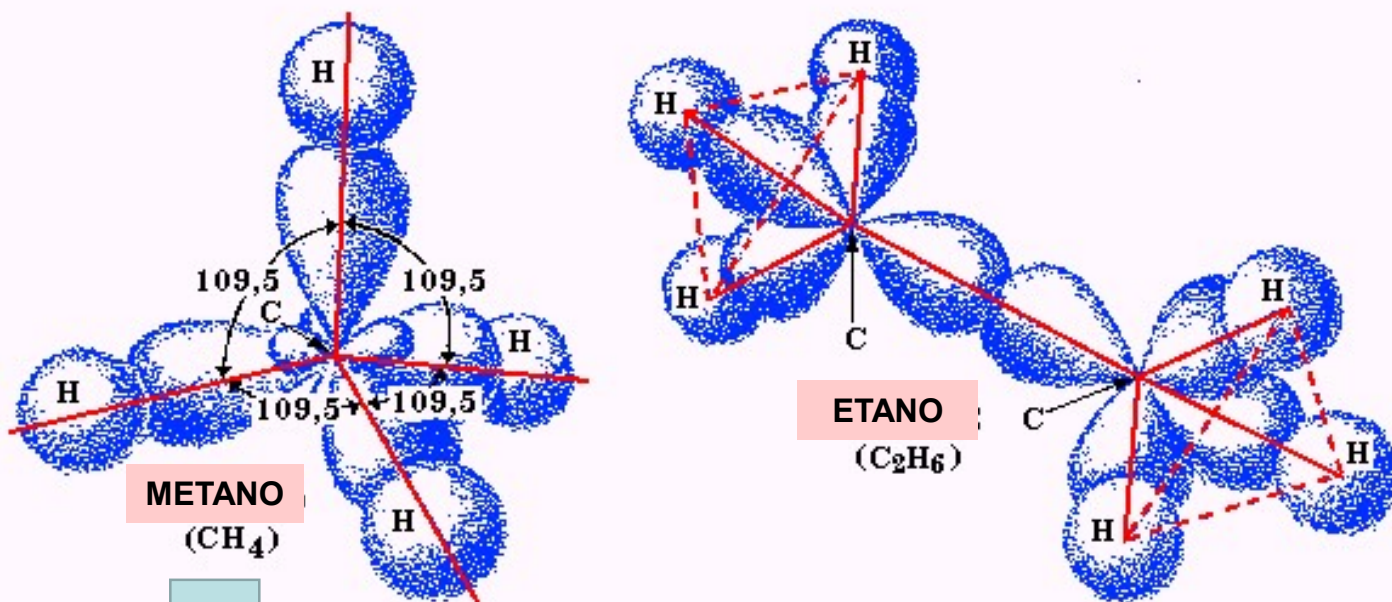
Nelle molecole poliatomiche nasce un'estesa alterazione della disposizione spaziale degli orbitali molecolari che spesso fa perdere la geometria originale. Si parla così di **ibridizzazione** degli orbitali atomici, è come se gli orbitali si "rimescolassero" a formare orbitali ibridi, tutti equivalenti e isoenergetici.

Esempio del metano CH_4



L'unica realtà fisica è la densità elettronica totale, e questa non deve essere necessariamente descritta dagli orbitali 2s e 2p: **si ottiene la stessa densità elettronica totale considerando 4 orbitali identici, ottenuti dalla combinazione matematica della funzione d'onda 2s e delle tre 2p, detti orbitali ibridi sp^3 .**

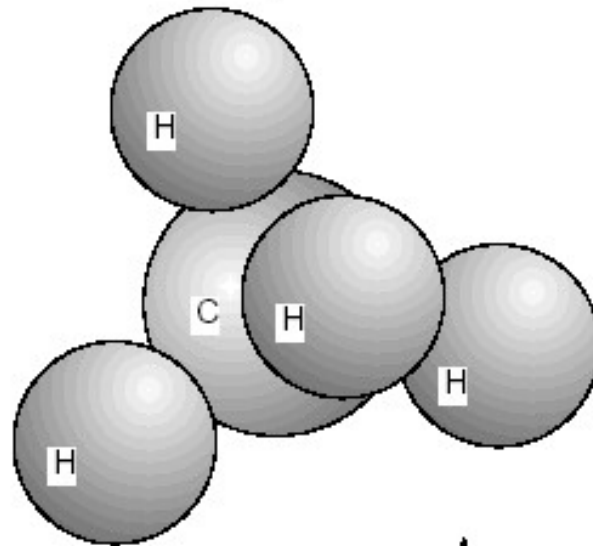
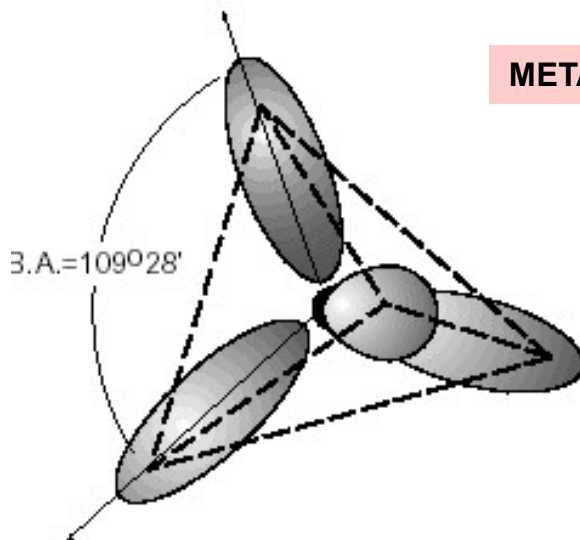
. Il numero di legami possibili per ogni elemento chimico è uguale alla valenza chimica dell'elemento. Il carbonio è tetravalente e può formare 4 legami; in molti casi essi sono orientati secondo i 4 vertici di un tetraedro (CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 ecc.). I legami fra carbonio e idrogeno sono importanti nella chimica organica.



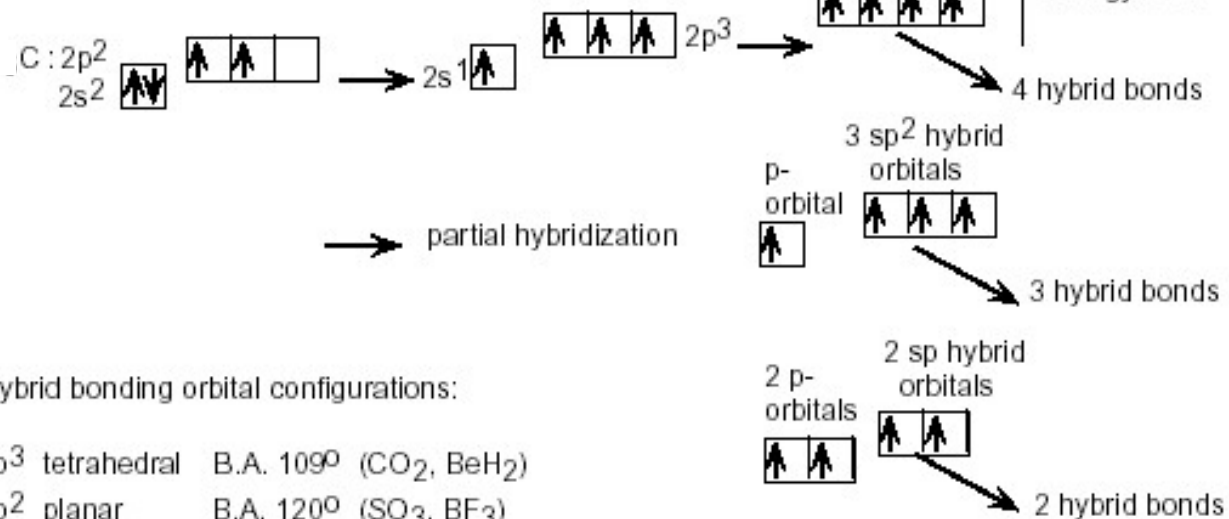
Quattro orbitali sp^3 , identici, composti da due lobi, ma con un lobo molto più grande dell'altro, orientati verso i vertici di un tetraedro.

Ibridizzazioni di orbitali atomici

METANO formed by 4 molecular orbitals (σ -bonds) based on overlap of sp^3 and s atomic orbitals

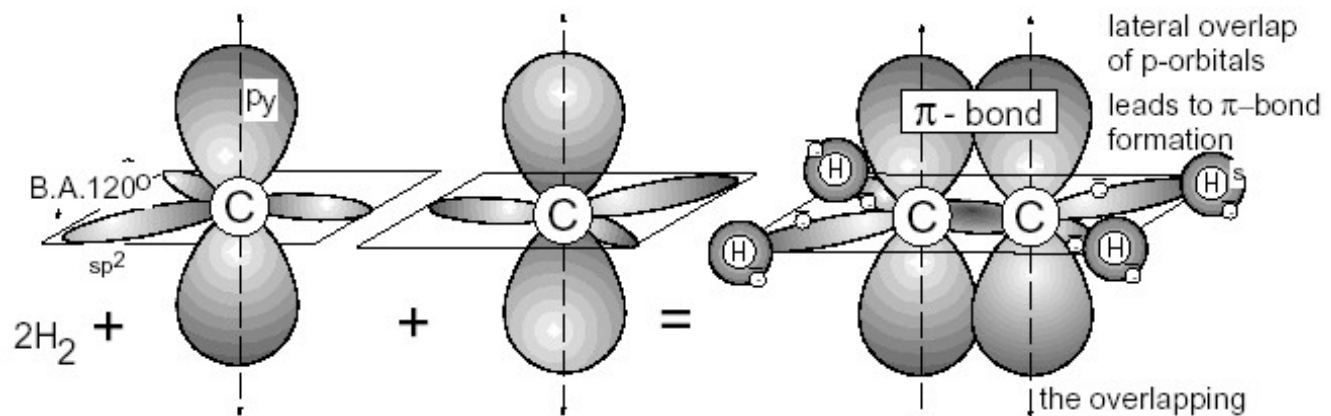


Octet formation in the carbon valence shell can be achieved by sp^3 hybridization which leads to 4 equivalent bonding orbitals spaced tetrahedrally at 109°28'



Hybrid bonding orbital configurations:

sp^3 tetrahedral B.A. 109° (CO_2 , BeH_2)
 sp^2 planar B.A. 120° (SO_3 , BF_3)
 sp linear B.A. 180° (BeH_2 , CO_2)



ETILENE has a double bond, the C atoms are bonded to each other with a σ -bond (sp^2 - sp^2 overlap) and with a π -bond (lateral p-orbital overlap)

Proprietà fisiche dei composti covalenti

• Molecole

Due tipi di forze:

- 1) Forti forze di legame covalente tengono assieme gli atomi in una molecola.
- 2) Deboli forze intermolecolari trattengono le molecole vicine in un campione macroscopico.

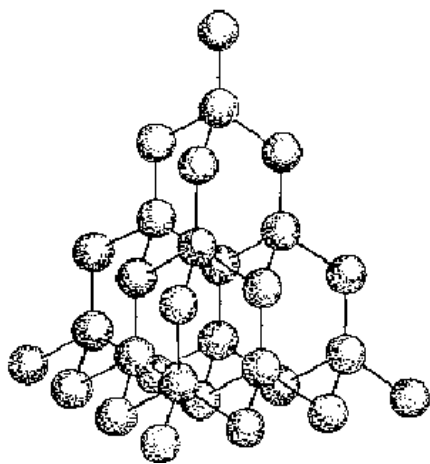
Quando un composto covalente fonde o bolle, le deboli forze intermolecolari sono facilmente sopravanzate dall'energia termica

→ le sostanze covalenti sono facili da fondere e bollire.

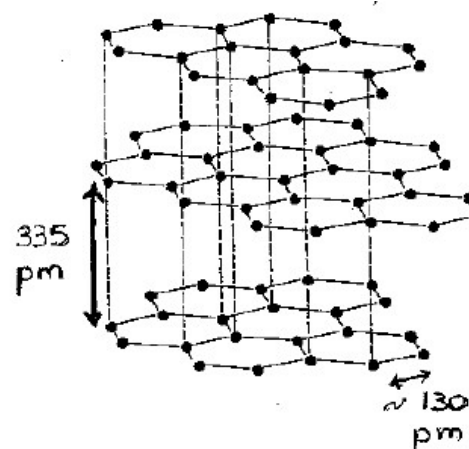
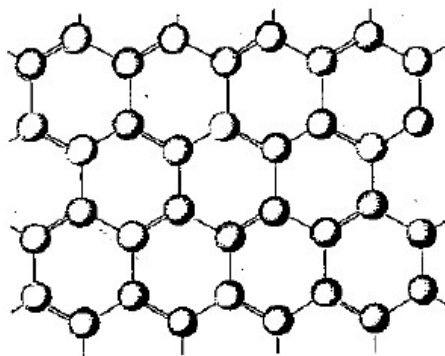
• Reticoli

Alcuni composti consistono di reticoli macroscopici di atomi tenuti assieme da legami covalenti.

- diamante (reticolo di legami C-C), m.p. = 3550 °C.
- quarzo (reticolo di legami Si-O), m.p. = 1550 °C.



Struttura del diamante

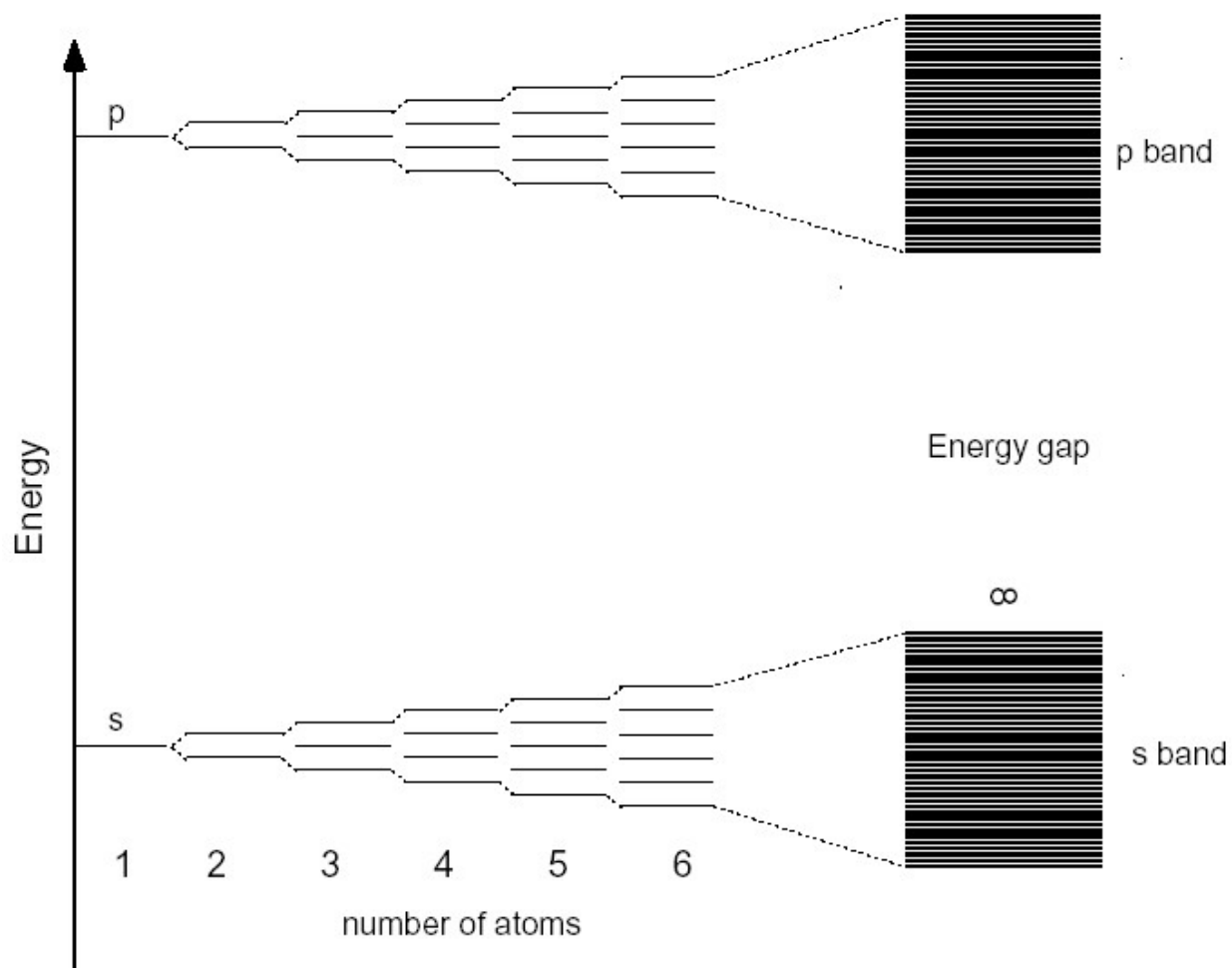


Struttura della grafite: a sinistra, dettaglio della struttura di un piano covalente. A destra, piani sovrapposti tenuti insieme da forze di London.

Le caratteristiche del **diamante** (durezza, insolubilità, alto punto di fusione, non conduttore) derivano dalla struttura reticolare con le ibridizzazioni sp^3 . La **grafite** invece, formata da piani sovrapposti contenenti orbitali sp^2 , ha caratteristiche di **anisotropia** (ovvero proprietà diverse nelle diverse direzioni). I piani infatti si sfaldano facilmente.

Legame metallico

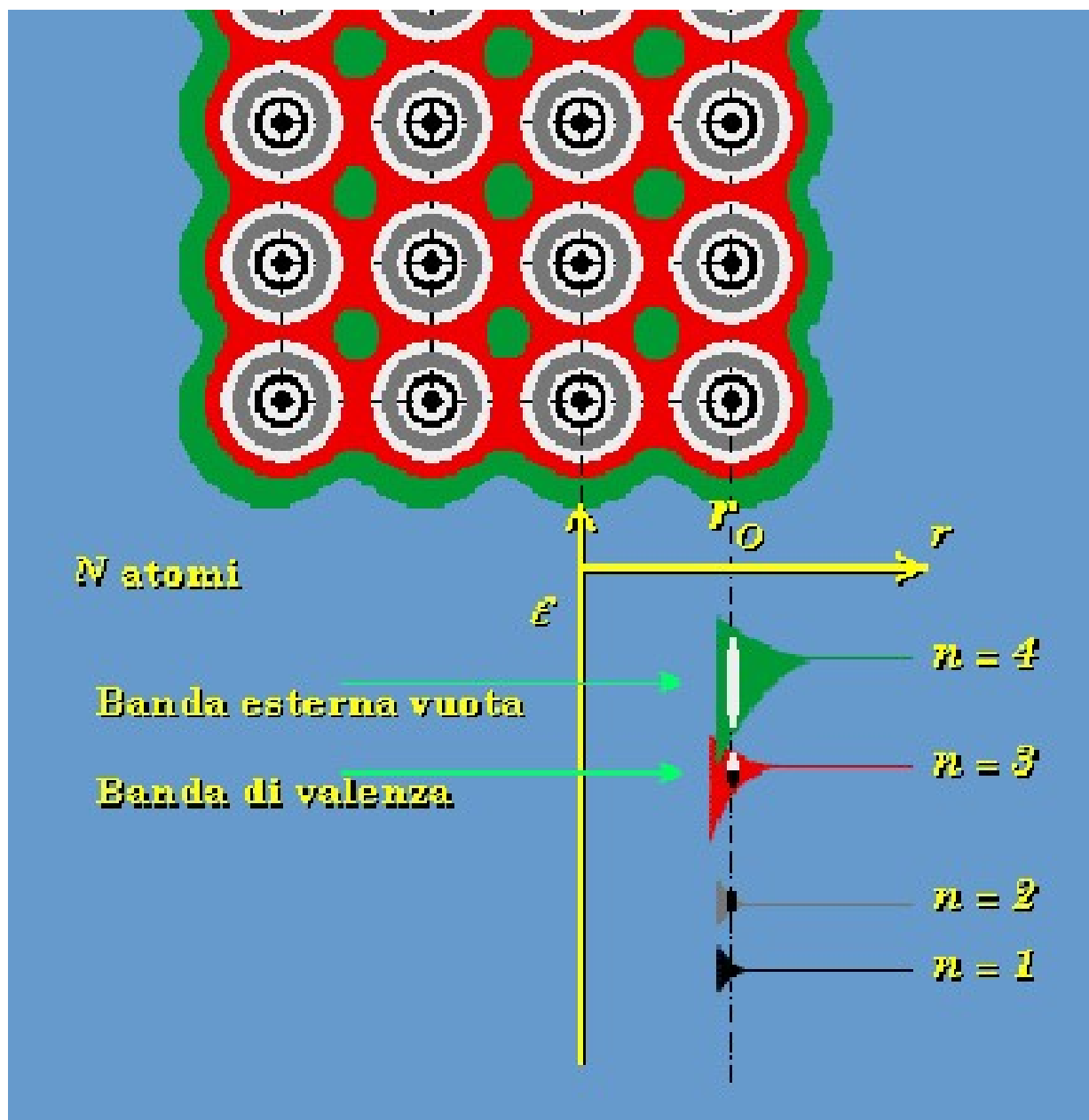
Per spiegare la struttura e le proprietà dei metalli nel loro stato elementare (grande conducibilità elettrica, malleabilità= capacità di essere ridotti in lamine, duttilità) occorre un modello diverso da quelli visti (tipicamente non potrebbe nemmeno essere completato l'ottetto), in cui il legame è *delocalizzato*. Tale modello è detto **modello a bande di energia**, dove gli orbitali caratteristici dell'intero cristallo sono ricavati come combinazioni lineari degli orbitali atomici dei singoli atomi.



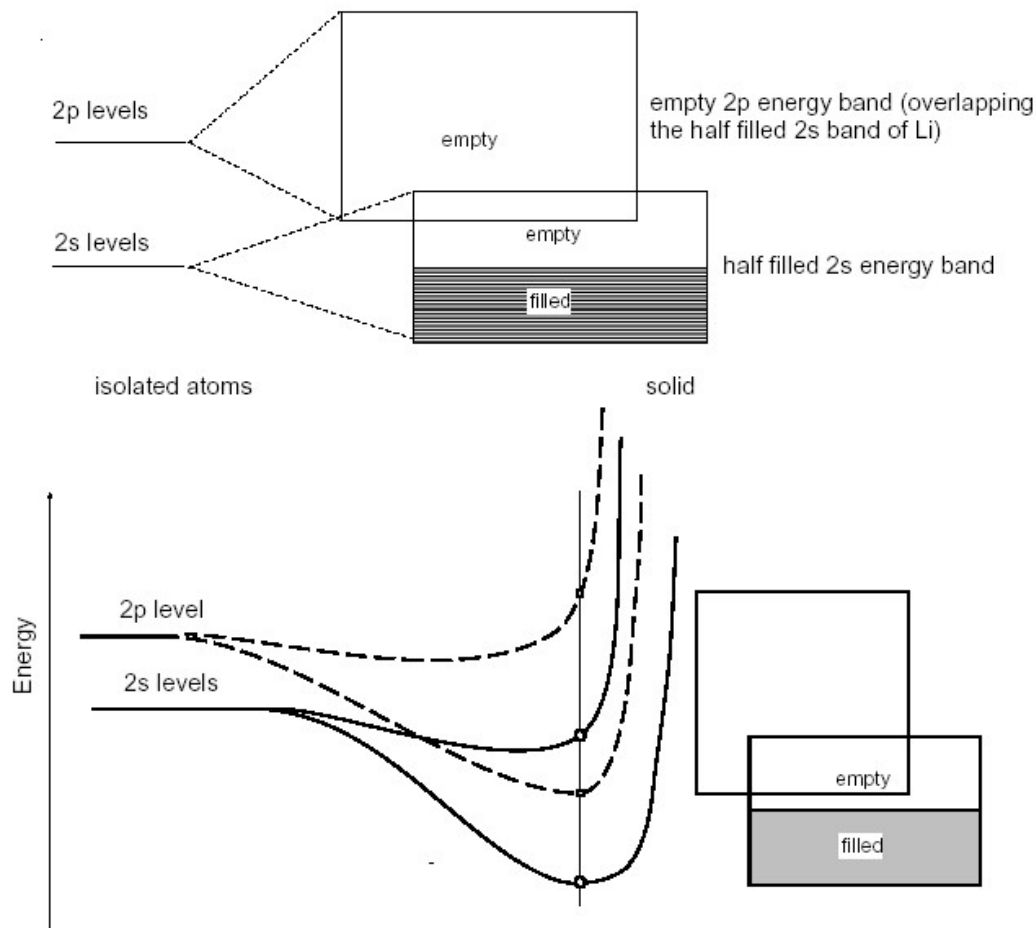
In questa rappresentazione quando la distanza interatomica è sufficientemente ridotta **le densità elettroniche degli orbitali più esterni cominciano a sovrapporsi**; gli **elettroni** che vi appartenevano perdono memoria dei singoli atomi di origine e **appartengono a tutto il solido**. La densità elettronica, quindi l'autofunzione dei singoli elettroni, si estende su tutto il solido. I corrispondenti livelli energetici si separano in livelli distinti ma molto vicini tra loro e in numero uguale agli atomi del solido: si dice che i livelli si allargano in **bande di energia**.

Possiamo distinguere gli elettroni dei solidi in 2 gruppi:

1. Gli elettroni più legati ai nuclei atomici, che mantengono inalterate le proprietà che avevano negli atomi isolati e che si raggruppano in strati completi; insieme ai nuclei atomici danno luogo al “potenziale periodico” tipico del reticolo cristallino e sono detti “nocciolo ionico”.
2. Gli **elettroni di valenza** che, non più localizzati in prossimità dei nuclei, appartengono a tutto il solido. E' a questi elettroni che si devono le proprietà elettroniche fondamentali dei solidi.



Configurazione di bande energetiche per il litio (Z=3)

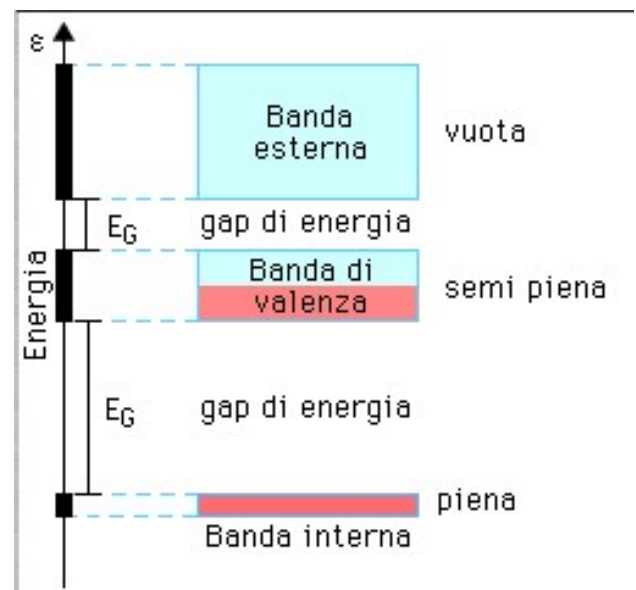


Banda di conduzione nei metalli

Con una modesta spesa energetica alcuni elettroni possono facilmente passare dal proprio livello ad uno qualsiasi di quelli superiori, liberi, e questo permette la **conduzione di corrente**. Ciò è possibile anche per un metallo, come il Be, che ha il livello 2s completamente pieno perché la banda 2s, piena, è parzialmente sovrapposta con la banda 2p, vuota, e quindi ci sono sempre livelli energetici adiacenti possibili.

Nel caso dei metalli la banda di valenza prende anche il nome di **banda di conduzione** perché gli elettroni che la occupano parzialmente sono detti elettroni di conduzione (le bande interne, complete, non possono contribuire alla conduzione).

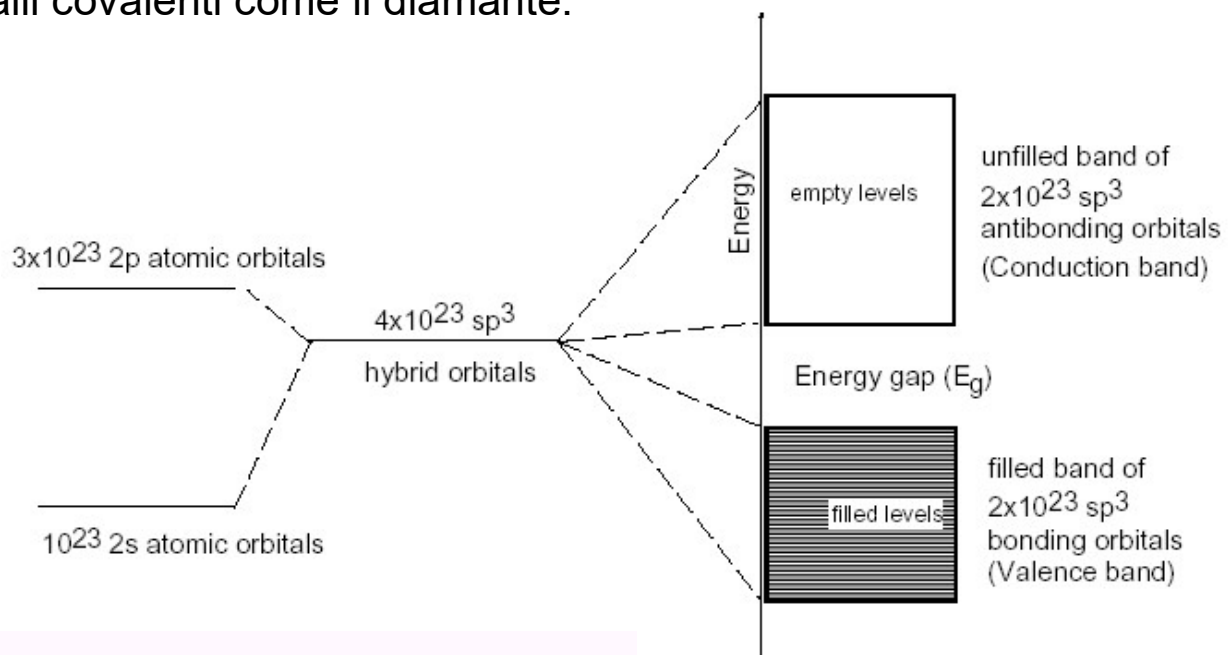
Gli intervalli tra bande sono detti **bande proibite** o gap di energia.



La larghezza, in energia, di una banda è dell'ordine degli eV; i livelli sono talmente vicini che si possono considerare "continui".

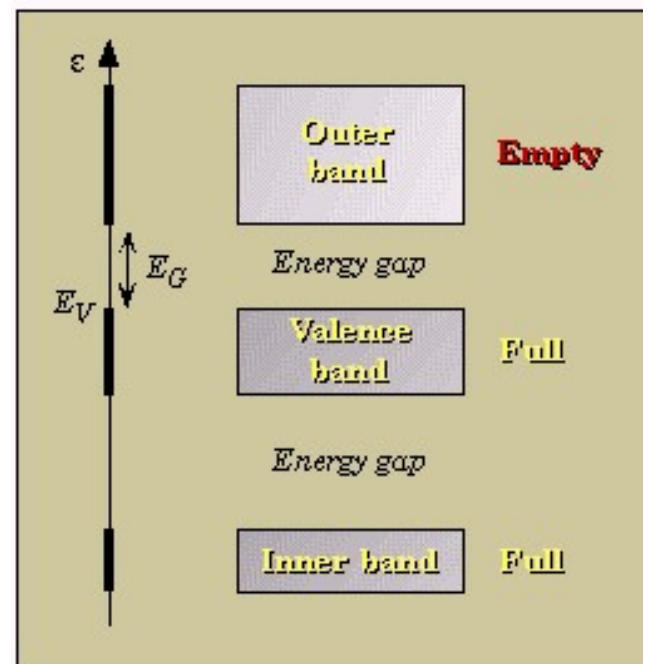
Struttura a bande degli isolanti

Lo stesso modello a bande spiega la mancanza di conducibilità nei cristalli covalenti come il diamante.



I solidi nei quali la banda di valenza e quelle più interne sono completamente occupate (quelli nei quali il numero degli stati disponibili è uguale al numero degli elettroni di valenza) si comportano come isolanti.

Quando si applica al solido un campo elettrico esterno, gli elettroni non possono venire accelerati perché in tal caso dovrebbero aumentare la loro energia di una quantità $\Delta\epsilon$ relativamente piccola, mentre tutti i livelli prossimi sono già occupati. Il principio di **esclusione di Pauli** vieta infatti a più di un elettrone di occupare lo stesso stato. I livelli disponibili nella banda esterna sono troppo distanti. Il campo esterno dunque non provoca un flusso netto di elettroni: il solido è quindi un isolante. Per la stessa ragione gli elettroni non contribuiscono neanche alla conduzione termica.



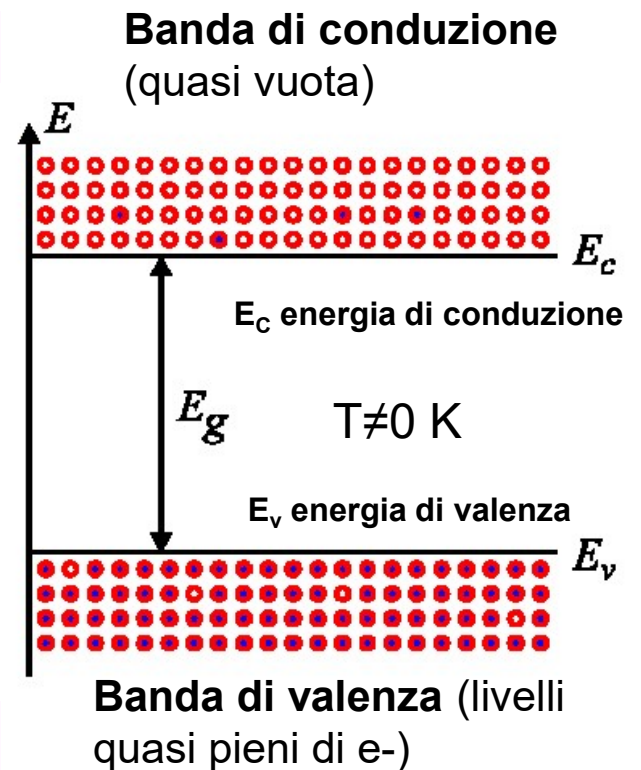
Cristallo	E_g (eV) 300 K
NaCl	7.2
Al_2O_3	5.7
Diamante	5.5
ZnO	3.2
SiC	3
Si (<i>semiconduttore</i>)	1.12

Struttura a bande dei semiconduttori

I semiconduttori hanno la stessa struttura a bande degli isolanti, con un diverso valore della banda proibita tra **banda di valenza** e banda esterna, detta **banda di conduzione**, dell'ordine dell'eV.

La divisione dei solidi non metallici in isolanti e semiconduttori non è netta: alle basse temperature l'influenza dell'agitazione termica è trascurabile e la resistività elettrica di un semiconduttore è elevatissima, come quella di un isolante; viceversa un isolante con un gap non troppo grande, alle alte temperature, è un semiconduttore.

Va poi considerato il ruolo delle **impurezze**. Oggi si impiegano come semiconduttori anche composti con gap relativamente grande.



Confronto tra strutture a bande

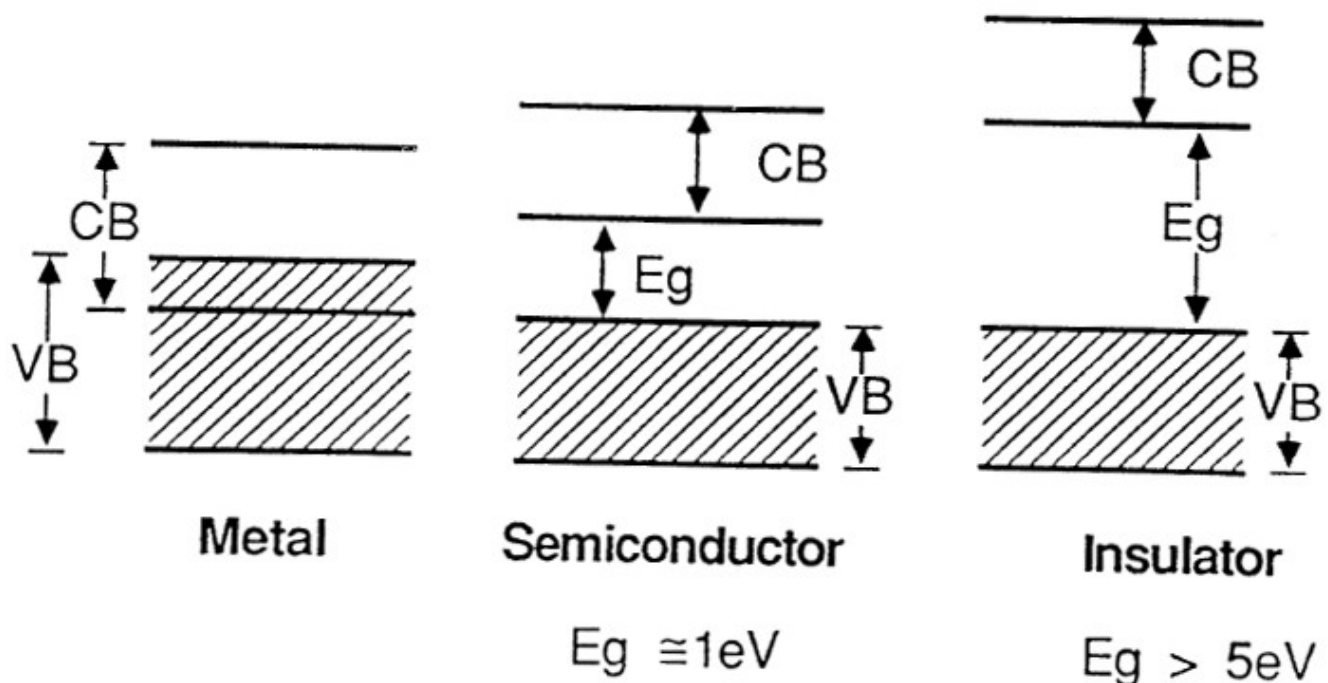
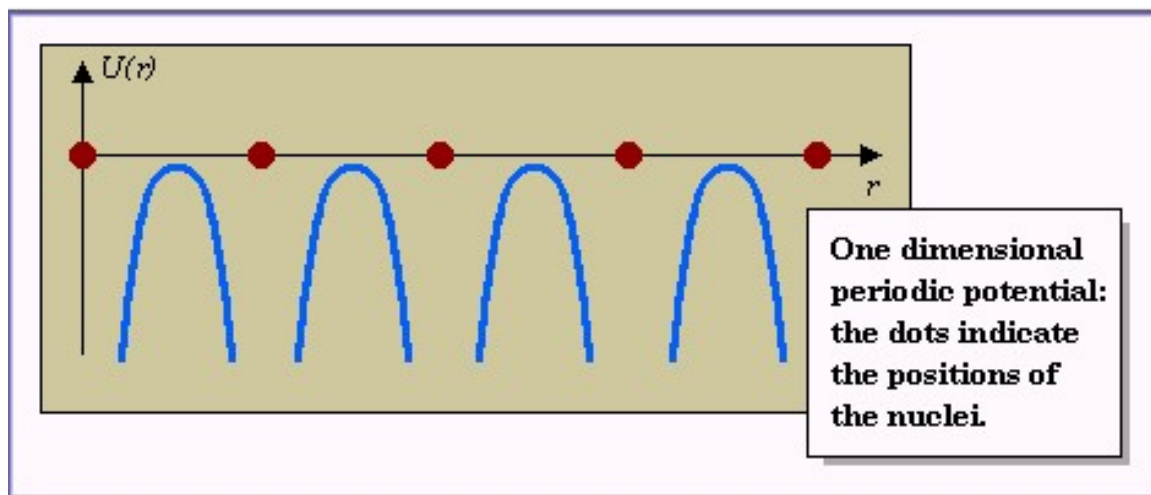


Diagramma a bande: considerazioni

- La struttura a bande descrive la gamma di energie che a un elettrone di un certo materiale è "consentito" o "proibito" possedere.
- Nel caso dei semiconduttori spesso ci si concentra sulle variazioni di energia corrispondenti alle transizioni di elettroni da una banda all'altra (es. dovuto ai processi di assorbimento ed emissione luminosa, oltre che per effetto della temperatura).
- La descrizione qualitativa delle bande di energia trova il suo fondamento nella soluzione dell'equazione di Schroedinger per gli elettroni nel potenziale periodico del solido. La soluzione, necessariamente approssimata, richiede calcoli complicati. Tuttavia alcune proprietà generali delle autofunzioni (**vettori d'onda**) e degli autovalori (**energie**) possono essere individuate in base a condizioni di simmetria



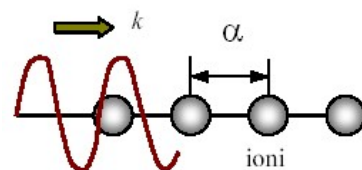
Elettroni in un potenziale periodico



In un cristallo ideale, il potenziale gode della **simmetria traslazionale** del reticolo cristallino da cui ha origine: $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ dove $\vec{R}$ è uno dei vettori di traslazione del reticolo. Si può dimostrare (F. Bloch, 1928) che le soluzioni hanno la forma di un'onda piana (come quella che descrive una **particella libera**) moltiplicata per una funzione che ha la stessa periodicità del reticolo:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})$$

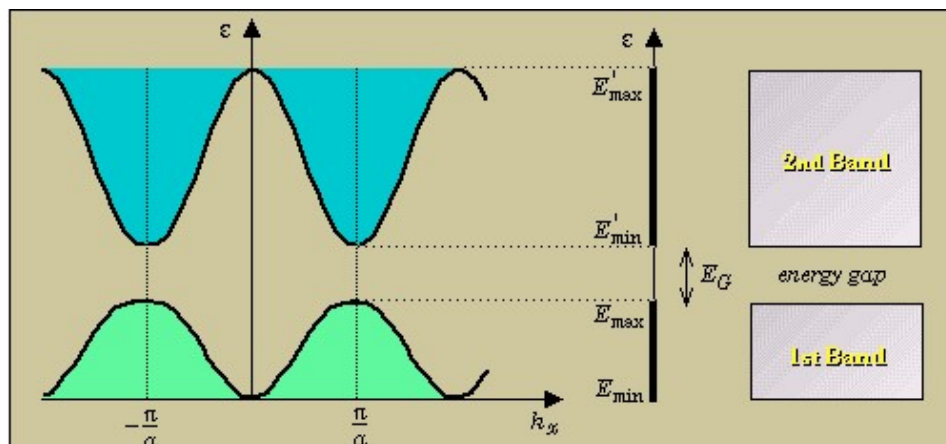
$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$$



Energie e relazioni di dispersione

- Gli autovalori dell'energia che corrispondono alle autofunzioni $\psi_k(r)$ dipendono anch'essi da k .
- La relazione $\varepsilon = \varepsilon(k)$ è detta **relazione di dispersione**

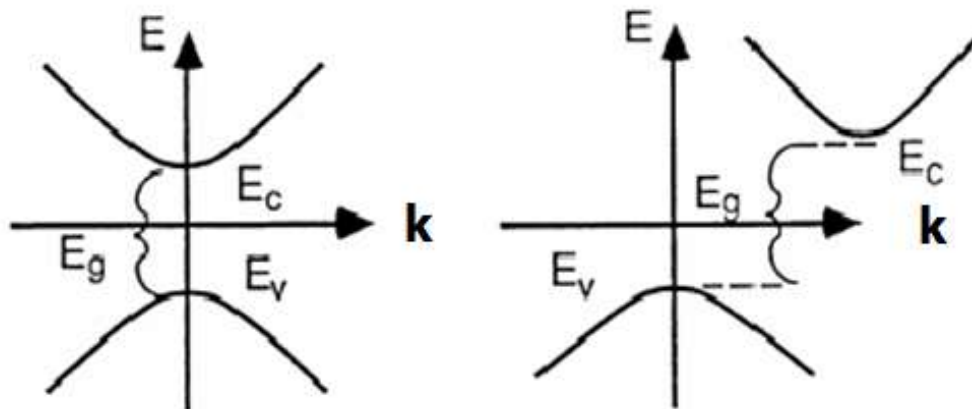
Le relazioni di dispersione derivano, in altre parole, dalle condizioni di **interferenza** dell'onda elettronica con il reticolo cristallino.



Dalla relazione di dispersione si ottengono informazioni sugli elettroni riguardanti:

- **Velocità**
- **Massa efficace** (massa che una particella all'interno di un cristallo assume in risposta ad una perturbazione esterna nel modello **semiclassico**).
- **Energia potenziale** (come E_c ed E_v)
- **Energia cinetica**

Nei semiconduttori il gap di energia tra E_c ed E_v non è situato allo stesso punto nello spazio k (o delle quantità di moto come detto più avanti)



Semiconduttore a **gap diretto** (es. GaAs)

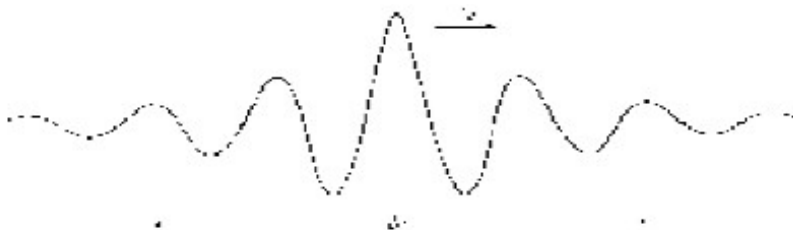
Semiconduttore a **gap indiretto** (es. Si, Ge)

Elettrone in banda energetica: velocità

- Il problema si riconduce all'esigenza di descrivere l'elettrone localizzato (con Δx piccolo e Δp tale da soddisfare il principio di indeterminazione) mediante il concetto ondulatorio. Un'onda piana ha la forma $\psi_k(x,t)=A \sin (kx-\omega t)$ e non può rappresentare una particella localizzata



- L'elettrone nel cristallo si può vedere come un "**pacchetto d'onda**". Si tratta di un insieme infinito di onde sinusoidali con diverso vettore d'onda che interferiscono costruttivamente in una piccola regione e distruttivamente nel resto dello spazio; corrispondono alle diverse autofunzioni $\psi_k(r)$.



La velocità del pacchetto d'onda elettronico sarà la velocità di gruppo:

$$\underline{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \underline{k}}$$

e ricordando che: $\varepsilon = \hbar \omega$ allora:

$$\underline{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \underline{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\underline{k}} \varepsilon$$



La velocità dell'elettrone è definita nel caso quantistico in termini energetici

Nota: ciò risulta anche nel caso classico, dove però conoscendo la traiettoria $x(t)$ la velocità è definita in termini deterministici: $v = dx/dt$

Aspetti quantitativi

- Modello semiclassico della dinamica dell'elettrone**

In **assenza di collisioni** il moto degli elettroni segue la dinamica classica per le forze esterne (i campi sono trattati in modo classico) mentre la velocità (influenzata dal potenziale elettrico del cristallo) dipende dalla relazione energia- momento ($E-k$ o $E-p$)

$$\frac{dE}{dt} = F_{ext} \cdot v$$

Assioma quantistico (Analogo alla definizione di lavoro: $L=F \cdot s$)

$$v_j(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_j}{\partial k}$$

Velocità dell'elettrone (j = indice di banda)

Da queste due relazioni, considerando una sola dimensione, si ha per ogni banda:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial k} \frac{dk}{dt} = F_{ext} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \Rightarrow \left(\frac{F_{ext}}{\hbar} - \frac{dk}{dt} \right) \cdot \frac{\partial E}{\partial k} = 0$$

Una condizione sufficiente è

$$F_{ext} = \hbar \frac{dk}{dt} = \frac{dp}{dt}$$

Equazione quasi classica


$$p = \hbar k$$

Significato della massa efficace

Partendo dalla definizione di accelerazione, cerchiamo l'equivalente della massa in termini energetici

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{d}{dt} (\hbar k) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F_{ext}$$

Dal confronto con l'espressione $F_{ext} = m^* a$ si ricava l'espressione della **massa efficace** m^*

$$m^* = \frac{1}{\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \right)}$$

La forma della banda (attraverso il valore della concavità) determina il valore della massa efficace, positiva per BC e negativa per BV