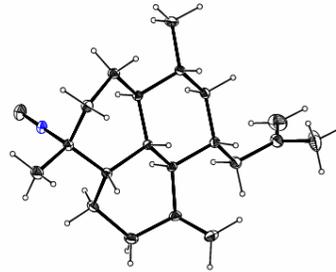




FACOLTA' DI FARMACIA

Atomi e molecole



C. A. Mattia



Equazione di Schrödinger

Permette di trovare l'autofunzione Ψ e l'autovalore E per un sistema che interagisce con un potenziale V .

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$H\Psi = E\Psi$$

C. A. Mattia



Atomi idrogenoidi

Potenziale: $E_p = -\frac{Ze^2}{r}$

3 numeri quantici (3 dimensioni)

$n \rightarrow$ energia totale (raggio medio orbitale)

$n = 1, 2, 3 \dots$

$l \rightarrow$ momento angolare (forma orbitale)

$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$

$m_l \rightarrow$ componente z di l (orientazione orbitale)

$m_l = -l, (-l + 1) .. 0, 1, 2, .. +l$

$$E_n = -E_0 Z^2/n^2$$

C. A. Mattia



Atomo d'idrogeno

$$E_n = -E_0 Z^2/n^2$$

$$E_0 = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

stato fond. $n = 1$

$$v = \Delta E/h = (0 - E_1)/h \equiv E_0/h$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$v = 3,288 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

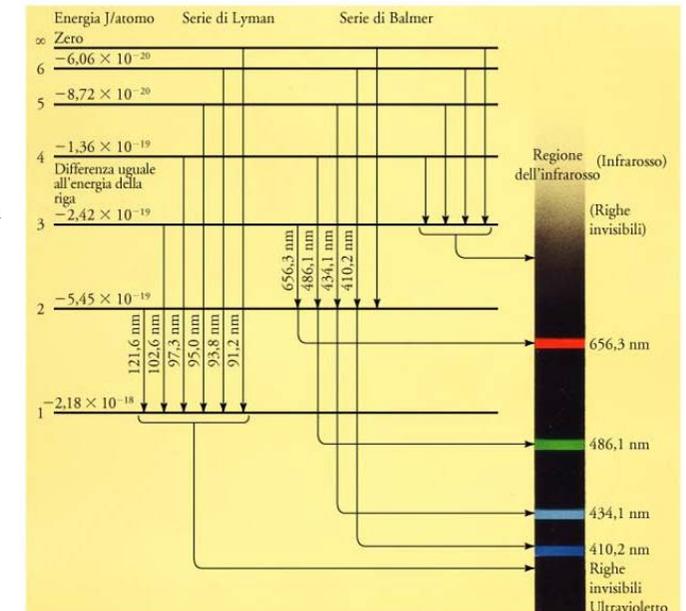
$$\lambda = c/v$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\lambda = 9,118 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda = 91,18 \text{ nm}$$

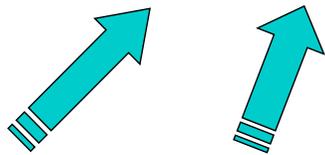
C. A. Mattia





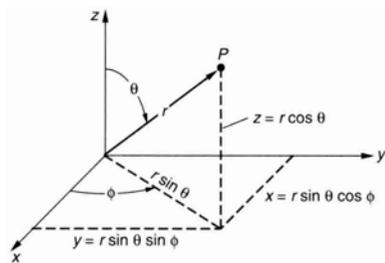
Momento angolare

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$



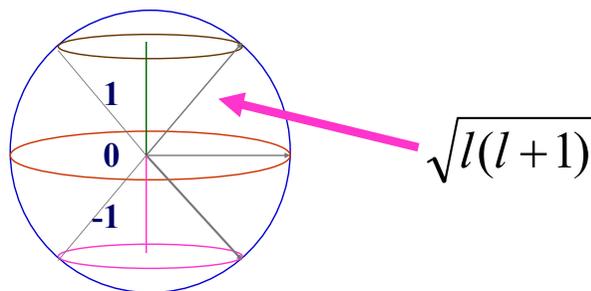
radiale

angolare



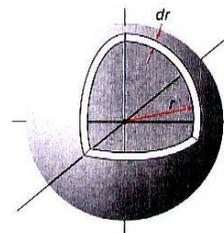
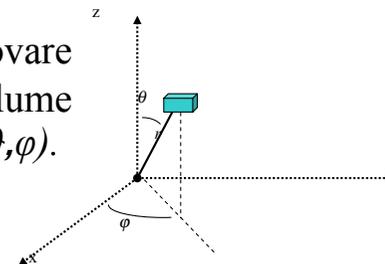
$$l = 1$$

$$m_l = -1, 0, 1$$



Interpretazione fisica di Ψ

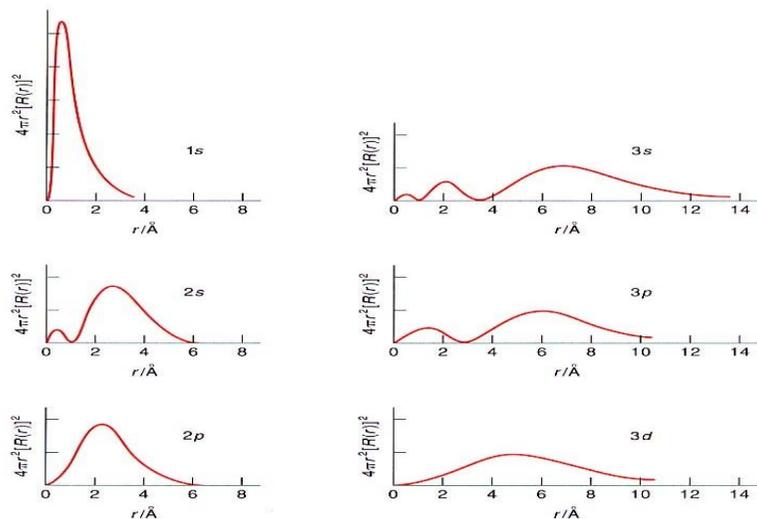
$|\Psi|^2$ fornisce la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume infinitesimo intorno al punto (r, ϑ, φ) .



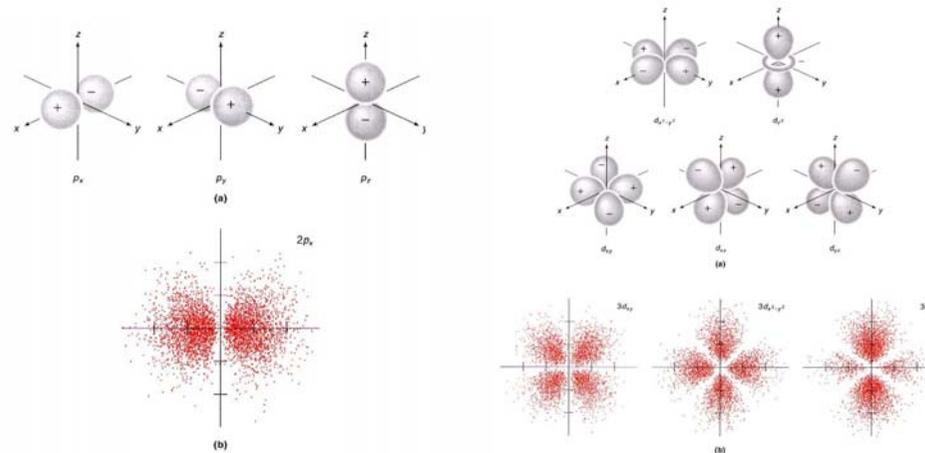
La funzione di distribuzione radiale $4\pi r^2 |\Psi|^2$ fornisce la probabilità di rinvenire l'elettrone in un guscio di raggio r, ovvero a distanza intorno a r per tutti i possibili valori angolari.



Atomi



Atomi

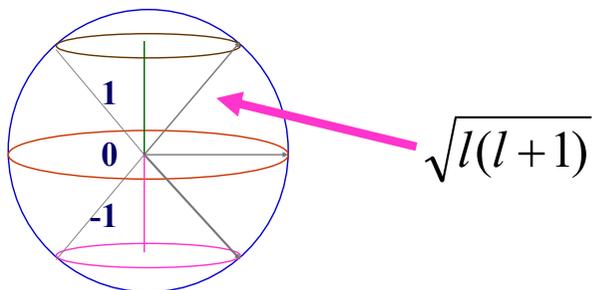




Stern-Gerlach

$$l = 1$$

$$m_l = -1, 0, 1$$



In presenza di campi magnetici i fasci di atomi si sarebbero dovuti suddividere a seconda del valore di m_l .

Numero di fasci: $2l+1$ (dispari).

Risultato: 2 fasci.

$$m_s = \pm 1/2$$

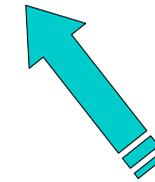


Funzioni di spin

$$\phi = \psi(x, y, z)S(s)$$



funzione spaziale orbitale



funzione di spin

spin-orbitale

$$S(s) = \alpha, \beta$$

$$\Phi = \Psi\alpha$$

$$\Phi = \Psi\beta$$



Principio di esclusione

$$|\Phi(a,b)|^2 = |\Phi(b,a)|^2$$

$$\Phi(a,b) = \pm \Phi(b,a)$$

$$f(x,y) = x^3 + y^3$$

$$f(y,x) = +f(x,y)$$

$$f(x,y) = x^3 - y^3$$

$$f(y,x) = -f(x,y)$$

$$\Phi(a,b) = \Phi(b,a)$$

simmetrica (bosoni)

$$\Phi(a,b) = -\Phi(b,a)$$

antisimmetrica (fermioni)

Gli elettroni si comportano da fermioni.



Antisimmetria

$$f_s \cdot g_s = F_s$$

$$f_a \cdot g_a = F_s$$

$$f_s \cdot g_a = F_a$$

$$f_a \cdot g_s = F_a$$

$f(a)g(b)$ \rightarrow $f(a)g(b) + f(b)g(a)$ simmetrica
 \rightarrow $f(a)g(b) - f(b)g(a)$ antisimmetrica

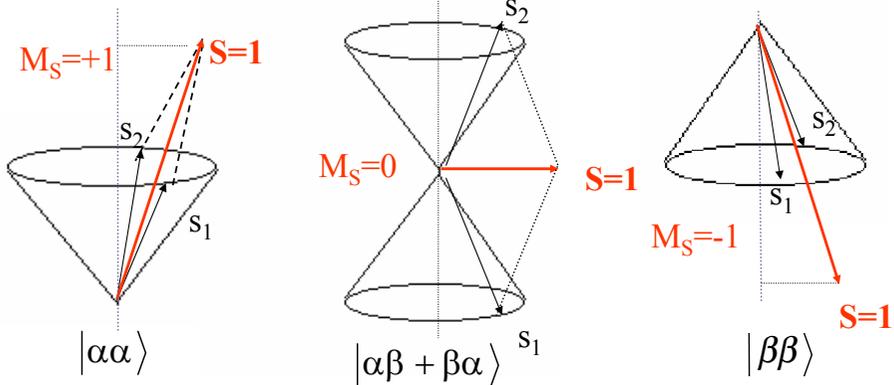
$$\begin{vmatrix} f(a) & g(a) \\ f(b) & g(b) \end{vmatrix}$$

$f(a)g(b) - f(b)g(a)$ svanisce se $g = f$



Spin totale

S=1 (simmetrica)



$|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$ S=0 (antisimmetrica)



Singoletti e tripletti

$$\Phi_a = \Psi \cdot S \begin{cases} \Psi_a \cdot S_s \\ \Psi_s \cdot S_a \end{cases}$$

$$\Psi = f \cdot g \quad f = g \Rightarrow S_a \text{ singoletto}$$

$$1s^2 = 1s\alpha \cdot 1s\beta$$

$f \neq g \Rightarrow$ singoletto e tripletto

$$1s2s = 1s\alpha \cdot 2s\alpha$$

$$1s2s = 1s\beta \cdot 2s\beta \quad \text{tripletto}$$

$$1s2s = 1s\alpha \cdot 2s\beta$$

$$1s2s = 1s\alpha \cdot 2s\beta \quad \text{singoletto } S_a (\Psi_s)$$



Atomi

Dato un set di funzioni

$$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$$

si ricava Ψ_1'

$$\Psi_1', \Psi_2, \dots, \Psi_n$$

dal set
 $\Psi_1', \Psi_2', \dots, \Psi_n'$
 si ottiene il set
 $\Psi_1'', \Psi_2'', \dots, \Psi_n''$
 ecc....

Il procedimento
 viene condotto
 iterativamente fino
 a convergenza.

$$\Psi_2'$$

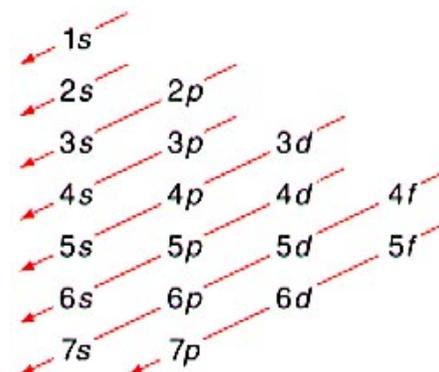
$$\Psi_1', \Psi_2', \dots, \Psi_n'$$

$$\Psi_3', \Psi_4', \dots, \Psi_n'$$

$$\Psi_1', \Psi_2', \dots, \Psi_n'$$



Atomi



Ordine di
 riempimento dei
 livelli energetici
 in atomi
 polielettronici

Regola di Hund

Principio dell'Aufbau



Configurazione elettronica

Atomic Number	Symbol	Electron Configuration	Atomic Number	Symbol	Electron Configuration	Atomic Number	Symbol	Electron Configuration
1	H	1s ¹	37	Rb	[Kr]5s ¹	73	Ta	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
2	He	1s ²	38	Sr	[Kr]5s ²	74	W	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
3	Li	[He]2s ¹	39	Y	[Kr]5s ² 4d ¹	75	Re	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
4	Be	[He]2s ²	40	Zr	[Kr]5s ² 4d ²	76	Os	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
5	B	[He]2s ² 2p ¹	41	Nb	[Kr]5s ¹ 4d ⁴	77	Ir	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
6	C	[He]2s ² 2p ²	42	Mo	[Kr]5s ¹ 4d ⁵	78	Pt	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
7	N	[He]2s ² 2p ³	43	Tc	[Kr]5s ² 4d ⁵	79	Au	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	44	Ru	[Kr]5s ¹ 4d ⁷	80	Hg	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	45	Rh	[Kr]5s ¹ 4d ⁸	81	Tl	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	82	Pb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
11	Na	[Ne]3s ¹	47	Ag	[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	83	Bi	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
12	Mg	[Ne]3s ²	48	Cd	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	84	Po	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
13	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	49	In	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	85	At	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	50	Sn	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	86	Rn	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	51	Sb	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	87	Fr	[Rn]7s ¹
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	52	Te	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	88	Ra	[Rn]7s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	53	I	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	89	Ac	[Rn]7s ² 6d ¹
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	54	Xe	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	90	Th	[Rn]7s ² 6d ²
19	K	[Ar]4s ¹	55	Cs	[Xe]6s ¹	91	Pa	[Rn]7s ² 5f ² 6d ¹
20	Ca	[Ar]4s ²	56	Ba	[Xe]6s ²	92	U	[Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹

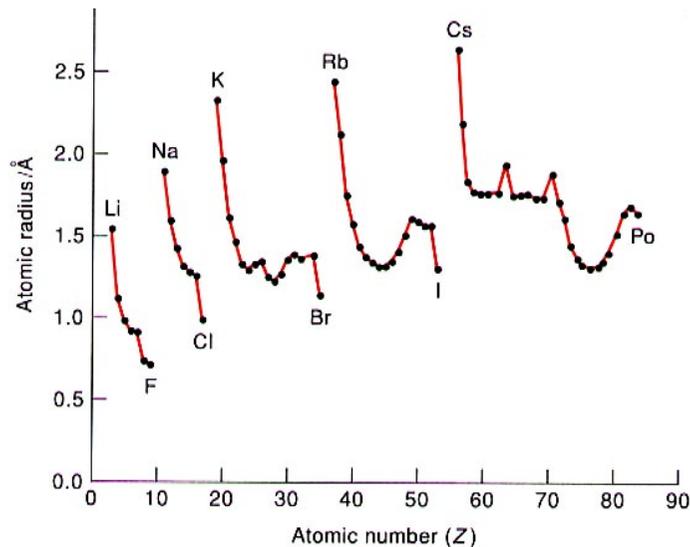


Configurazione elettronica

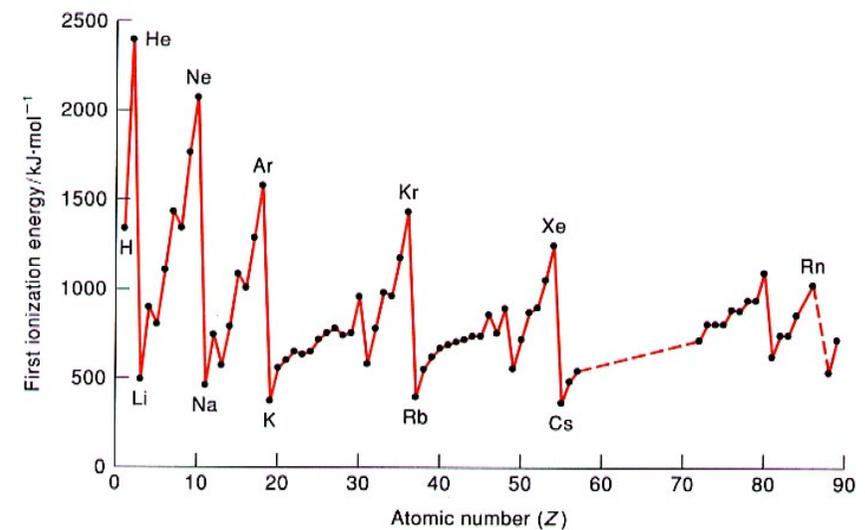
Atomic Number	Symbol	Electron Configuration	Atomic Number	Symbol	Electron Configuration	Atomic Number	Symbol	Electron Configuration
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	53	I	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	89	Ac	[Rn]7s ² 6d ¹
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	54	Xe	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	90	Th	[Rn]7s ² 6d ²
19	K	[Ar]4s ¹	55	Cs	[Xe]6s ¹	91	Pa	[Rn]7s ² 5f ² 6d ¹
20	Ca	[Ar]4s ²	56	Ba	[Xe]6s ²	92	U	[Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹
21	Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	57	La	[Xe]6s ² 5d ¹	93	Np	[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹
22	Ti	[Ar]4s ² 3d ²	58	Ce	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	94	Pu	[Rn]7s ² 5f ⁶
23	V	[Ar]4s ² 3d ³	59	Pr	[Xe]6s ² 4f ³	95	Am	[Rn]7s ² 5f ⁷
24	Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	60	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴	96	Cm	[Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹
25	Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	61	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵	97	Bk	[Rn]7s ² 5f ⁹
26	Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	62	Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶	98	Cf	[Rn]7s ² 5f ¹⁰
27	Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	63	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷	99	Es	[Rn]7s ² 5f ¹¹
28	Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	64	Gd	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	100	Fm	[Rn]7s ² 5f ¹²
29	Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	65	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹	101	Md	[Rn]7s ² 5f ¹³
30	Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	66	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰	102	No	[Rn]7s ² 5f ¹⁴
31	Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	67	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹	103	Lr	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹
32	Ge	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	68	Er	[Xe]6s ² 4f ¹²	104	Rf	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ²
33	As	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	69	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³	105	Db	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³
34	Se	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	70	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	106	Sg	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴
35	Br	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	71	Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	107	Bh	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵
36	Kr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	72	Hf	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	108	Hs	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶
						109	Mt	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷



Raggi atomici

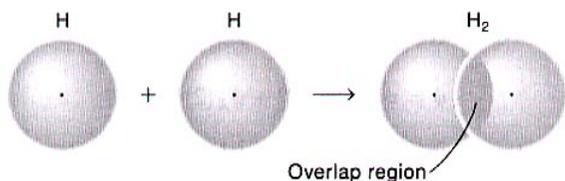


Energia prima ionizzazione





Legame di valenza (VB)



Atomi sono lontani (∞) $\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2)$

Atomi vicini (elettroni indistinguibili) \Rightarrow 1 su b e 2 su a

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)$$

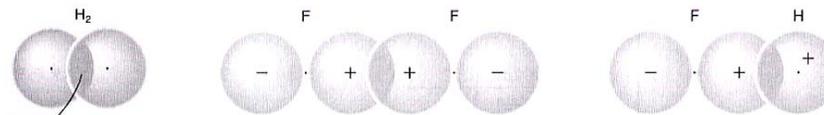
o gli elettroni su uno stesso atomo (legame ionico) H-H^+

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1) + \lambda[\Psi_a(1)\Psi_a(2) + \Psi_b(2)\Psi_b(1)]$$

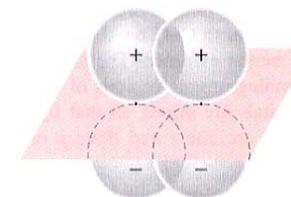


Legami

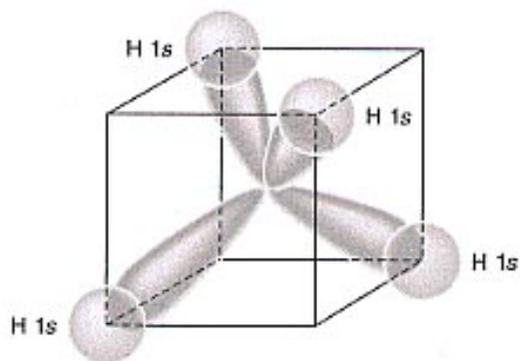
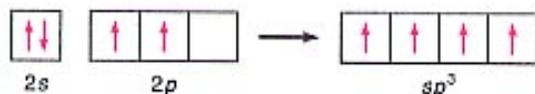
Sovrapposizione di orbitali s, di orbitali p lungo l'asse internucleare, ... formazione legame σ



Sovrapposizione fianco a fianco di orbitali p, ... formazione legame π



Orbitali ibridi

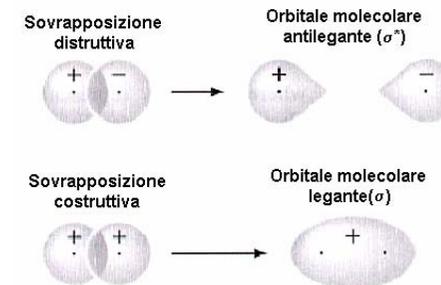
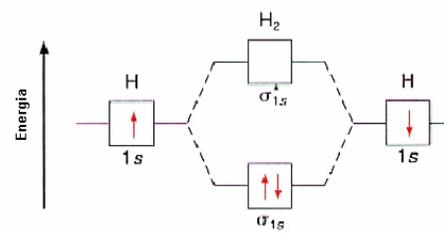


Orbitali molecolari (MO)

Combinazione lineare di orbitali atomici

orbitali leganti

orbitali antileganti

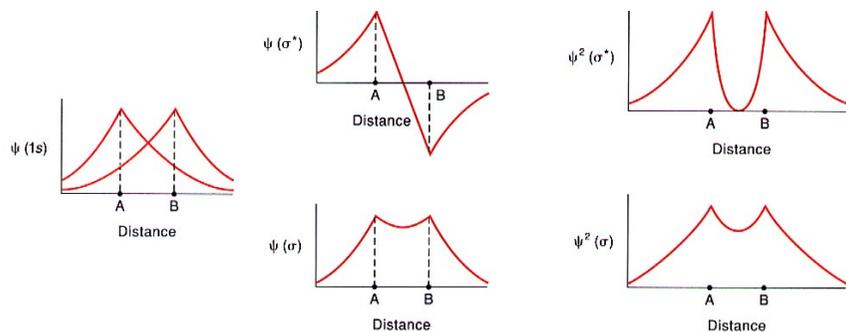


Ordine di legame

$$\frac{1}{2}(\text{num. elettr. leganti} - \text{num. elettr. antileganti})$$



Orbitali molecolari

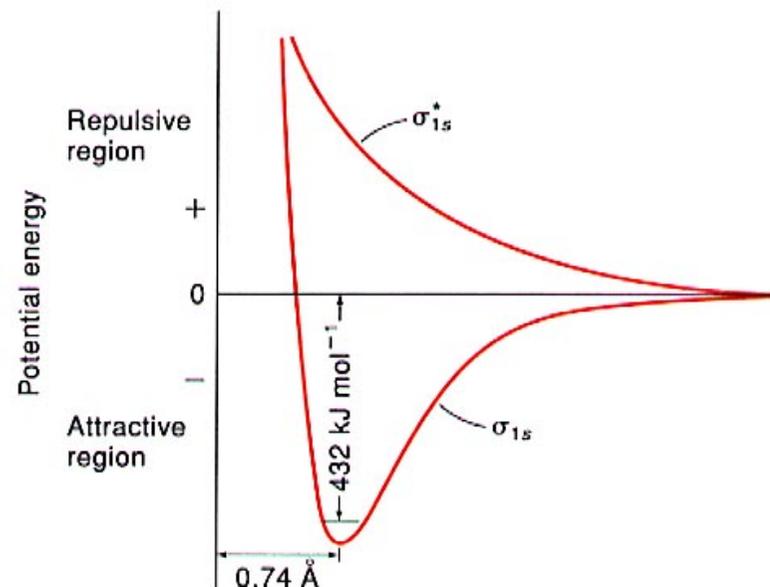


$$\Psi(\sigma) = N(\Psi_a + \Psi_b)$$

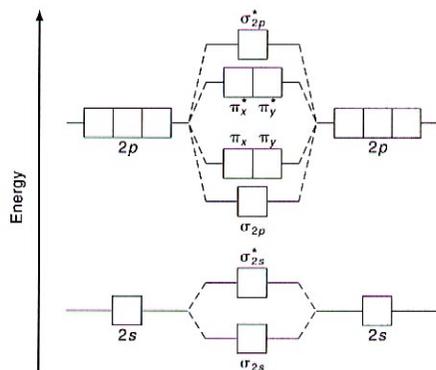
$$\Psi(\sigma^*) = N(\Psi_a - \Psi_b)$$



Energia potenziale



Molecole biatomiche

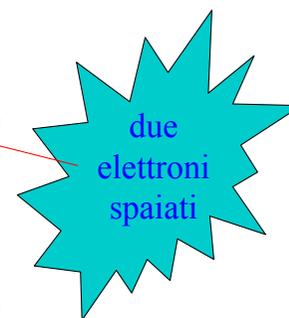
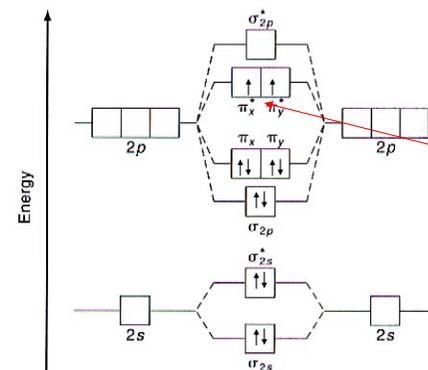


Molecule	Electron configuration [†]	Bond Order
H ₂	(σ _{1s}) ²	1
Li ₂	KK(σ _{2s}) ²	1
B ₂	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _x) ¹ (π _y) ¹	1
C ₂	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _x) ² (π _y) ²	2
N ₂	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _x) ² (π _y) ² (σ _{2p}) ²	3
O ₂	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ¹ (π _y [*]) ¹	2
F ₂	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ² (π _y [*]) ²	1



Molecola O₂

ordine di legame
(6-2)/2 = 2



La teoria del legame di valenza non prevede il paramagnetismo della molecola di ossigeno.

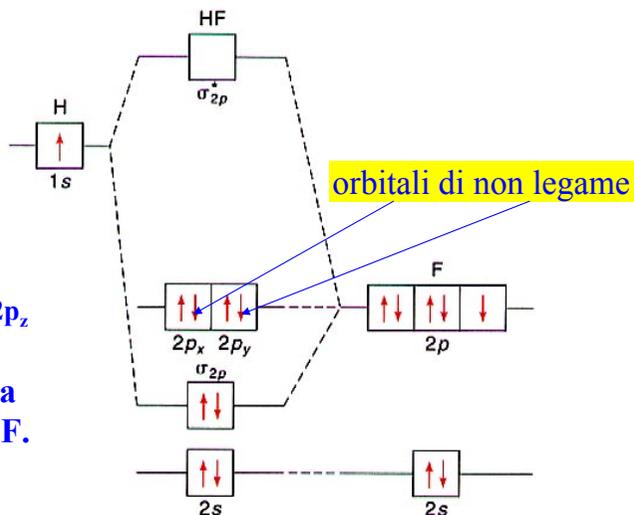




Acido fluoridrico

L'orbitale antilegante ha uno spiccato carattere di Ψ_{1s} dell'idrogeno.

$\Psi(\sigma) = C_1\Psi_{1s} + C_2\Psi_{2p_z}$
 $C_2 \gg C_1$
densità elettronica più spostata verso F.



Risonanza e delocalizzazione

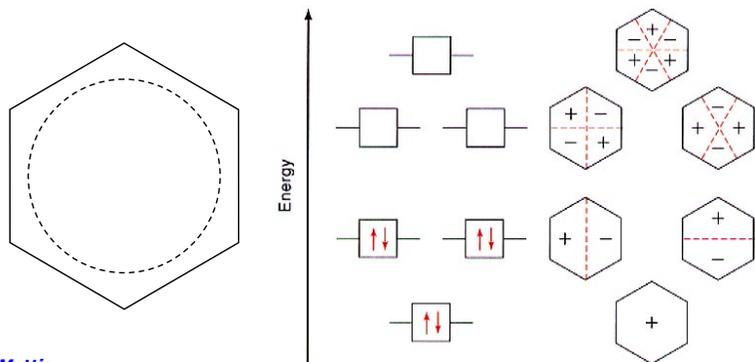
La teoria VB descrive una molecola mediante strutture di risonanza, ovvero mediante due o più strutture di Lewis, che singolarmente sono inadeguate e non rappresentano completamente la molecola (il benzene è descritto da almeno 5 strutture e l'antracene $C_{14}H_{10}$ da più di 400).

La teoria MO utilizza un approccio alternativo facendo ricorso alla delocalizzazione degli elettroni sugli orbitali molecolari (nel benzene gli elettroni π non sono circoscritti a coppie di atomi, ma uniformemente distribuiti su tutta la molecola, dando luogo a sei legami C-C della stessa lunghezza ed energia).



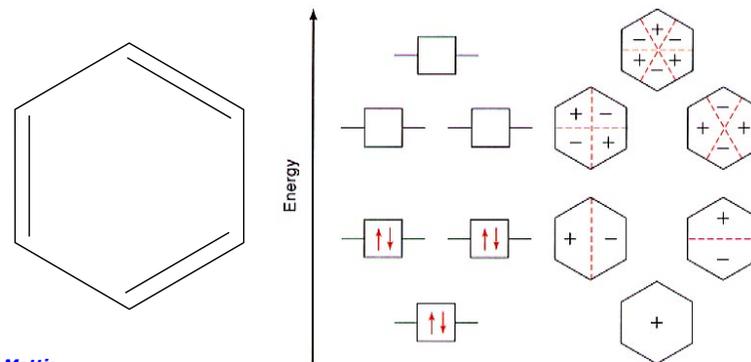
Benzene

La trattazione dei sistemi coniugati mette in evidenza che l'energia di queste molecole è più bassa rispetto a quella calcolata senza la delocalizzazione, ovvero viene introdotto, ma con significato diverso rispetto al VB, il concetto di energia di risonanza.



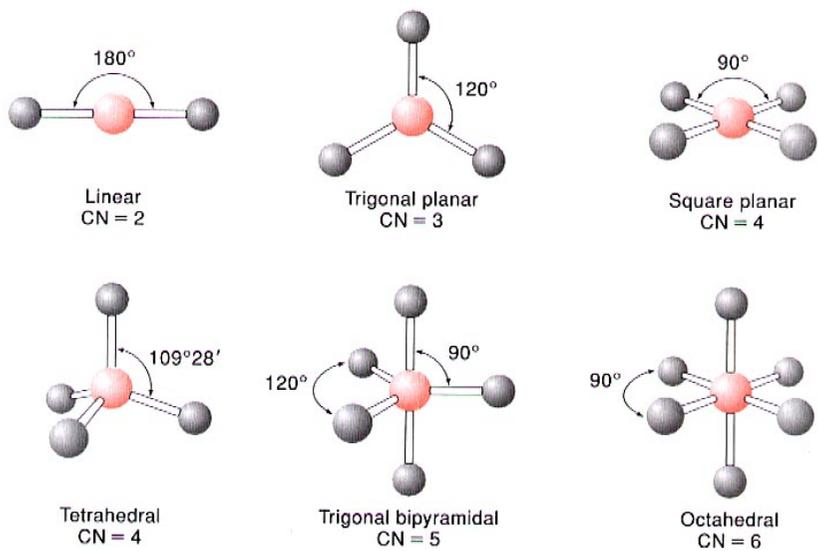
Benzene

La trattazione dei sistemi coniugati mette in evidenza che l'energia di queste molecole è più bassa rispetto a quella calcolata senza la delocalizzazione, ovvero viene introdotto, ma con significato diverso rispetto al VB, il concetto di energia di risonanza.





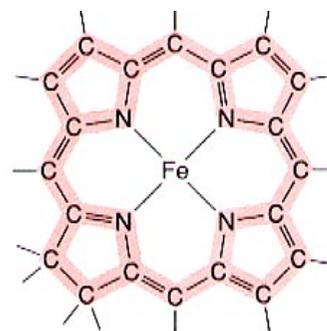
Composti di coordinazione



CN indica il numero di coordinazione

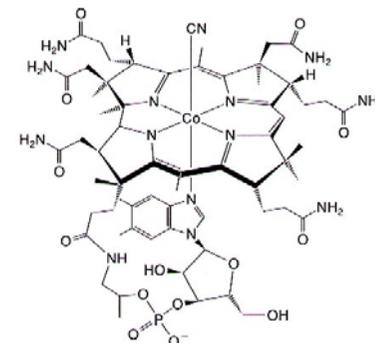


Sistemi biologici

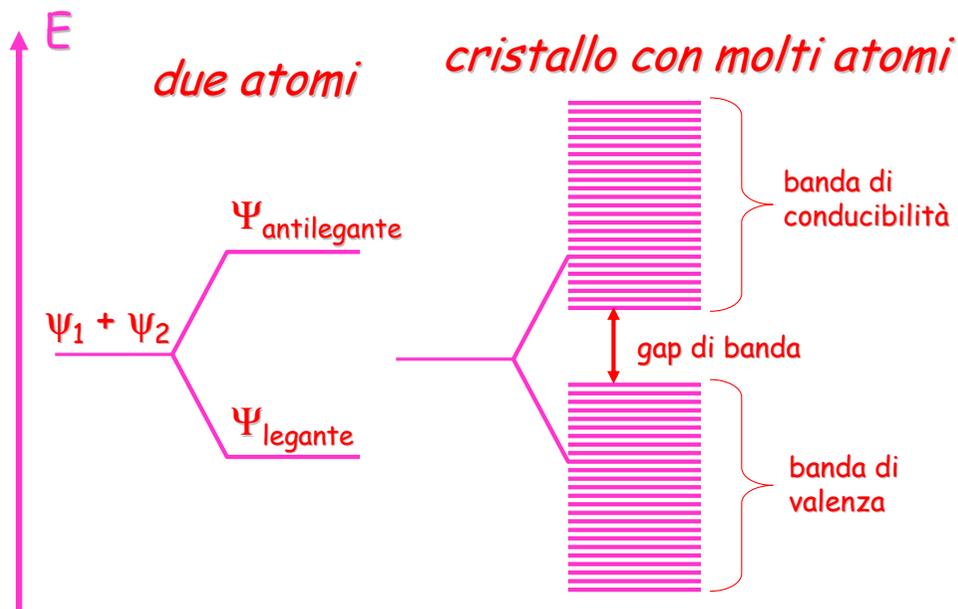


Il Fe^{2+} ottaedrico sia nella mioglobina che nell'emoglobina è legato, oltre che alla porfirina, all'azoto di una istidina e all'ossigeno o in sua assenza all'acqua (nella clorofilla lo ione metallico è il Mg^{2+}).

Vitamina B₁₂

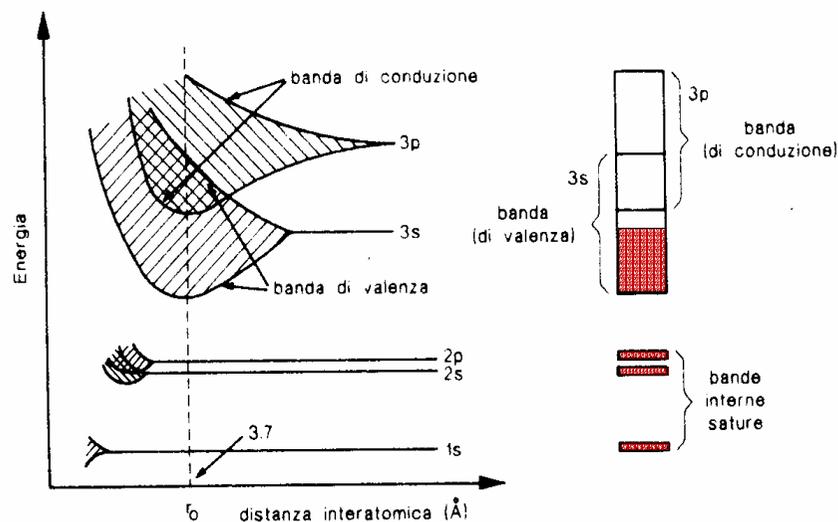


Teoria delle bande



Teoria delle bande

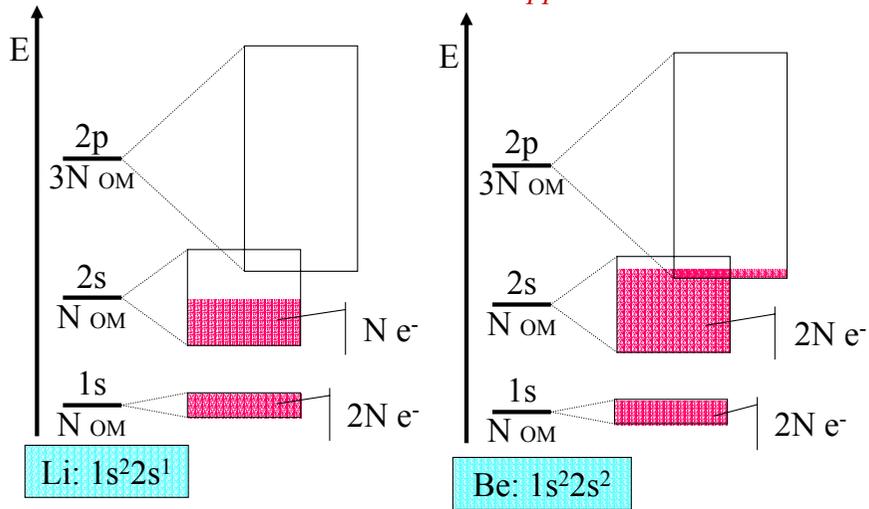
Formazione delle bande in un cristallo metallico di Na





Conduttori, isolanti e semiconduttori

Conduttore: banda di valenza solo *parzialmente riempita*
banda di valenza *satura* ma *sovrapposta* con bande vuote



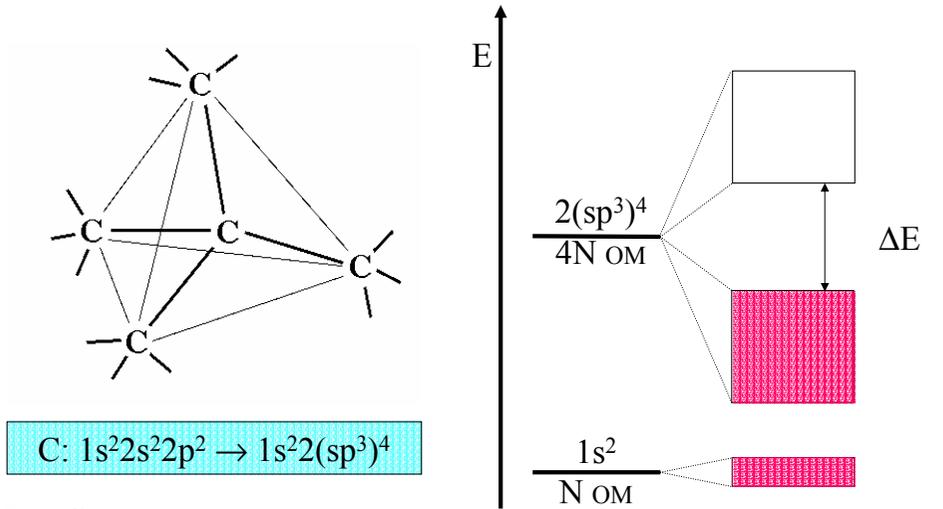
C. A. Mattia

37



Conduttori, isolanti e semiconduttori

Isolante: banda di valenza *satura* e *separata* dalla banda di conduzione da un dislivello (GAP) energetico *molto elevato*



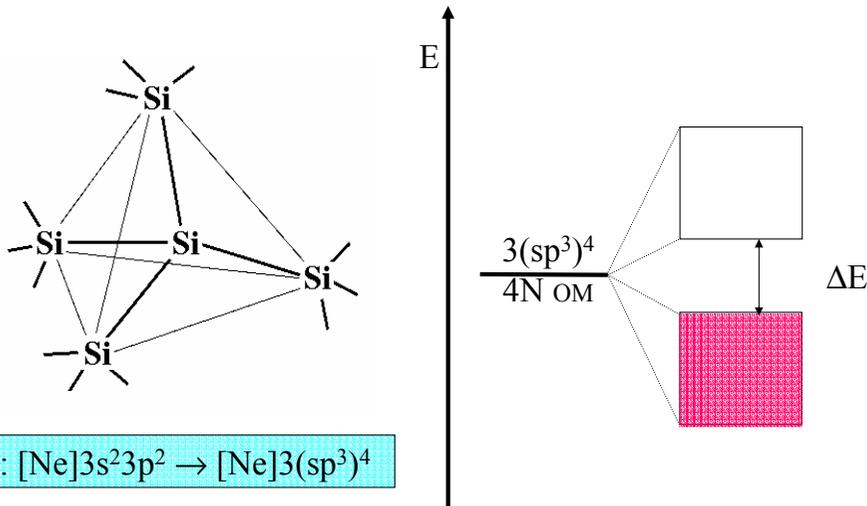
C. A. Mattia

38



Conduttori, isolanti e semiconduttori

Semiconduttori: banda di valenza *satura* e *separata* dalla banda di conduzione da un dislivello (GAP) energetico *piccolo*



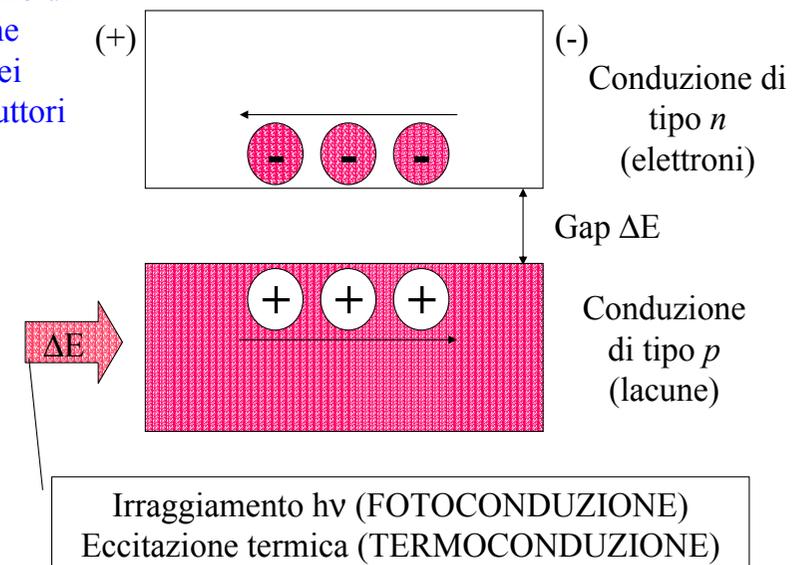
C. A. Mattia

39



Conduttori, isolanti e semiconduttori

Meccanismo di conduzione elettrica nei semiconduttori puri

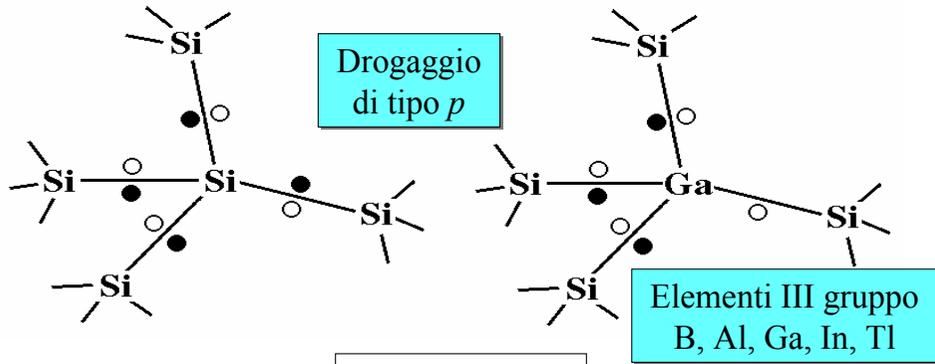


C. A. Mattia

40



Drogaggio dei semiconduttori

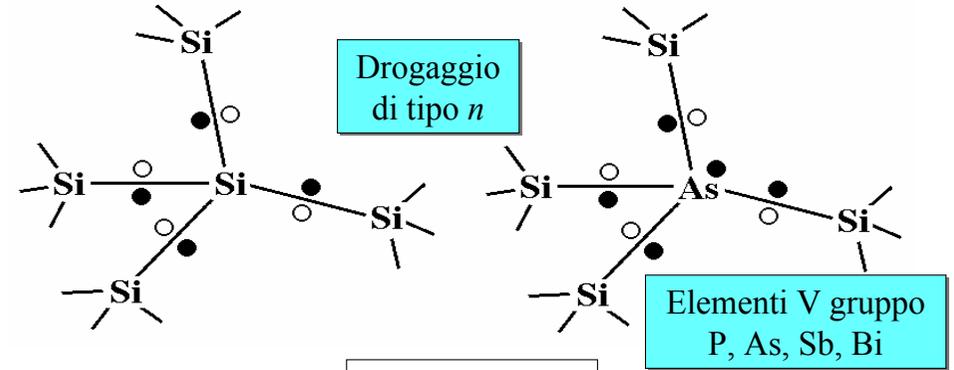


Banda di conduzione

Banda di valenza Conduzione di tipo *p*



Drogaggio dei semiconduttori



Banda di conduzione Conduzione di tipo *n*

Banda di valenza

Superconduttori