



$(\delta^2\psi / \delta x^2)$, $(\delta^2\psi / \delta y^2)$, $(\delta^2\psi / \delta z^2)$ sono le derivate seconde parziali della funzione ψ rispetto alle direzioni x, y e z;

m è la massa dell'elettrone;

E è l'energia totale dell'elettrone (E_{tot});

V è l'energia potenziale dell'elettrone (E_{pot});

ψ è la funzione d'onda

E' evidente che il termine $(E-V)$ rappresenta l'energia cinetica (E_{cin})

Sia E sia ψ sono incognite; trattandosi perciò di una equazione a due incognite, esisteranno infinite soluzioni dell'equazione: ad un certo valore per l'energia (detto autovalore) E_i , corrisponderà una certa funzione ψ_i (detta autofunzione).

Potremo perciò conoscere l'energia dell'elettrone in funzione dei suoi spostamenti (in effetti la cosa è più complessa, ma in prima approssimazione questo può essere sufficiente).

Queste ψ , per gli atomi, possiamo chiamarle orbitali. Ad ogni stato stazionario corrisponde una ψ_i e perciò una ben determinata E_i .

Le varie ψ possono avere, tra l'altro, anche "forme" speciali diverse. Ciò dipende da parametri che sono chiamati numeri quantici.

I numeri quantici sono così chiamati poiché definiscono grandezze atomiche quantizzate, sono sempre interi (escluso l'ultimo, il momento magnetico di spin) e sono di quattro tipi.

Il numero quantico principale **n** (enne) riguarda la quantizzazione della energia totale E_{tot} (corrisponde cioè ai livelli di energia indicati nello schema energetico del modello) e può assumere i valori **n=0,1,2,...**

Il numero quantico secondario o azimutale l (elle) è relativo al momento angolare (corrisponde perciò ad una grandezza vettoriale) e può assumere valori condizionati dal valore di n : $l=0,1,2,\dots,(n-1)$

l indica come si muove l'elettrone; è "come se" esso compisse dei percorsi orbitali ellissoidali. Per $l=0$ è "come se" l'elettrone compisse un movimento oscillatorio "attraverso" il nucleo.

Essendo l una grandezza vettoriale, oltre a direzione e verso, essa possiede anche un modulo b , che assume valori dipendenti da l

$$b = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Per esempio, per $l=2$, il modulo b è

$$b = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2(2+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{6} \frac{h}{2\pi}$$

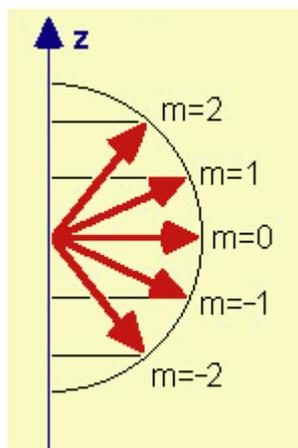
Il numero quantico magnetico m (emme) è relativo alla quantizzazione "spaziale" del momento angolare, che può assumere, cioè, solo certe orientazioni rispetto ad una definita direzione; la direzione viene definita solo in presenza di un campo elettrico o magnetico che orienti il vettore. Il campo può essere esterno, imposto da noi, oppure dovuto alla vicinanza di altri atomi o molecole. I valori possibili rappresentano le proiezioni del vettore momento angolare lungo la direzione del campo magnetico e possono essere soltanto:

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Per esempio, per $l=2$, le possibilità sono cinque, con orientazioni corrispondenti a $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Le proiezioni lungo la direzione z potranno assumere perciò i valori:

$$0 \text{ (per } m=0) \quad \pm \frac{h}{2\pi} \text{ (per } m=\pm 1) \quad \pm 2 \frac{h}{2\pi} \text{ (per } m=\pm 2)$$



Esiste però anche un numero quantico di spin m_s , il quarto.

Gli elettroni hanno i loro stessi (indipendentemente dal loro movimento attorno al nucleo) un momento angolare (e quindi anche magnetico) diverso da zero: esso si chiama momento angolare di spin: l'elettrone ruota anche su se stesso (come la terra nella sua rotazione attorno al suo asse); la rotazione può avvenire in due sensi rispetto ad una direzione prefissata, cioè rispetto ad un campo magnetico.

Anche questo momento è quantizzato $m_s = \pm 1/2$

per l'elettrone sono possibili perciò solo due orientazioni:

$$+ \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} ; - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$$

Anche altre particelle hanno un momento magnetico, i protoni del nucleo, per esempio (fenomeno sfruttato nella risonanza magnetica nucleare o n.m.r.) ed anche i neutroni.

La tendenza generale delle particelle è di associarsi fra loro con spin antiparalleli: ↓

Ma che utilità ha per noi la funzione d'onda Ψ che è una funzione matematica?

Immaginiamo che l'elettrone sia rappresentabile da una carica elettrica dispersa nello spazio: allora, per ogni punto identificato dalle coordinate (x,y,z), il valore Ψ^2 è proporzionale alla **densità di carica** in quel punto; oppure, preso un volume dt piccolo a piacere, $\Psi^2 dt$ rappresenta una **misura della probabilità** di trovare l'elettrone in quel volume dt .

Per ottenere la probabilità di trovare l'elettrone in una certa regione dello spazio occorre calcolare l'integrale $\int \Psi^2 dt$ esteso a tutta la regione che interessa.

Chiameremo così "orbitale" una **regione dello spazio** delimitata da una superficie a uguale Ψ^2 e, al cui interno, la probabilità di trovare l'elettrone sia, per esempio, 90% (se volessimo 100% dovremmo considerare "tutto" lo spazio).

Questa "definizione" sarà da noi usata per rappresentare graficamente gli orbitali; Ψ rappresenta perciò, per noi, soprattutto una funzione di probabilità.

L'orbitale 1s è così rappresentabile come una sfera che contiene il 90% di carica elettronica. Il 2s è simile all'1s ma di dimensioni maggiori. Al crescere di n, numero quantico principale, crescono le dimensioni.

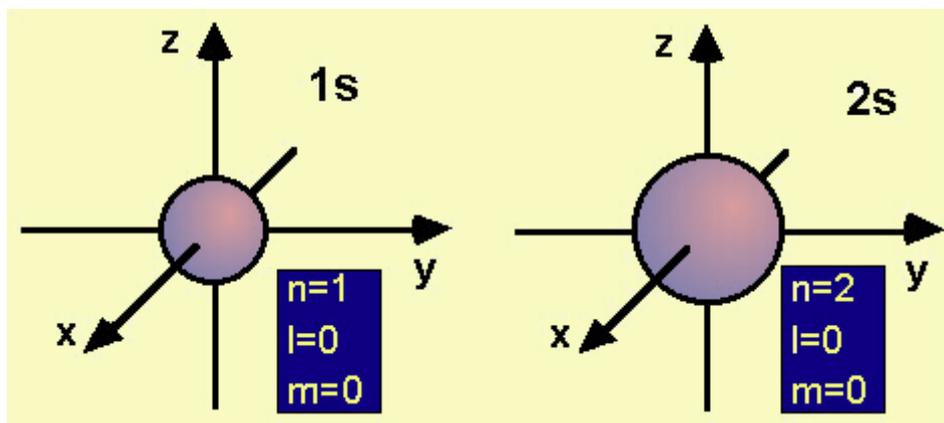
All'aumentare di n aumenta E degli orbitali, finché per $n=\infty$, $E=0$; l'elettrone non è più legato al nucleo e la sua energia non è più quantizzata ma continua.

l , numero quantico secondario, indica la forma degli orbitali, mentre m , numero quantico magnetico, caratterizza le orientazioni.

Vediamo qualche raffigurazione di orbitali, rappresentati come sezioni della superficie di contorno a ψ^2 costante.

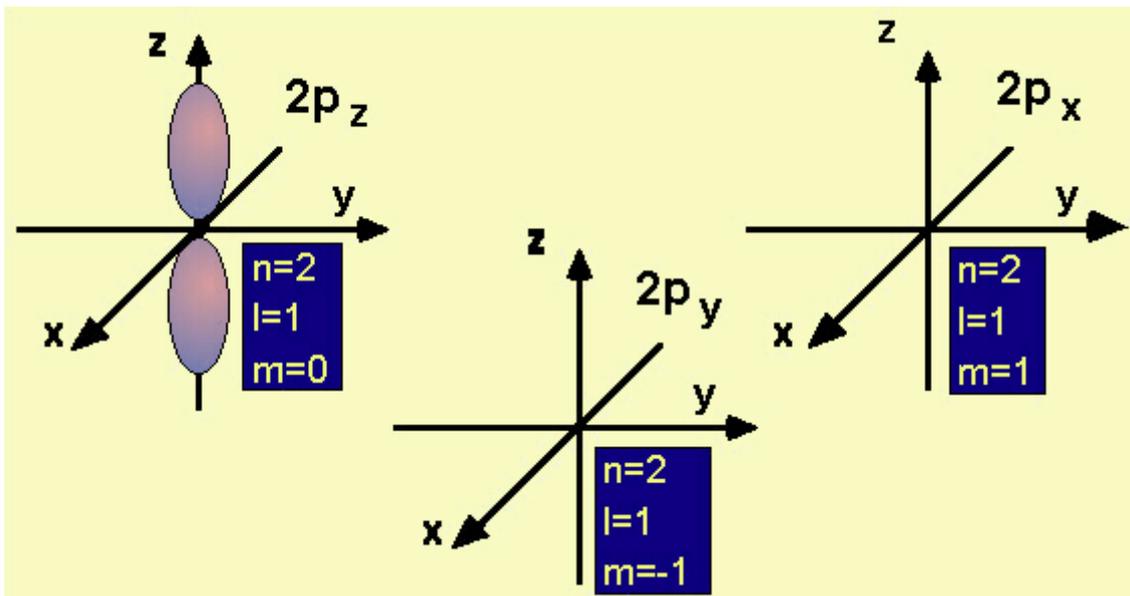
Tutti gli orbitali di tipo **s** hanno simmetria sferica e la loro funzione d'onda è sempre positiva; per ottenere la forma tridimensionale dell'orbitale basta pensare ad una rotazione di 180° attorno ad un asse qualsiasi.

Le dimensioni aumentano all'aumentare del numero quantico **n**.

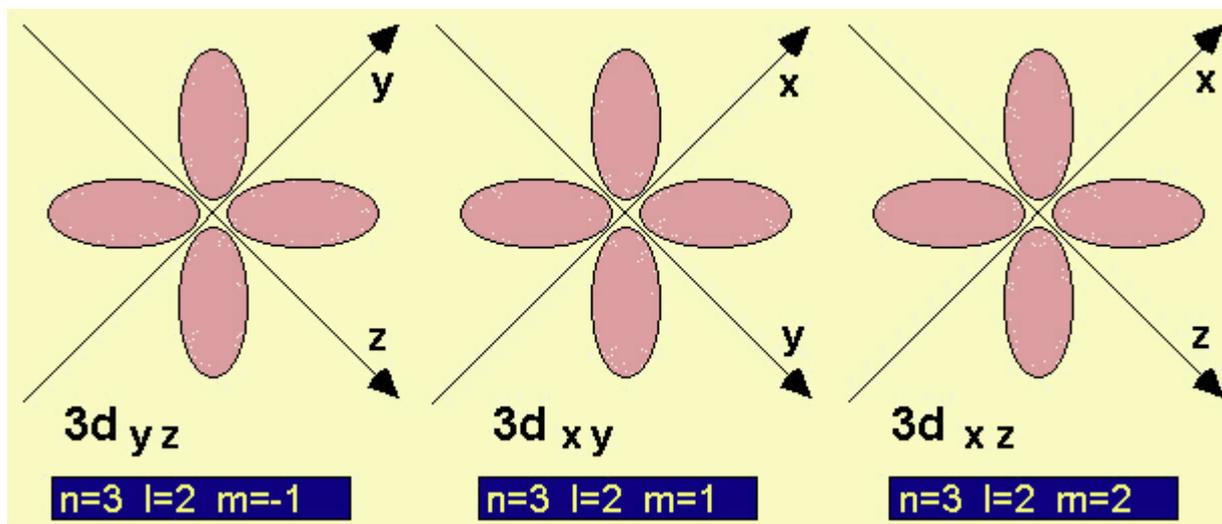


La simmetria è assiale; ogni orbitale p ha un **piano nodale** (in cui la funzione ψ si annulla, dato che cambia di segno e perciò anche ψ^2 assume il valore zero) perpendicolare al suo asse.

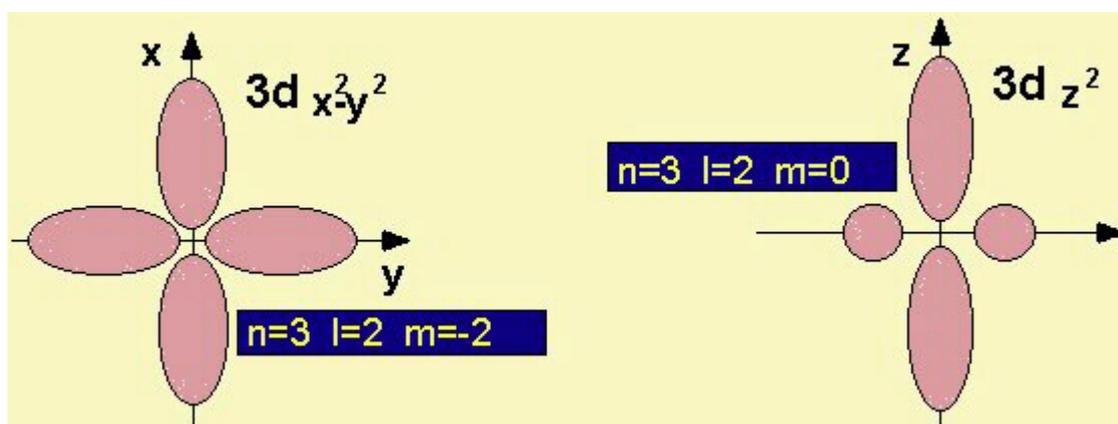
L'orbitale tridimensionale si può generare per rotazione attorno al suo asse di simmetria. Anche nel caso degli orbitali **p** le dimensioni aumentano all'aumentare del numero quantico **n**.



Ognuno di questi orbitali d ha **due piani nodali**: per il d_{yz} , per esempio, sono i due piani xy e xz .



Il primo a sinistra ha 2 piani nodali, perpendicolari a quello del disegno e che comprendono le bisettrici degli assi x y ; il secondo una superficie nodale conica con il vertice all'incrocio degli assi cartesiani, dato che la parte di orbitale che giace sul piano xy ha struttura toroidale, con asse di simmetria z .



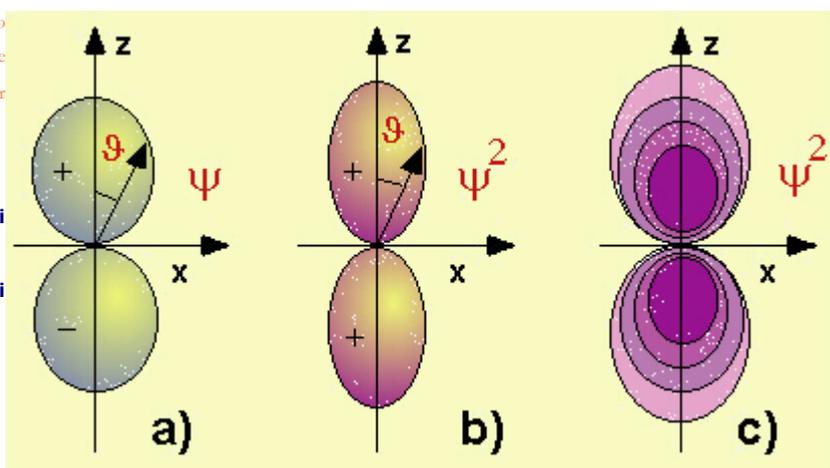
Negli orbitali f, che non vengono rappresentati perché piuttosto complessi (hanno generalmente 8 lobi), esistono tre piani nodali o superfici nodali complicate, rappresentate da funzioni matematiche di terzo grado; ciò è legato al valore del numero quantico $l=3$, come per $l=2$ c'erano 2 piani nodali e superfici coniche (perciò di secondo grado).

Che significato hanno queste **rappresentazioni grafiche degli orbitali**? Esse indicano la superficie che racchiude una **regione di spazio** entro cui abbiamo una certa probabilità (il 90% o altro valore inferiore a 100) di trovare l'elettrone; i disegni rappresentano ovviamente sezioni di queste regioni di spazio.

Esistono anche altri tipi di rappresentazione. Vediamone alcune per uno stesso orbitale, per esempio un **2p_z**:

Vari tipi di rappresentazione degli orbitali, legati al loro campo di utilizzo. Gli esempi sono relativi a un orbitale **2p_z** sul piano xz (l'immagine tridimensionale si ottiene per rotazione attorno all'asse z).

- a) rappresenta un **diagramma polare di ampiezza**
- b) rappresenta un **diagramma polare di probabilità** (o di densità)
- c) rappresenta una **mappa di probabilità**



In a) la lunghezza del raggio vettore nella direzione definita da ϑ è proporzionale al valore di ψ , in quella direzione; dà luogo a un lobo positivo e un lobo negativo, però non dice come varia l'ampiezza rispetto alla distanza dal nucleo.

In b) la lunghezza del raggio vettore è proporzionale a ψ^2 nella direzione del vettore, sempre a distanza fissa dal nucleo. Anche questo non ci dice come varia ψ^2 al variare della distanza. I lobi sono positivi poiché si tratta di ψ^2 (infatti non esiste probabilità negativa) e sono regioni di densità elettronica.

In c) le curve corrispondono alla probabilità di trovare l'elettrone nella zona ottenuta per rotazione attorno all'asse z, del 60%, del 70%, dell'80%, del 90%. Una variante di questa è il diagramma punteggiato.

Comunque noi li rappresentiamo, gli orbitali hanno il carattere di **artifici matematici** più che di entità fisiche, ma ogni rappresentazione può avere un significato ed una utilità diversa.

Il termine "orbitale" è stato introdotto nel 1932 da Robert Mulliken (nato nel 1896; premio Nobel nel 1966) come abbreviazione di "One-electron Orbital Wave Function".

Ma perché "one-electron", monoelettronica?

Perché $\psi_{x,y,z}$ dipende dalle coordinate di un solo elettrone: la descrizione infatti è rigorosa solo per atomi con un solo elettrone (come H o He^+); per gli altri atomi è una approssimazione (che si può comunque considerare generalmente valida), poiché si trascura la repulsione tra gli elettroni.

Per atomi polielettronici è estremamente difficile risolvere con esattezza l'equazione d'onda; una soluzione approssimata indica che gli orbitali sono "simili" a quelli monoelettronici di H. Perciò continueremo a chiamarli 1s, 2s, 2p, 3d, etc., benché questi siano stati calcolati in particolare per H.

L'energia dipende dal numero quantico n, ma anche da l, poiché in funzione di l aumenta la repulsione elettronica. La disposizione degli elettroni negli orbitali di un atomo neutro, al livello minimo di E è la configurazione elettronica dello stato fondamentale. Per ottenere questa configurazione si seguono tre criteri operativi o principi:

il Principio di minima energia: ogni elettrone occupa l'orbitale disponibile a energia più bassa.

il Principio di Pauli: in un atomo non possono esistere 2 elettroni con i 4 numeri quantici eguali; perciò, nello stesso orbitale, possono esserci 2 soli elettroni purché con m_s , momento di spin, diverso; gli spin dei due elettroni devono essere perciò antiparalleli, ↓ dato che, essendo nello stesso orbitale, gli elettroni hanno gli altri 3 numeri quantici **n, l, m**, eguali.

la Regola di Hund o della massima molteplicità: se due o più elettroni occupano orbitali degeneri (cioè a eguale energia), gli elettroni occupano il maggior numero possibile di questi orbitali, e a spin paralleli .

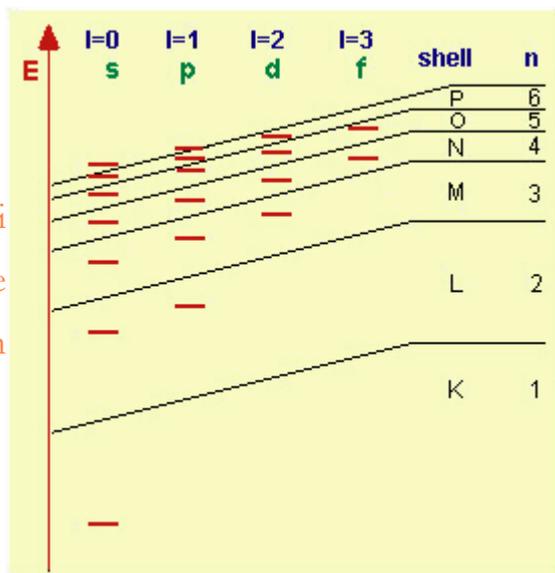
Seguendo le regole su indicate, e conoscendo la sequenza di energia per gli orbitali, indicata in figura, si può sapere, per ogni atomo, quali sono quelli occupati e si può procedere all'**aufbau**, cioè al riempimento progressivo degli orbitali con gli elettroni.

n definisce il cosiddetto "**guscio**", o "**shell**"; così, per esempio, per n=1 avremo il guscio **K**, per n=2 **L**, per n=3 **M**, etc.

Entro un guscio, orbitali con l più alta sono a E più alta, sempre a causa delle interazioni elettroniche.

m (momento angolare) e m_s (momento di spin), nella Aufbau, non hanno influenza sull'energia degli orbitali, poichè indicano solo l'orientazione della corrente elettronica sotto l'effetto di un campo, che quando si parla di atomi isolati, non c'è.

Schema energetico per i vari tipi di orbitali, distinti in s, p, d, f, al variare del numero quantico n; ad ogni n corrisponde un guscio o shell.



Per **H** (che ha $Z=1$), $n=1$, $l=0$: la configurazione elettronica potrà venire indicata con **1s** oppure, sinteticamente, con $1s^1$.

Per **He** ($Z=2$), $n=1$, $l=0$, occorre applicare il principio di Pauli: poiché due numeri quantici sono eguali, occorre che almeno uno degli altri due sia diverso perché il secondo elettrone possa stare col primo; poiché è $l=0$, è anche $m=0$; resta solo m_s : è necessario che se un elettrone ha $m_s = +1/2$, l'altro abbia $m_s = -1/2$. Devono perciò essere antiparalleli: la configurazione verrà indicata con **1s \downarrow** , o, sinteticamente, con $1s^2$.

N.B. E' chiaro, quando scrivo $1s^2$, che i due elettroni che si trovano nell'orbitale 1s devono essere obbligatoriamente a spin antiparalleli per il principio di Pauli; perciò scrivo semplicemente il loro numero; analogamente, quando scriverò $2p^3$ è implicito che i tre elettroni occupino ognuno un orbitale p e che siano tutti e tre a spin parallelo, per il principio di Hund. Questo è un esempio della complessa significatività delle simbologie che usa il chimico e della necessità di possedere profondi requisiti di conoscenza per poter comprendere il significato profondo dei simboli usati.

Nella figura successiva sono indicate alcune rappresentazioni equivalenti della configurazione elettronica di alcuni atomi (da $Z=3$, Li, a $Z=13$, Al)

Configurazione elettronica del guscio esterno degli atomi con numero atomico da 3 a 13 e vari tipi di notazione usati per rappresentarla.

Nella prima colonna sono indicati i **numeri atomici Z**.

Nella seconda, la **configurazione elettronica secondo Lewis**: sui quattro lati del simbolo sono evidenziati i doppietti e gli elettroni spaiati (del guscio esterno).

Nella terza, una rappresentazione che dà il guscio (shell) già completato, come (He) o (Ne), seguito dal nome degli orbitali disponibili ed occupati; quando il guscio è completato (solo per **s** e **p**), cambia il simbolo del **gas nobile** corrispondente; sono evidenziati anche gli spin accoppiati nel caso di doppietti o, nel caso di elettroni spaiati, gli spin paralleli degli elettroni che occupano orbitali degeneri diversi, secondo la regola di Hund. In una analoga rappresentazione (He) è sostituito dal nome del guscio, K; (Ne) da KL (sono completati ambedue i gusci) etc.

Nella quarta una rappresentazione completa della configurazione, che non evidenzia però se gli elettroni si trovano nello stesso orbitale o in orbitali degeneri diversi; ricordando però la regola di Hund, è ovvio, per esempio, che N ha tre elettroni 2p a spin paralleli e in tre orbitali degeneri diversi; l'esponente dei vari tipi di orbitali degeneri indica il numero di elettroni che li occupa.

Z	simbolo elettronico	rappresentazioni della configurazione elettronica	
3		(He) 2s ↑	$1s^2 2s^1$
4		(He) 2s ↑↓	$1s^2 2s^2$
5		(He) 2s ↑↓ 2p ↑	$1s^2 2s^2 2p^1$
6		(He) 2s ↑↓ 2p ↑ ↑	$1s^2 2s^2 2p^2$
7		(He) 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ ↑	$1s^2 2s^2 2p^3$
8		(He) 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑ ↑	$1s^2 2s^2 2p^4$
9		(He) 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑	$1s^2 2s^2 2p^5$
10		(He) 2s ↑↓ 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6$
11		(Ne) 3s ↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

La situazione del Li (come poi quella del Na), è simile a quella di H; l'effetto del magnete avviene solo sull'elettrone spaiato **ns¹** (infatti He, con 2 elettroni antiparalleli, è magneticamente inerte).

Anche gli spettri per altri atomi hanno analogie, ma, al crescere di Z, diventano sempre più complessi.

A questo punto, proseguendo il riempimento, poiché i 3d sono a energia leggermente superiore ai 4s, riempiamo prima i 4s e poi i 3d, anche se fanno parte del "guscio" inferiore.

Configurazione elettronica degli atomi con numero atomico da 19 a 30.

K e **Ca** hanno rispettivamente 1 e 2 elettroni nel 4s.

Poi, con lo scandio **Sc**, iniziano a riempirsi i 3d ($3d^1 4s^2$).

Seguono titanio **Ti** e vanadio **V** ($3d^2 4s^2$; $3d^3 4s^2$).

Ma quando si arriva a **Cr**, che dovrebbe avere la configurazione $3d^4 4s^2$, si nota un'anomalia: la configurazione è $3d^5 4s^1$.

Questo avviene perché la configurazione elettronica che comporta una serie completa di orbitali degeneri completamente piena o piena a metà (cioè con un elettrone in ogni orbitale) è energeticamente favorita, tanto da utilizzare uno degli elettroni 4s per completare il quintetto.

La stessa cosa avviene con **Cu**, che si trova con tutti i 3d completi, utilizzando 1 elettrone 4s (configurazione $3d^{10} 4s^1$). Avremo perciò due atomi con 5 elettroni 3d, **Cr** e **Mn**, e due atomi con 10 elettroni 3d, **Cu** e **Zn**.

Cr e **Cu**, avendo un solo elettrone s, avranno perciò comportamento chimico diverso (diverse valenze) rispetto ad altri atomi con Z vicino al loro.

Z	atomo	configurazione elettronica	
19	K	(Ar)	$4s^1$
20	Ca	(Ar)	$4s^2$
21	Sc	(Ar)	$3d^1 4s^2$
22	Ti	(Ar)	$3d^2 4s^2$
23	V	(Ar)	$3d^3 4s^2$
24	Cr	(Ar)	$3d^5 4s^1$
25	Mn	(Ar)	$3d^5 4s^2$
26	Fe	(Ar)	$3d^6 4s^2$
27	Co	(Ar)	$3d^7 4s^2$
28	Ni	(Ar)	$3d^8 4s^2$
29	Cu	(Ar)	$3d^{10} 4s^1$
30	Zn	(Ar)	$3d^{10} 4s^2$

Solo dopo aver completato i 3d e i 4s si inizieranno a riempire i 4p, ad energia maggiore (**Ga, Ge, As**).

Analogamente succede quando c'è da riempire, per esempio, i 4d e i 5s, o i 4f e, addirittura, i 6s, etc.

Quando Z è molto alto, la differenza di energia fra i vari tipi di orbitali diventa ancora minore, e potremo avere delle sequenze di configurazione piuttosto strane.

Configurazione elettronica degli atomi transuranici.

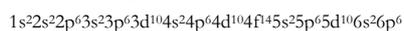
Gli orbitali 6d vengono utilizzati infatti saltuariamente; dopo l'inserimento dei 2 elettroni 7s, (che avviene col radon **Ra**) gli elettroni successivi vanno nei 5f o nei 6d a seconda della stabilizzazione che è possibile ottenere.

Così potremo avere in sequenza $6d^2 7s^2$ (per il torio **Th**) e $5f^2 6d^1 7s^2$ (per il protoattinio **Pa**).

E ancora $5f^4 6d^1 7s^2$ (per il neptunio **Np**), $5f^6 7s^2$ (per il plutonio **Pu**), $5f^7 7s^2$ (per l'americio **Am**) e $5f^7 6d^1 7s^2$ (per il curio **Cm**).

Anche qui due configurazioni successive hanno tutti gli orbitali degeneri con un solo elettrone, cioè pieni a metà: **Am** e **Cm**. (Ricordare che gli orbitali f sono 7!).

(Rn) sta per la configurazione elettronica del radon **Rn**, ultimo dei gas nobili, con $Z=86$; la configurazione elettronica completa del Rn è la seguente:



è chiara l'utilità di usare il simbolo anziché la notazione completa.

Z	atomo	configurazione elettronica
87	Fr	(Rn) $7s^1$
88	Ra	(Rn) $7s^2$
89	Ac	(Rn) $6d^1 7s^2$
90	Th	(Rn) $6d^2 7s^2$
91	Pa	(Rn) $5f^2 6d^1 7s^2$
92	U	(Rn) $5f^3 6d^1 7s^2$
93	Np	(Rn) $5f^4 6d^1 7s^2$
94	Pu	(Rn) $5f^6 7s^2$
95	Am	(Rn) $5f^7 7s^2$
96	Cm	(Rn) $5f^7 6d^1 7s^2$
97	Bk	(Rn) $5f^9 7s^2$
98	Cf	(Rn) $5f^{10} 7s^2$
103	Lw	(Rn) $5f^{11} 6d^1 7s^2$

Si possono notare alcune caratteristiche comuni ad alcuni atomi ed evidenziare una periodicità nelle configurazioni elettroniche degli atomi.

Per esempio, alcuni atomi hanno il guscio corrispondente completo e, dal punto di vista chimico-fisico, sono tutti gas monoatomici a temperatura e pressione ambiente, sono molto stabili chimicamente (questa mancanza di reattività ha reso molto difficile la loro scoperta), hanno energia di ionizzazione alta e affinità elettronica quasi nulla..

Sono stati perciò chiamati "gas nobili".

l'elio He ($Z=2$) ha guscio K completo

il neon Ne ($Z=10$) ha anche il guscio L completo

l'argon Ar ($Z=18$) ha anche il guscio M completo

il kripton Kr ($Z=36$) ha anche il guscio N completo

lo xenon Xe ($Z=54$) ha anche il guscio O completo

il radon Rn ($Z=86$) ha anche il guscio P completo

Gli atomi che li seguono (litio Li con $2s^1$, sodio Na con $3s^1$, potassio K con $4s^1$, rubidio Rb con $5s^1$, cesio Cs con $6s^1$, francio Fr con $7s^1$) hanno ognuno 1 elettrone nell'orbitale s del guscio superiore, ed hanno anch'essi caratteristiche molto simili tra loro: analogo comportamento chimico, analogo comportamento nell'esperienza di Stern e Gerlach, hanno energia di ionizzazione molto bassa e affinità elettroniche paragonabili tra loro... Sono stati chiamati "metalli alcalini".

Analogamente a questi, si possono riconoscere altre "classi" o famiglie di atomi, che sono dette "gruppi", come:

i "metalli alcalino-terrosi" (berillio Be, magnesio Mg, calcio Ca, bario Ba, stronzio Sr, radio Ra) con configurazione degli elettroni esterni ns^2

o gli "alogeni" (fluoro F, cloro Cl, bromo Br, iodio I, astato At), con configurazione degli elettroni esterni $ns^2 np^5$

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.

Per esempio, con H: LiH (litio idruro), BeH₂ (berillio idruro), BH₃ (boro idruro), CH₄ (metano), NH₃ (ammoniaca), H₂O (acqua), HF (acido fluoridrico).

Analoghe [sequenze](#) si possono riscontrare al crescere di Z e in composti con altri atomi oltre che con H.

Poiché H può perdere o acquistare un solo elettrone il numero di H legati ad ogni atomo è una "valenza" di quell'atomo. Notare che in ogni composto i due atomi componenti assumono formalmente la configurazione di un gas nobile (regola dell'ottetto): He oppure protone "nudo" per H, He o Ne per gli altri.

In base a queste osservazioni sulla periodicità delle caratteristiche elettroniche, chimiche (reattività), fisiche (per esempio stato di aggregazione), chimico-fisiche, si è cercato di organizzare gli elementi in un "sistema periodico", in cui gli elementi a configurazione elettronica simile siano allineati su colonne dette "gruppi", mentre le sequenze legate all'aufbau, cioè al riempimento dei vari gusci, sono detti "periodi".

Molti studiosi hanno cercato di farlo, per esempio: A.E.B. de Chancourtois (elica telluriana), J. W. Döbereiner (sistema delle triadi), J.A.R. Newlands (legge delle ottave).

Julius Lothar Meyer (1830-1895) ne evidenziò la periodicità in base al volume atomico, ma il merito di aver strutturato uno schema razionale, portando l'elaborazione alle estreme conseguenze (per esempio la previsione di elementi ancora sconosciuti), spetta a Dmitrij Ivanovič Mendeleev (1834-1907)

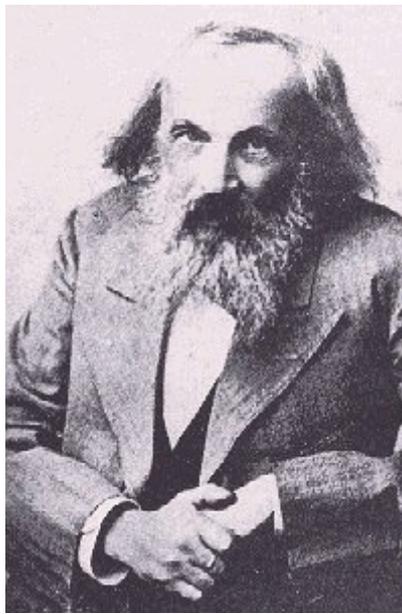
Egli presentò un lavoro come Faraday Lecture: "The periodical law of the chemical elements" nel 1889.

La sua tesi fu completamente accettata quando, nel giro di pochi anni, furono scoperti e identificati alcuni elementi, di cui egli aveva ipotizzato non solo l'esistenza ma anche le proprietà in base alla periodicità, e che corrispondevano perfettamente alle sue previsioni, cioè:

il gallio Ga scoperto da P.E.Lecoq de Boisbaudran 1875

lo scandio Sc scoperto da L.F.Nilson 1879

il germanio Ge scoperto da C.Winkler 1885



Mendeleev aveva infatti previsto l'esistenza del Ga (da lui chiamato ekaalluminio), dello Sc (ekaboro), del Ge (ekasilicio), in cui aveva utilizzato la radice sanscrita "eka" (che significa "uno"), dato che questi elementi venivano subito sotto, nella sua tavola periodica, di Al, B, Si.

I nomi attuali sono stati dati in onore degli stati da cui provenivano gli scopritori, Francia (Gallio), Svezia (Scandio), Germania (Germanio).

Nella sua ipotesi mancava il gruppo dei gas nobili (o gruppo zero), che, date le difficoltà di individuazione legate alla loro mancanza di reattività chimica, furono scoperti solo molto più tardi, ad opera di altri scienziati (H.P.J.Thomsen, W.Ramsay, A.Errera); questa scoperta risolse un grosso problema di collocazione degli atomi nella tabella.

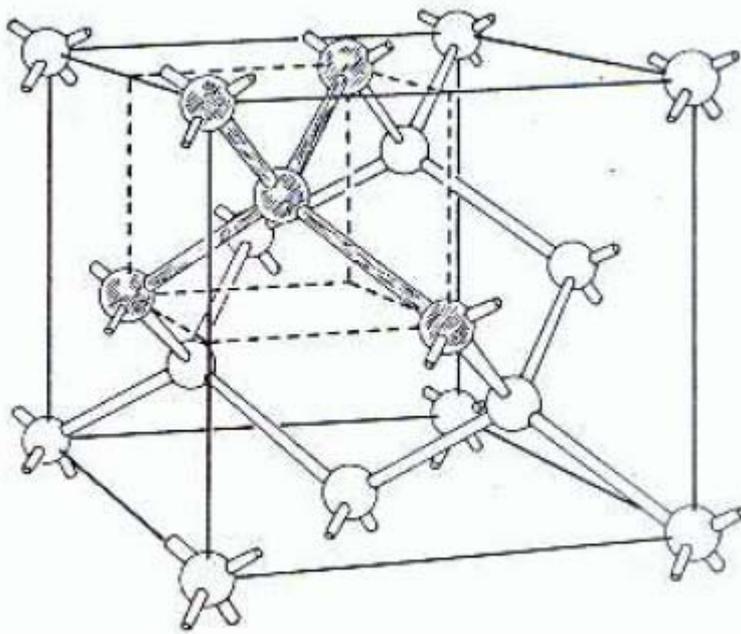
I semiconduttori



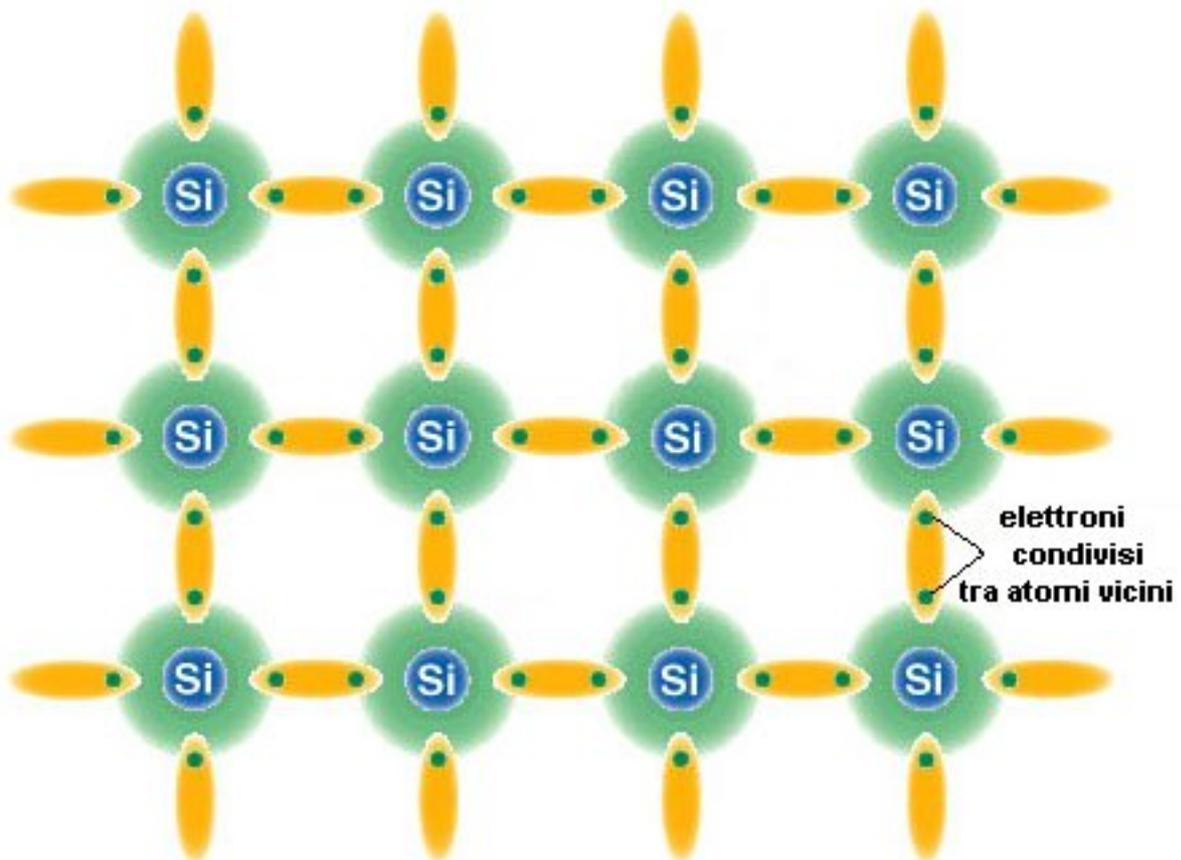
Semiconduttori intrinseci

I semiconduttori naturali usati per la produzione di dispositivi elettronici sono stati per molti anni il silicio e il germanio. Il germanio è andato, con il passar del tempo, in disuso a causa delle migliori prestazioni del silicio. Ora si stanno diffondendo semiconduttori costituiti non da elementi naturali ma da leghe come l'arseniurio di gallio.

Il silicio e il germanio appartengono al gruppo del carbonio e sono tetravalenti, sono quindi in grado di formare quattro legami covalenti



In un reticolo cristallino ogni atomo di silicio è dunque legato ad altri quattro atomi.
Senza perdere in efficacia precisione possiamo immaginarci un modello del reticolo bidimensionale



Le lacune

La prima cosa che bisogna comprendere è che in un semiconduttore, a differenza dei conduttori, esistono due tipi di cariche libere: cariche libere negative costituite dagli elettroni e cariche libere positive dette lacune. Premettiamo fin da subito che le lacune, intese come cariche positive, non esistono ma costituiscono soltanto un modello molto efficace per rappresentare il comportamento dei semiconduttori.

Immaginiamo che un elettrone di valenza, coinvolto in un legame fra due atomi di silicio, acquisisca l'energia sufficiente per effettuare il salto dalla banda di valenza alla banda di conduzione. L'elettrone andrà ad arricchire la popolazione di elettroni liberi mentre l'orbitale da cui proveniva presenterà un vuoto. Tale vuoto è quello che noi chiamiamo lacuna.

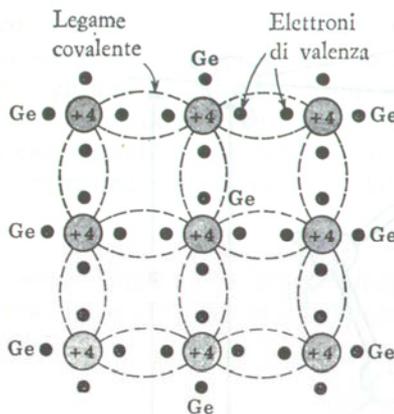


Fig. 3. - Rappresentazione simbolica in due dimensioni della struttura cristallina del Ge.

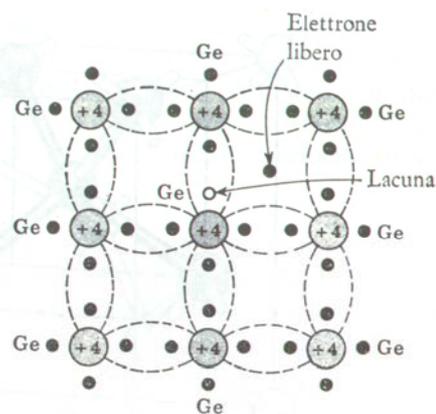
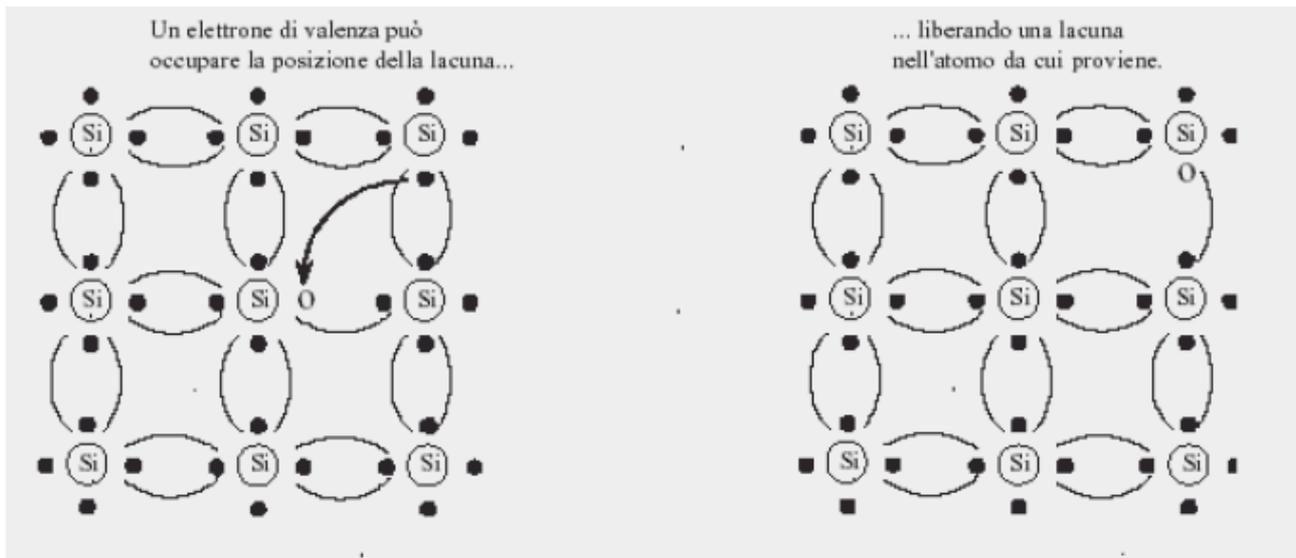


Fig. 4. - Cristallo di Ge con un legame covalente rotto.

Ora accade che l'energia necessaria perché un elettrone vincolato in un legame vicino balzi nel legame semivuoto andando così ad occupare la lacuna, è molto bassa. Quindi l'effettuazione di questo salto avverrà con elevata probabilità. Se si riflette un attimo si nota come l'evento possa essere descritto dicendo che sia stata la lacuna a spostarsi in direzione opposta a quella del moto dell'elettrone.



Modelli raffinati di fisica hanno dimostrato che effettivamente si può descrivere efficacemente la fisica dei semiconduttori immaginando di avere a che fare con cariche positive libere di muoversi all'interno del reticolo cristallino. Ricordando che le lacune non sono reali cariche positive, da questo momento in poi, per la sola ragione che abbiamo un modello efficace per descrivere il comportamento dei dispositivi a semiconduttore, parleremo sempre di correnti di lacune e correnti di elettroni.

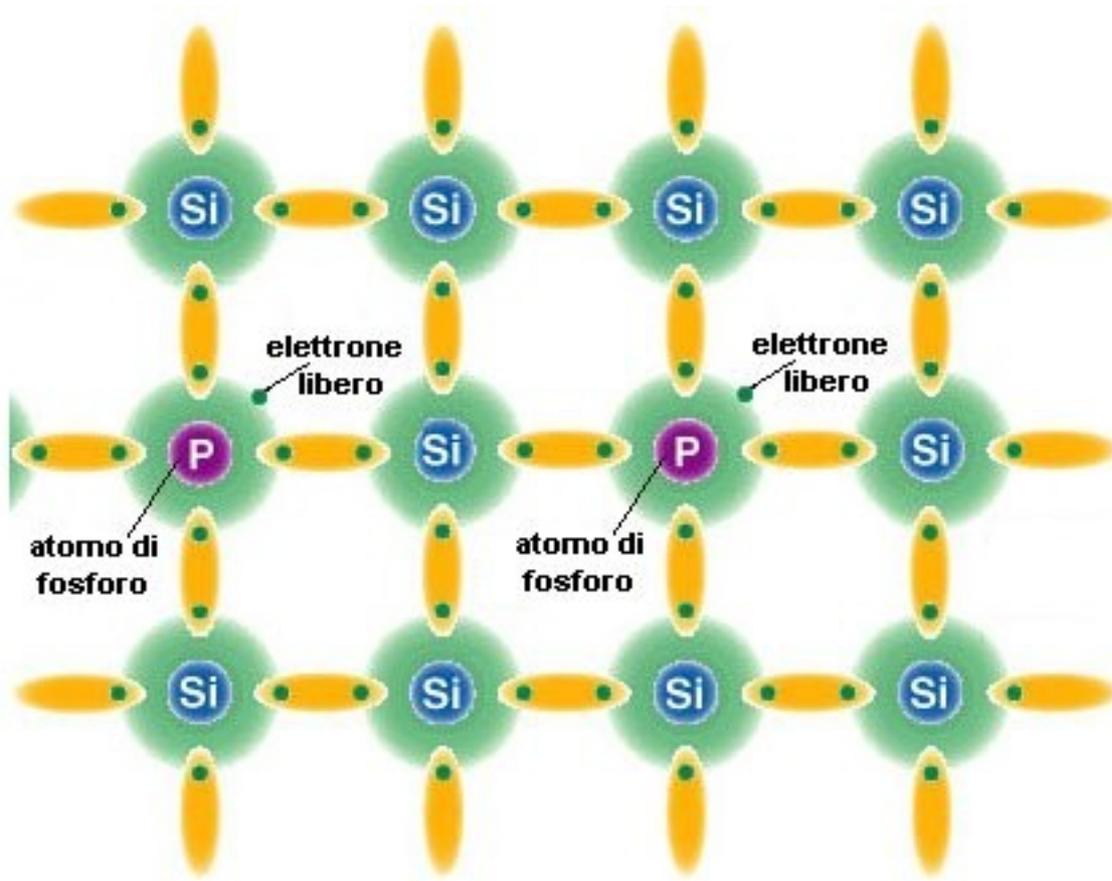
Drogaggio dei semiconduttori

I semiconduttori offrono una resistività troppo elevata per poter essere utilizzati come base dei dispositivi elettronici. Pur avendo un numero di cariche libere superiore a quello degli isolanti, questo non è ancora sufficiente.

Per aumentare il numero di portatori di carica liberi e diminuire quindi la resistività si utilizza un procedimento, detto drogaggio, consistente nell'inserire, all'interno del reticolo cristallino del semiconduttore, elementi chimici diversi. Esistono due forme di drogaggio: tipo n e tipo p.

Drogaggio di tipo n

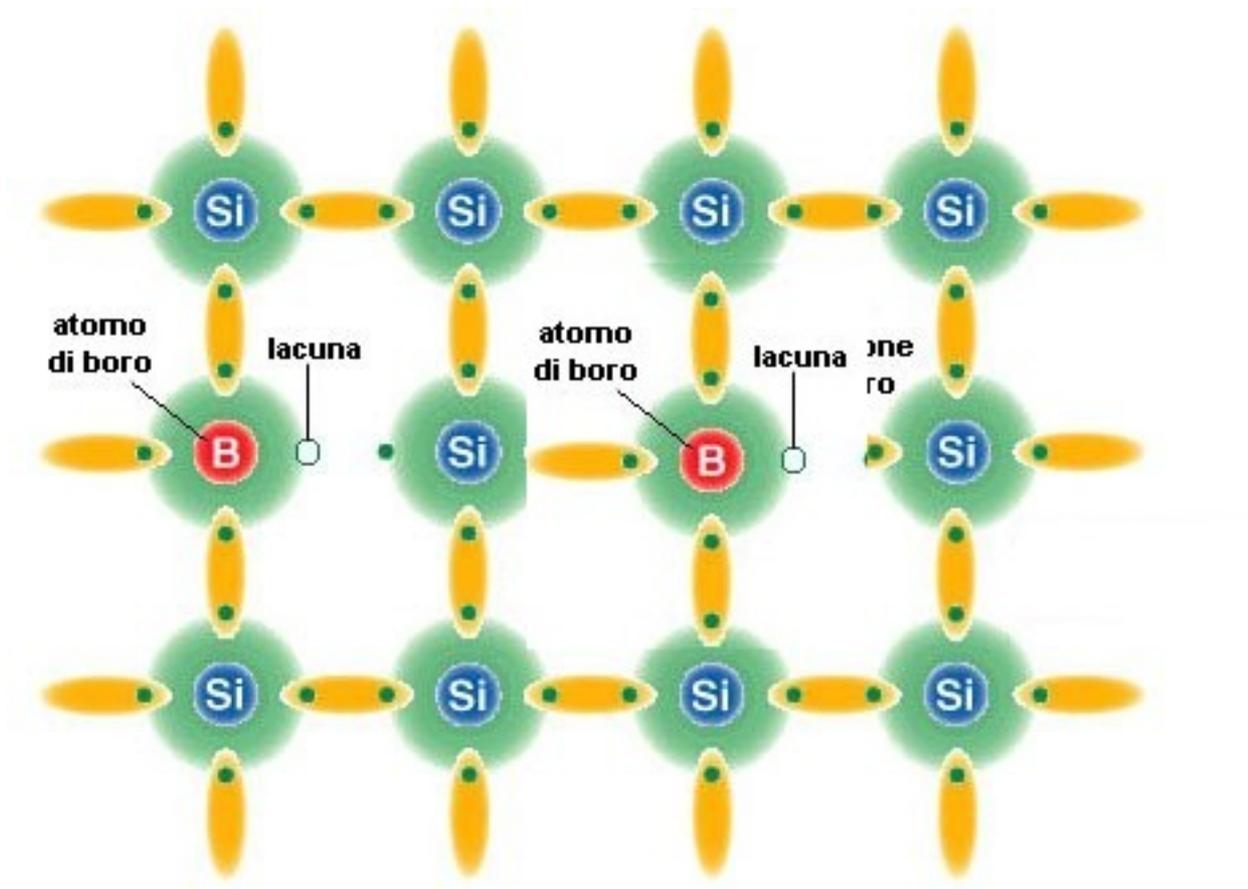
Con questo tipo di drogaggio ci si pone l'obiettivo di aumentare il numero di elettroni liberi. Si realizza inserendo nel reticolo cristallino del semiconduttore materiale drogante pentavalente (cinque elettroni di valenza) come il fosforo.



IL fosforo è in grado di formare cinque legami differenti, ma a causa della struttura del reticolo cristallino, esso risulta circondato da soli quattro atomi di silicio. Poiché il quinto legame non si può formare, l'elettrone superfluo, non essendo coinvolto in un orbitale di legame, abbisogna di una piccola quantità di energia per diventare libero. In pratica, per ogni atomo di fosforo che introduciamo nel reticolo del semiconduttore si introduce un elettrone libero.

Drogaggio di tipo p

Con questo tipo di drogaggio aumentiamo il numero di lacune. Si introducono nel reticolo atomi di materiale trivalente come il Boro.



Poiché il boro può realizzare tre legami soltanto, pur essendo circondato da quattro atomi di silicio, si realizza automaticamente una lacuna.

Legge dell'azione di massa

Se indichiamo con n la concentrazione di elettroni liberi nel semiconduttore (numero di elettroni liberi per cm^3) e con p la concentrazione di lacune, il loro prodotto è costante secondo la relazione

$$n \cdot p = n_i^2$$

dove n_i rappresenta la concentrazione di elettroni liberi (e di lacune visto che nel semiconduttore non drogato per ogni elettrone libero vi è una lacuna) nel semiconduttore intrinseco.

Questa legge dice in sostanza che se aumentano gli elettroni per drogaggio, la quantità delle lacune che si formano normalmente nel semiconduttore non rimangono costanti ma diminuisce. Analogamente, se aumento le lacune per drogaggio, il numero degli elettroni liberi diminuisce.

Per capire il perché bisogna tener presente che, oltre alla formazione delle coppie elettrone-lacuna, quando un elettrone abbandona un orbitale, vi è anche un fenomeno opposto, detto ricombinazione, che si ha quando un elettrone viene catturato da un atomo e va ad occupare una lacuna.

Ora se il numero di elettroni liberi aumenta, aumenta anche la probabilità della ricombinazione per cui le lacune tendono a diminuire. Fenomeno analogo si ha con il drogaggio di tipo p.

Approfondimento 3: Fenomeni di trasporto nei semiconduttori

I fenomeni di trasporto delle cariche in un cristallo sono influenzati da un campo elettrico (corrente di deriva o drift) oppure provocati da un gradiente di concentrazione (corrente di diffusione).

Conduzione nei metalli

In un metallo gli elettroni più esterni di valenza hanno un legame praticamente nullo con ogni singolo atomo e vanno considerati più correttamente come appartenenti ad un orbitale gigantesco che interessi l'intero reticolo cristallino. In termini di bande di energia possiamo dire che la banda occupata dagli elettroni di valenza non è completamente occupata e non vi sono livelli proibiti alle energie più elevate. Il risultato è che molti elettroni (almeno uno per atomo) risultano in grado di muoversi all'interno del metallo. Il metallo può essere allora descritto come un reticolo di ioni vincolati permeato da uno sciame di elettroni liberi rimuoversi (modello del gas elettronico).

In assenza di agenti esterni gli elettroni sono in moto casuale caratterizzato da continui urti con gli ioni. Si dice cammino libero medio la distanza media percorsa da un elettrone fra due collisioni successive. Poiché il moto di tutti gli elettroni è casuale si ha una corrente media nulla.

In presenza di un campo elettrico esterno gli elettroni vengono accelerati in una direzione privilegiata determinata dalla direzione del campo elettrico. Gli elettroni non vengono accelerati indefinitamente cioè la loro velocità non può crescere all'infinito poiché cedono energia al reticolo cristallino a causa degli urti con gli ioni.

A regime gli elettroni raggiungono una velocità finita detta velocità di deriva. Tale velocità sarà in modulo proporzionale all'intensità del campo elettrico

$$v = \mu E$$

Il coefficiente μ si misura in

$$[\mu] = \left[\frac{v}{E} \right] = \left[\frac{\text{metri}}{\text{sec ondi}} \frac{\text{metri}}{\text{volt}} \right] = \left[\frac{\text{metri}^2}{\text{sec ondi} * \text{volt}} \right]$$

ed è detto *mobilità* dell'elettrone.

Se in un tratto di conduttore di lunghezza L vi sono N elettroni e se questi impiegano un tempo T per percorrere una distanza pari ad L , il numero totale di elettroni che attraverseranno una sezione trasversale del conduttore nell'unità di tempo è pari a N/T quindi la corrente vale

$$I = \frac{Nq}{T} = \frac{Nqv}{L}$$

dove v è la velocità di deriva.

Introdotta la densità di corrente o corrente per unità di superficie si ha

$$J = \frac{I}{S} = \frac{Nqv}{LS}$$

dove S è la sezione del conduttore. Ma LS è il volume del conduttore per cui N/LS è la densità degli elettroni (numero di elettroni liberi per unità di volume) per cui

$$J = nqv = \rho v$$

dove n è la concentrazione degli elettroni e ρ è la densità di carica (in coulomb per metro cubo).

Poiché

$$J = nqv = nq\mu E = \sigma E$$

introduciamo la conduttività del metallo

$$\sigma = nq\mu$$

Che si esprime in

$$[\sigma] = \left[\frac{J}{E} \right] = \left[\frac{\text{ampere metro}}{\text{metro}^2 \text{ volt}} \right] = \left[\frac{1}{\text{ohm} * \text{metro}} \right]$$

Massa efficace

Applicando la meccanica quantistica per studiare il moto di un elettrone libero o di una lacuna in un cristallo si trova che è possibile trattare sia l'elettrone libero che la lacuna come particelle classiche fittizie con massa efficace positiva m_n ed m_p rispettivamente. Questa approssimazione risulta valida se i campi applicati sono assai più deboli dei campi periodici interni creati dagli ioni del reticolo cristallino. L'approssimazione delle masse efficaci rimuove l'aspetto quantistico del problema e consente un approccio classico per la determinazione dell'effetto dei campi elettrici esterni su elettroni liberi e lacune.

Densità di carica in un semiconduttore

Abbiamo avuto modo di incontrare l'equazione

$$np = n_i^2$$

che lega la concentrazione n degli elettroni e p delle lacune. Queste concentrazioni sono anche legate dalla legge di neutralità elettrica. Sia N_D la concentrazione di atomi donatori. Poiché ogni atomo donatore praticamente ionizza la densità totale di cariche positive sarà data da

$$N_D + p$$

In maniera analoga la densità di carica negativa sarà data da

$$N_A + n$$

dove N_A è la concentrazione di atomi accettori. Poiché il semiconduttore deve essere complessivamente neutro deve essere

$$N_D + p = N_A + n$$

In un semiconduttore drogato di tipo n sarà $N_A = 0$ e inoltre $n \gg p$ per cui

$$n_n \approx N_D$$

quindi in un semiconduttore drogato di tipo n la concentrazione degli elettroni liberi è approssimativamente pari alla densità degli atomi donatori. La concentrazione di lacune sarà data da

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_D}$$

In maniera analoga in un semiconduttore drogato di tipo p si avrà

$$p_p \approx N_A$$

$$n_p = \frac{n_i^2}{N_A}$$

Conduttività nei semiconduttori

Nel caso di un semiconduttore introduciamo una mobilità μ_n per gli elettroni ed una mobilità μ_p per le lacune. Queste particelle, in presenza di un campo elettrico E si muovono in direzioni opposte, per cui essendo di carica opposta, danno contributi che si sommano alla corrente. La densità di corrente sarà espressa da

$$J = (n\mu_n + p\mu_p)qE = \sigma E$$

Concentrazione intrinseca

Al crescere della temperatura la densità delle coppie elettrone libero-lacuna aumenta e corrispondentemente aumenta la conduttività.

Si può dimostrare che

$$n_i^2 = A_0 T^3 e^{-\frac{E_{GO}}{kT}}$$

dove E_{GO} è l'ampiezza del gap a 0 gradi kelvin, k è la costante di Boltzmann e A_0 è una costante indipendente da T. Nella tabella seguente confrontiamo, per le grandezze introdotte il germanio e il silicio

Proprietà	Germanio	Silicio
E_{GO} (elettronvolt a 0 K)	0,785	1,21
E_G (elettronvolt a 300 K)	0,72	1,1
n_i a 300 K per centimetro cubo	$2,5 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{10}$
μ_n in cm^2/Vs a 300 K	3800	1300
μ_p in cm^2/Vs a 300 K	1800	500

Ampiezza della banda di energie proibite

L'ampiezza E_G della banda di energie proibite in un semiconduttore dipende dalla temperatura.

Nel silicio si trova sperimentalmente che

$$E_G(T) = 1,21 - 3,60 \times 10^{-4} T$$

e alla temperatura di 300 K $E_G = 1,1$ eV.

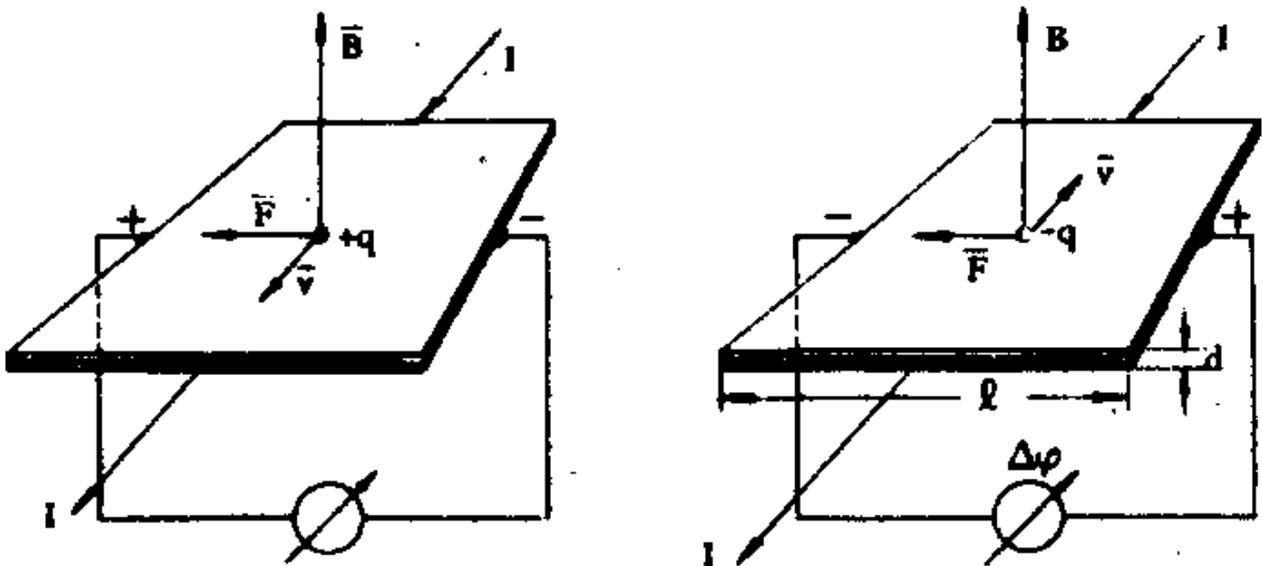
Analogamente per il germanio

$$E_G(T) = 0,785 - 2,23 \times 10^{-4} T$$

e alla temperatura di 300 K $E_G = 0,72$ eV.

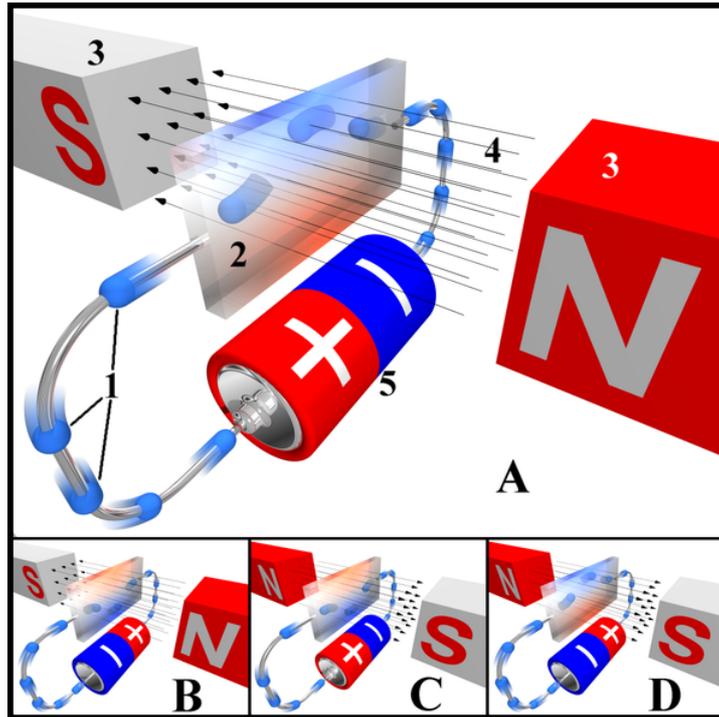
La mobilità μ varia come T^{-m} entro un campo di temperature compreso fra 100 e 400 K. Si trova inoltre che la mobilità è funzione dell'intensità del campo elettrico e rimane costante solo se $E < 10^3$ V/cm nel silicio drogato di tipo n.

Effetto Hall



Se un campione di metallo o di semiconduttore, percorso da una corrente I è posto in un campo magnetico trasversale B , viene indotto un campo E in direzione perpendicolare sia ad I che a B . Questo fenomeno è detto effetto Hall e viene utilizzato per determinare se un semiconduttore è di tipo p o di tipo n e per trovare la concentrazione dei portatori. Inoltre, misurando contemporaneamente la conduttività σ , è possibile calcolare la mobilità μ .

Se nella figura superiore supponiamo che la corrente sia in direzione positiva dell'asse x e il campo B nella direzione positiva dell'asse z , sui portatori di carica si eserciterà una forza diretta nella direzione negativa dell'asse y .



Se il semiconduttore è di tipo n , per cui la corrente è composta di elettroni, si avrà un accumulo di cariche negative sul lato sinistro per cui si manifesta una differenza di potenziale detta tensione di Hall con polarità positiva diretta verso destra.

Se la polarità della tensione di Hall è invertita vuol dire che la corrente si compone di lacune e siamo di fronte ad un semiconduttore di tipo p. Questo esperimento conferma il fatto che la lacuna si comporta come un portatore di carica positivo libero di tipo classico.

In condizioni di equilibrio il campo elettrico E dovuto all'effetto Hall deve equilibrare la forza esercitata dal campo magnetico per cui

$$qE=Bqv$$

dove q è la carica dei portatori e v è la velocità di deriva.

Ora

$$E = \frac{V_H}{d} \Rightarrow J = \rho v = \frac{I}{S} = \frac{I}{dl} \Rightarrow V_H = Ed = Bvd = \frac{BJd}{\rho} = \frac{BI}{\rho d}$$

Se si misurano V_H , B, I e d si può determinare la densità di carica. Poiché

$$\sigma = \rho\mu$$

misurando la conduttività si può determinare la mobilità.

Modulazione della conduttività

Dato che la conduttività di un semiconduttore è proporzionale alla concentrazione dei portatori liberi, essa può essere fatta aumentare aumentando n o p. I due metodi più importanti consistono nella variazione della temperatura e nell'illuminazione dei semiconduttori, poiché entrambi i fenomeni provocano la generazione di nuove coppie lacuna-elettrone.

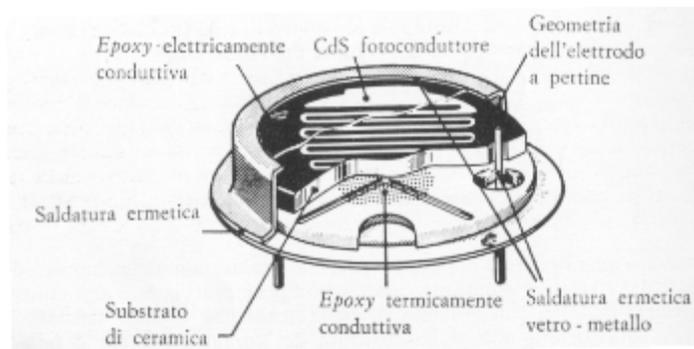
Termistori

In base all'equazione precedentemente introdotta si trova che la conduttività del germanio aumenta approssimativamente del 6% per ogni grado di aumento della temperatura mentre il silicio aumenta del 8%. Una variazione così ampia pone normalmente dei limiti all'uso dei dispositivi a semiconduttore ma in altre applicazioni è proprio questa proprietà ad essere utilizzata per realizzare i cosiddetti termistori utilizzabili ad esempio in applicazioni di termometria.



Fotoconduttori

Se un semiconduttore è esposto ad una pioggia di radiazioni la sua conduttività aumenta.



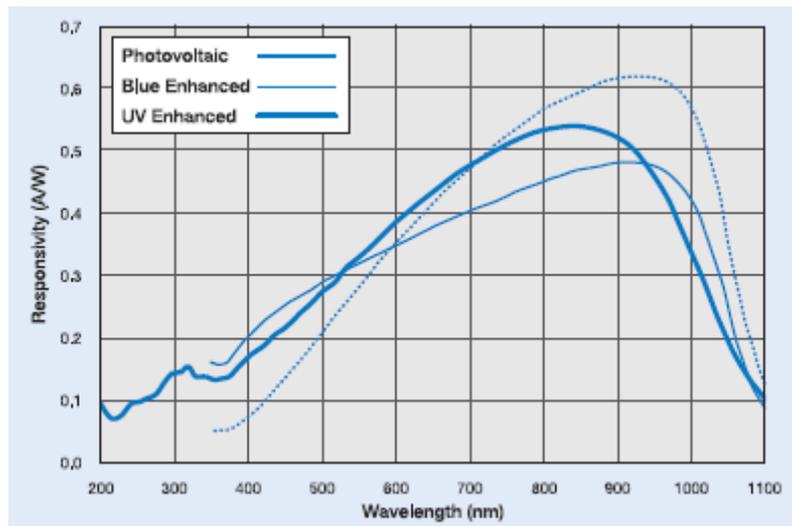
L'energia della radiazione fornita al semiconduttore ionizza i legami covalenti: i legami vengono spezzati e si formano coppie lacuna-elettrone in eccesso rispetto a quelle generate termicamente. Tale aumento di portatori di carica fa diminuire la resistenza del materiale e quindi questi dispositivi vengono chiamati fotoresistori o fotoconduttori.

La minima energia richiesta ad un fotone per l'eccitazione è rappresentata dall'energia della banda proibita del semiconduttore. La lunghezza d'onda del fotone la cui energia corrisponde ad E_G , se è espressa in micron ed E in elettronvolt è data dall'equazione

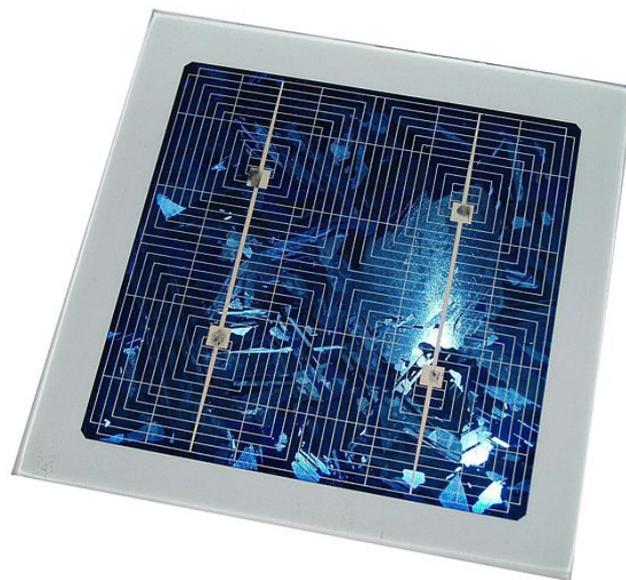
$$\lambda_c = \frac{1,24}{E_G}$$

Se la lunghezza d'onda della radiazione incidente è superiore a tale valore allora l'energia del fotone è minore dell'ampiezza della banda proibita per cui il fotone non riesce a portare un elettrone in banda di conduzione. Si parla allora di lunghezza d'onda critica.

Nella figura seguente è rappresentata la curva di sensibilità spettrale del silicio che mostra come i fotoconduttori sono dispositivi selettivi in frequenza. Questo significa che una certa intensità di luce ad una certa lunghezza d'onda non genera lo stesso numero di portatori liberi della stessa intensità di luce ad una lunghezza d'onda diversa.



Un'applicazione del fenomeno è quella dell'utilizzazione dell'energia solare mediante celle fotovoltaiche



Generazione e ricombinazione delle cariche

Abbiamo visto che in un semiconduttore intrinseco il numero delle lacune è uguale al numero di elettroni liberi. Comunque l'agitazione termica continua a generare nuove coppie elettrone-lacuna, mentre altre coppie scompaiono a causa della ricombinazione (fenomeno per il quale elettroni liberi cadono entro legami covalenti non saturi con la conseguente perdita di una coppia di portatori di carica mobili). In media una lacuna sussisterà per un tempo τ_p ed un elettrone sussisterà per un tempo τ_n prima di ricombinarsi. Questo tempo prende il nome di tempo di vita medio.

E' un parametro importante perché esso rappresenta il tempo necessario perché delle concentrazioni di elettroni e di lacune che abbiano subito delle variazioni ritornino ai loro valori di equilibrio.

Corrente di diffusione

Le cariche libere di un qualunque elemento, per effetto della agitazione termica, si muovono con una velocità media

$$V_t = \frac{1}{\tau}$$

Questo moto caotico non produce effetti, muovendosi le cariche in tutte le direzioni, per cui la corrente risultante è necessariamente nulla.

Se, però, abbiamo una distribuzione di cariche non uniforme esse tenderanno a disporsi in maniera da equilibrare la densità in ogni punto, per cui avremo una corrente risultante dovuta al moto delle cariche da zone con densità maggiori a quelle con densità minori.

Si parlerà in questo caso di "corrente di diffusione", del tutto spontanea, che si annullerà non appena raggiunta una condizione di equilibrio.

Per gli elettroni e le lacune possiamo esprimere tale corrente di diffusione con

$$J_n = q D_n \frac{dn}{dx} \quad J_p = -q D_p \frac{dp}{dx}$$

Il segno meno è dovuto al verso convenzionale della corrente, tenendo conto della carica negativa degli elettroni. I coefficienti di diffusione D_n e D_p sono legati alla mobilità tramite

$$D_n = \mu_n \frac{kT}{q} = \mu_n V_t \quad D_p = \mu_p \frac{kT}{q} = \mu_p V_t$$

Come si può notare , tali coefficienti dipendono essenzialmente dalla temperatura e non sono particolarmente elevati.

Produzione dei dispositivi a semiconduttore

Produzione del silicio

Purificazione chimica

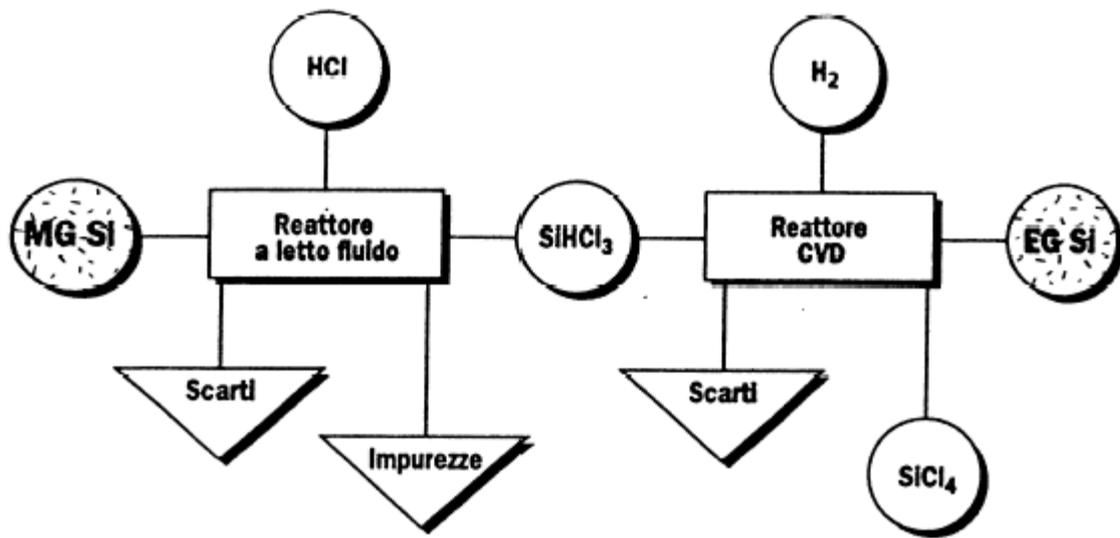
Iniziamo con la descrizione dei metodi che portano alla produzione dei cristalli di silicio da utilizzare per la produzione dei dispositivi a semiconduttore. Innanzitutto si ha la produzione di silicio metallurgico ricavato dalla silice (SiO_2). Dopo l'ossigeno, il silicio, è l'elemento più diffuso sulla crosta terrestre (28%). Allo stato puro ha struttura cristallina simile a quella del diamante. Per ottenere il silicio si parte da sabbia di rocce silicee e quarzose. Attraverso processi di riduzione, la silice, in fase di fusione perde atomi di carbonio che vengono assimilati da sostanze riducenti (sodio, carbone). La tecnica sviluppata per trasformare il SiO_2 in Si è la carboriduzione: nei forni ad arco sommerso, a temperature superiori a quelle di fusione del silicio (1550°C), viene prodotta la reazione " $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ ". La sabbia e i cristalli di quarzite vengono sistemati in un crogiolo di grafite; il crogiolo viene inserito in una camera (la "carcassa" del forno), e al suo interno vengono immersi due elettrodi di grafite; durante il funzionamento si crea un arco elettrico sommerso, e il Si liquido che si forma cola, attraverso un opportuno becco, in una lingottiera dove poi solidifica in silicio metallurgico. Questo presenta ancora una percentuale di impurità eccessive per cui tramite gassificazione e due reazioni chimiche avviene il processo Siemens. I blocchi di silicio metallurgico vengono inseriti in un reattore a letto fluido. Nel reattore viene immesso HCl in forma gassosa. Avviene così la reazione dominante " $\text{Si} + 3\text{HCl} =$



$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ ", nella quale

vengono prodotti idrogeno e triclorosilano. Il triclorosilano (aeriforme) fluisce in un filtro e poi nel reattore CVD (Chemical Vapor Deposition). Qui, tramite l'immissione di H_2 nel reattore, avviene la deposizione catalitica del silicio, secondo la reazione " $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Si} + 3\text{HCl}$ ". In entrambi i reattori la temperatura raggiunge i 1375°K . A seguito della dissociazione del triclorosilano si forma nuovamente silicio.

Il processo passa attraverso due macchine: il reattore a letto fluido e il reattore CVD.



- schema dei passaggi per la purificazione del silicio

Purificazione fisica

Un'ulteriore operazione è la purificazione fisica del silicio per eliminare ulteriori impurità mediante il metodo di raffinazione a zone. Questo metodo si basa sul fenomeno secondo il quale le impurità contenute nel silicio tendono a fondere più facilmente del silicio. L'apparecchiatura per tale processo è rappresentata in figura seguente. Il lingotto di silicio viene agganciato verticalmente mediante un mandrino in un forno a radiofrequenze, in cui si ottiene il riscaldamento del silicio mediante onde elettromagnetiche emesse da una bobina che circonda il forno. Tali onde creano correnti parassite all'interno del lingotto di silicio, che riscaldano il silicio per effetto joule. Il silicio liquido scorre lungo la superficie del lingotto e si accumula verso il basso. Il silicio ha una elevata tensione superficiale per cui il silicio liquido rimane collegato al lingotto. Con successivo raffreddamento abbiamo l'effetto complessivo di un allungamento del lingotto in cui le impurità si sono accumulate all'estremità della barretta. Il lingotto viene poi segato per eliminare questa estremità. Il procedimento viene seguito per tre, quattro volte.