

# Programma della I parte

---

- ◆ **Cenni alla meccanica quantistica: il modello dell' atomo**
- ◆ Dall' atomo ai cristalli: statistica di Fermi-Dirac, il modello a bande di energia, popolazione delle bande, livello di Fermi nei cristalli
- ◆ classificazione dei materiali in base alla loro conducibilita' : metalli, semiconduttori, isolanti
- ◆ Semiconduttori intrinseci ed estrinseci; mobilita' , legge dell' azione di massa
- ◆ Diffusione, Legge di Einstein

# Elementi di Meccanica Quantistica

---

## In sintesi:

I postulato	Definizione di funzione d'onda
II postulato	Definizione degli operatori
III postulato	Risultati della misura = autovalori degli operatori
IV postulato	Evoluzione temporale del sistema = Equazione di Schroedinger

# Alcune applicazioni dell'equazione di Schroedinger

## Elettrone libero

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E\psi = 0$$

$$\psi(x) = A \cos kx$$

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E = 0$$

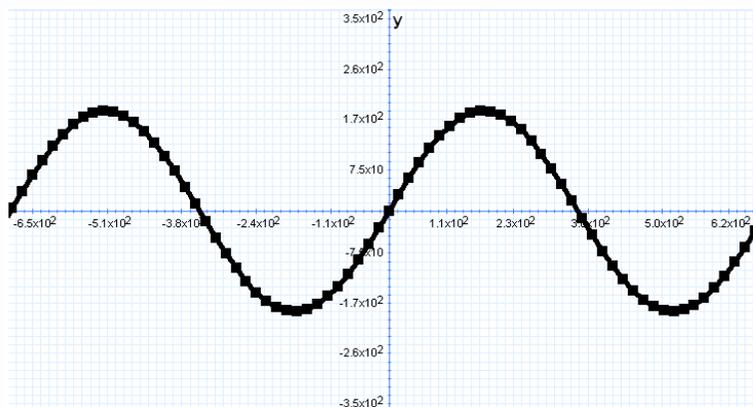
$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Analogamente:  $\psi(x) = B \sin kx$

Percio' la soluzione piu' generale e':  $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$

$$\text{con } \int |\psi(x)|^2 = 1$$

$$\text{da cui: } \psi(x) = \cos kx + i \sin kx = e^{ikx}$$



# Alcune applicazioni dell'equazione di Schroedinger

## Elettrone in una scatola (ovvero libero ma entro uno spazio finito)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E\psi = 0 \quad \text{per } 0 < x < L \quad \text{mentre}$$

$$\psi(x) = 0 \quad \text{per } x < 0 \quad \text{e } x > L$$

percio':

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

Condizione al contorno:

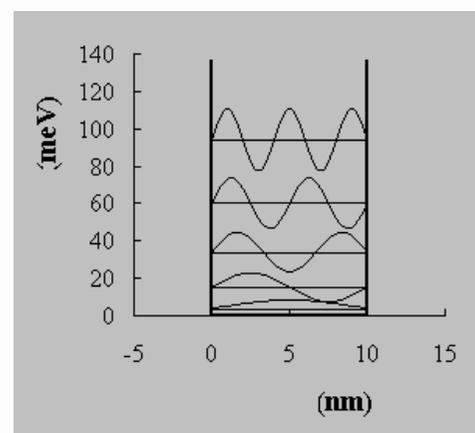
$$\psi(0) = 0 \quad \Rightarrow A = 0$$

$$\text{e } \psi(L) = B \sin kL = 0$$

$$\Rightarrow kL = n\pi$$

$$\text{percio': } \psi(x) = B \sin \frac{n\pi}{L} x$$

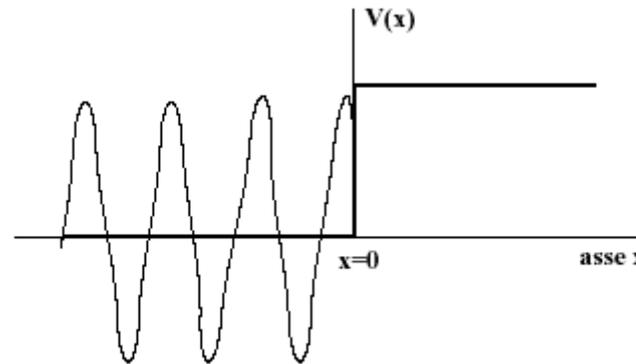
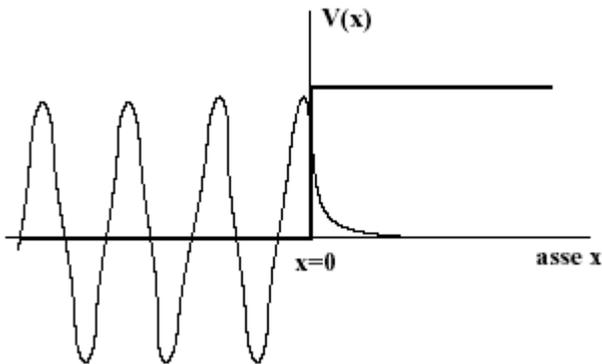
$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$



# Alcune applicazioni dell'equazione di Schroedinger

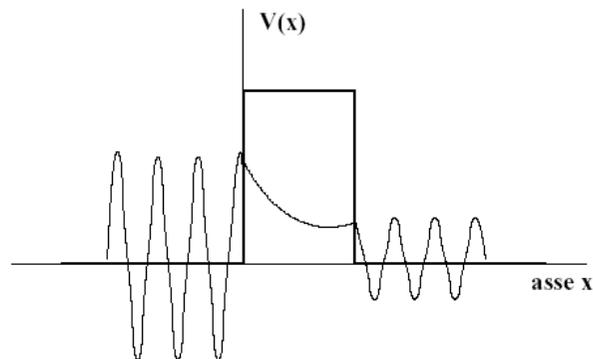
## Elettrone contro una barriera (es. 10)

<http://www.dsf.unica.it/colombo>



$$V \rightarrow \infty$$

## Elettrone attraverso una barriera (es. 11)



# Atomo di Idrogeno

---

-L'equazione di Schroedinger applicata a questo caso da come risultato quanto anticipato da Bohr, rinforzandone pero' l'aspetto concettuale. La discretizzazione dell'energia non e' piu' un'ipotesi "utile a far tornare i conti", ma discende da un'equazione generale, che vale in qualunque sistema, e che dunque unifica le diverse problematiche di tutti i possibili sistemi sotto un'unica metodologia di soluzione.

-L'equazione di Schroedinger per l'atomo di idrogeno e' la seguente:

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

Avendo il problema una evidente simmetria sferica, conviene passare alle coordinate polari.

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

# Atomo di Idrogeno

---

Siccome, altrettanto evidentemente, il potenziale è un potenziale dipendente solo dalla coordinata radiale e non dagli angoli, la funzione d'onda diventa il prodotto di due funzioni, una dipendente solo da  $r$ , e l'altra dipendente dagli angoli (separazione delle variabili, analoga al caso dell'hamiltoniana indipendente dal tempo). L'equazione di Schroedinger si sdoppia in due equazioni più semplici. L'autovalore dell'energia (soluzione dell'equazione di Schroedinger radiale) risulta essere:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Notiamo che è la stessa espressione ottenuta dal modello di Bohr! Ma qui è ottenuta non supponendo arbitrariamente che l'energia sia quantizzata, ma come conseguenza dell'equazione di Schroedinger che è assolutamente generale e tiene conto del vero potenziale applicabile in questo caso.

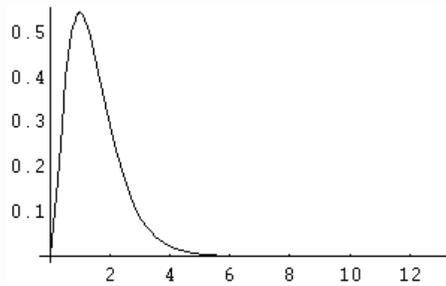
# Atomo di Idrogeno

---

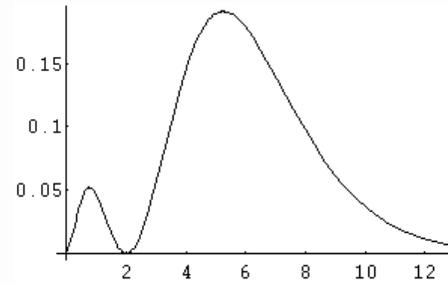
Inoltre, oltre all'energia, l'equazione di Schroedinger fornisce altre importanti informazioni. Innanzitutto si trova che la parte radiale della funzione d'onda,  $R$ , dipende da 2 numeri quantici,  $n$  (numero quantico principale) e  $l$  (numero quantico secondario,  $l = 0, 1, \dots, n-1$ ).

$n=1, l=0$ ;  $n=2, l=0, 1$ . Poiche' l'energia dipende solo da  $n$ , si evince che allo stesso  $n$  corrispondono  $n$  valori di  $l$ , cioe' ci sono  $n$  stati con la stessa energia. Tali stati si dicono degeneri. Ma il fatto che i due stati abbiano la stessa energia, non significa che siano lo stesso stato fisico. Il modulo quadro di  $R$  moltiplicato per  $4\pi r^2 dr$  rappresenta la probabilita' radiale di presenza dell'elettrone ad una distanza  $r$  dal nucleo. Vediamo alcuni esempi.

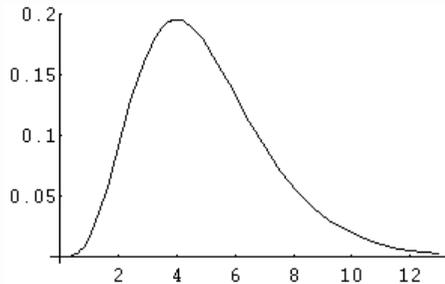
# Atomo di Idrogeno



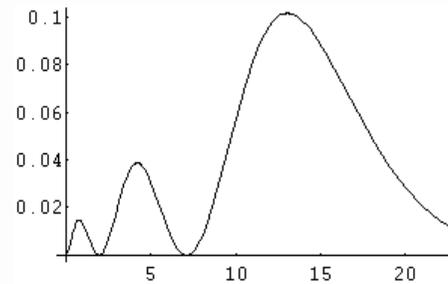
Stato 1s,  
 $n=1, l=0$



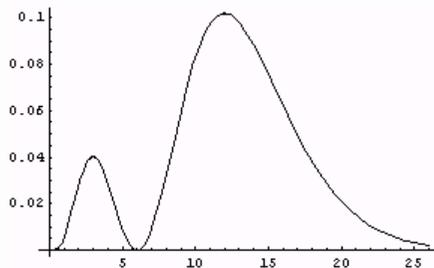
Stato 2s,  
 $n=2, l=0$



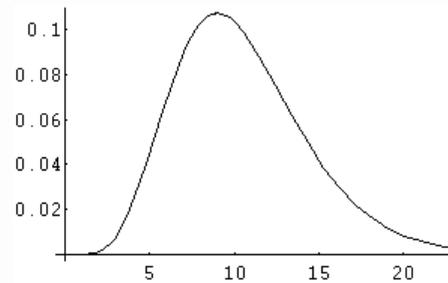
Stato 2p,  
 $n=2, l=1$



Stato 3s,  
 $n=3, l=0$



Stato 3p,  
 $n=3, l=1$



Stato 3d,  
 $n=3, l=2$

# Atomo di Idrogeno

---

Come si vede, stati con lo stesso  $n$  ma diverso  $l$ , corrispondono a funzioni d'onda differenti e a probabilita' di presenza differenti. Inoltre piu' e' grande  $n$ , e' piu' e' probabile trovare l'elettrone lontano dal nucleo, con energie via via piu' basse. Percio' gli elettroni che stanno in stati caratterizzati da alti  $n$ , stanno lontani dal nucleo e sono ad esso debolmente legati.

La parte angolare della funzione d'onda invece risulta essere (non lo dimostriamo) l'autofunzione dell'operatore Momento Angolare ( $L$ ).  $Y$  dipende da due numeri quantici,  $l$  (gia' visto) e  $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$  (momento quantico magnetico o azimutale, autovalore dell'operatore  $L_z$ , componente  $z$  del vettore  $L$ ).

Un'importante risultato di questa analisi e' che:

Fissato  $n$ , abbiamo un solo valore possibile dell'energia, ma  $n$  valori possibili di  $l$  e  $2l+1$  valori possibili di  $m$ . A questi va aggiunto un ultimo numero quantico, detto di spin, che puo' avere 2 valori possibili  $+1/2$  e  $-1/2$ .

# Atomo a piu' elettroni

Tale numero e' stato introdotto per giustificare un'ulteriore degenerazione osservata con un opportuno esperimento (Stern e Gerlach, 1924). Da un punto di vista intuitivo questo corrisponde al fatto che l'elettrone oltre che muoversi intorno al nucleo puo' anche girare su se stesso e puo' farlo in senso orario oppure in senso antiorario. Quindi la descrizione dello stato fisico dell'elettrone e' realizzata mediante 4 variabili,  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  e lo spin  $\chi$ . Un atomo piu' complicato dell'idrogeno, con piu' elettroni, puo' essere descritto introducendo nella hamiltoniana un termine che descriva l'interazione reciproca degli elettroni. Il problema e' molto complesso, e non verra' trattato qui. Una importante conseguenza matematica di questa complessita' e' che due elettroni distinti non possono essere descritti dallo stesso stato quantico, ovvero dalla stessa quadrupla  $(n, l, m, s)$ . Questo costituisce il cosiddetto **principio di esclusione di Pauli**. Al massimo, fissato la tripla  $n, l, m$ , si possono avere 2 diversi stati quantici, caratterizzati da un diverso numero di spin.

# Tavola periodica degli elementi

La struttura di un atomo che ha  $Z$  protoni e  $Z$  elettroni si costruisce rispettando il principio di Pauli. Pertanto a partire da  $n=1$ , si sistemano gli elettroni 2 alla volta (ciascuno con numero di spin diverso) in ciascuno stato quantico definito dalla tripla  $(n,l,m)$ . L'insieme degli stati corrispondenti ad un certo  $n$  è detto shell. Il processo continua fino a che i primi  $Z$  livelli a energia più bassa sono riempiti. Similmente si costruisce la tavola periodica degli elementi. Gli elettroni che stanno più lontani dal nucleo si chiamano elettroni di valenza e sono molto importanti perché determinano molte proprietà fisiche degli elementi. La tavola periodica degli elementi è stata proposta ben prima dell'avvento della meccanica quantistica, sulla base dell'affinità tra le proprietà fisiche dei vari elementi. La meccanica quantistica ha consentito di giustificare queste affinità con lo stato degli elettroni di valenza. Infatti atomi con lo stesso numero di elettroni di valenza hanno un comportamento chimico molto simile e nella tavola compaiono sulla stessa colonna. Sulla stessa riga stanno invece elementi con  $Z$  consecutivo.

# Tavola periodica degli elementi

---

La tavola ha 7 periodi (righe). Ogni periodo comincia con un elemento che ha 1 elettrone di valenza e termina con un elemento che ha la shell esterna completa. Perciò il primo periodo comincia con l'idrogeno che ha 1 elettrone nella shell esterna e finisce con l'elio che ne ha 2.

Il secondo inizia con il Litio (shell esterna  $2s$ ) prosegue con Berillio ( $2s^2$ ), B ( $2s^2 2p$ ), Carbonio ( $2s^2, 2p^2$ ).....fino al Neon ( $2s^2 2p^6$ ).

La valenza di un elemento è determinata dal numero di elettroni della shell esterna. Nelle reazioni chimiche l'atomo tende ad acquistare o a perdere elettroni in modo da acquisire una struttura stabile come quella dei gas inerti che hanno la shell esterna completa. Perciò gli elementi che hanno fino a 4 elettroni di valenza tendono a perderli e a diventare elettropositivi, quelli che ne hanno da 4 a 8 tendono ad acquistarli diventando elettronegativi. Quelli che ne hanno 4 possono avere entrambi i comportamenti.

period	group												13	14	15	16	17	18																																																										
	1*	2											IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb																																																										
	Ia	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0																																																										
1	H																	He																																																										
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																																																										
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																										
			IIIa**	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0																																																										
			IIIb***	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb				IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0																																																										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																										
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																										
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																										
7	Fr	Ra	Ac	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****																																																										
			<table border="1"> <tr> <td>6</td> <td>58</td> <td>59</td> <td>60</td> <td>61</td> <td>62</td> <td>63</td> <td>64</td> <td>65</td> <td>66</td> <td>67</td> <td>68</td> <td>69</td> <td>70</td> <td>71</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>90</td> <td>91</td> <td>92</td> <td>93</td> <td>94</td> <td>95</td> <td>96</td> <td>97</td> <td>98</td> <td>99</td> <td>100</td> <td>101</td> <td>102</td> <td>103</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>														6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																														
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																														
7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																														
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																														

alkali metals	other metals	noble gases
alkaline earth metals	other nonmetals	lanthanides
transition metals	halogens	actinides

