

LA STRUTTURA DELLE MOLECOLE

Meccanica Quantistica e Orbitali Atomici

LE MOLECOLE

Le molecole sono i costituenti di tutta la materia e possono essere considerate degli *oggetti* costruiti con componenti chiamati atomi che a loro volta hanno una complessa struttura composta da un nucleo con neutroni e protoni circondato all'esterno da elettroni

Le molecole sono oggetti molto piccoli, non visibili direttamente, esse hanno comunque delle dimensioni (tra 0,1 e 100 nm), una massa (tra 10^{-24} e 10^{-20} g) e delle forme molto variabili dipendenti da come gli atomi della molecola si assemblano tra di loro.

Si è scoperto che, per la loro piccolissima dimensione, esse hanno un comportamento particolare differente dagli oggetti macroscopici che siamo abituati a vedere.

I componenti delle molecole, gli atomi, posseggono al loro interno particelle come i protoni e gli elettroni con una carica elettrica. Gli elettroni, con la loro carica elettrica giocano un ruolo fondamentale nel tenere uniti gli atomi che formano una molecola

MATERIA



MOLECOLE

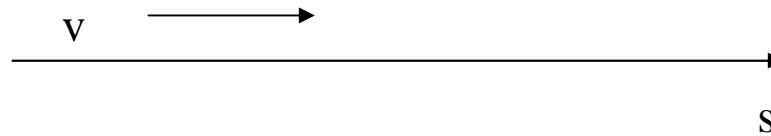
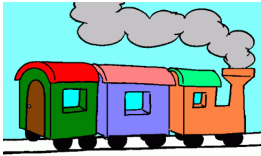


ATOMI

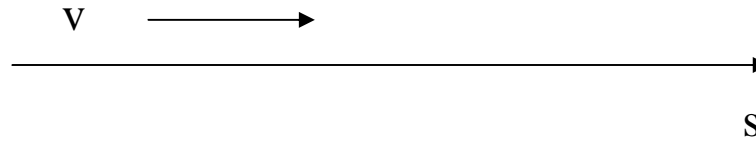


PROTONI, NEUTRONI, ELETTRONI

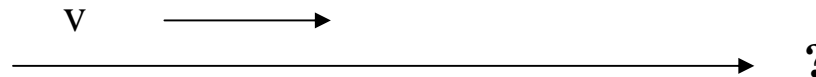
DIFFERENZA TRA OGGETTI MACROSCOPICI E OGGETTI DI DIMENSIONI ATOMICHE



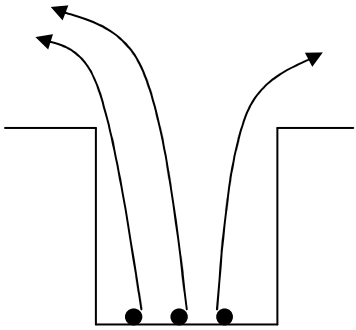
$$s = v t$$



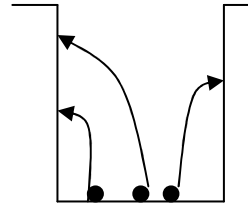
elettrone



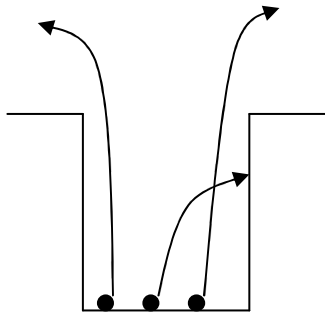
Possiamo solo calcolare la
probabilità che ha l'elettrone di
trovarsi nel punto s al tempo t



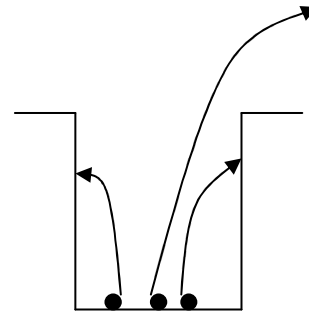
Pulci con sufficiente energia per uscire dal buco



Pulci con insufficiente energia per uscire dal buco



Elettroni con sufficiente energia per uscire dal buco



Elettroni con insufficiente energia per uscire dal buco

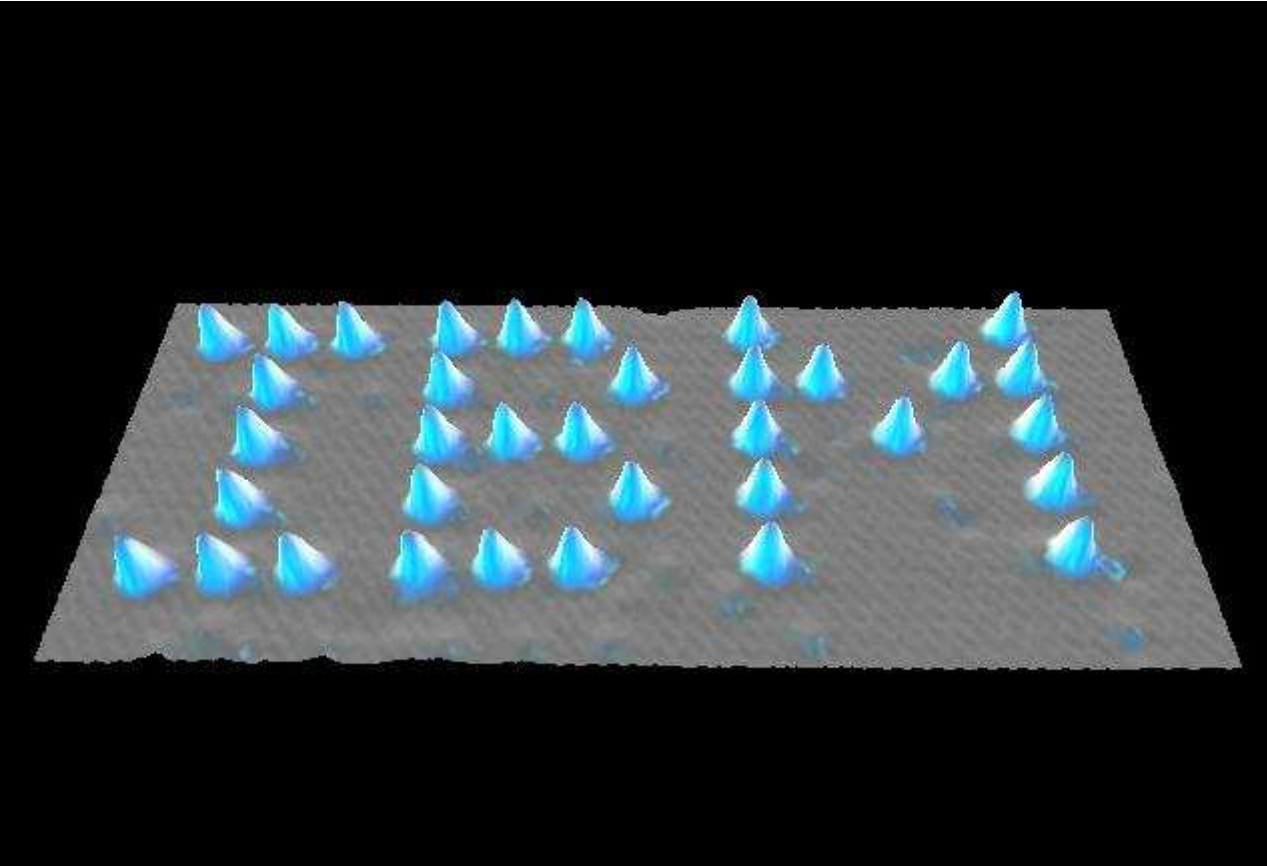
EFFETTO ANTITUNNEL

EFFETTO TUNNEL

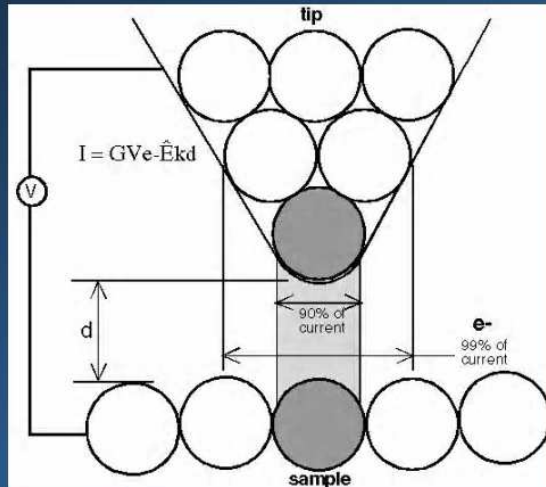
PROBABILITA' ED EFFETTI TUNNEL E ANTITUNNEL

L'effetto tunnel si manifesta anche se tutti gli elettroni della buca hanno la stessa energia, insufficiente a saltarne fuori, tuttavia la probabilità che un elettrone salti fuori è tanto più bassa quanto più elevata è la differenza tra l'energia che possiede l'elettrone e quella necessaria per saltare fuori.

Lo stesso vale per l'effetto antitunnel la probabilità che un elettrone ha di non riuscire a saltare fuori è tanto più alta quanto minore è la differenza di energia tra quella che possiede l'elettrone (sufficiente a uscire dalla buca) e l'energia minima necessaria per uscire dalla buca.



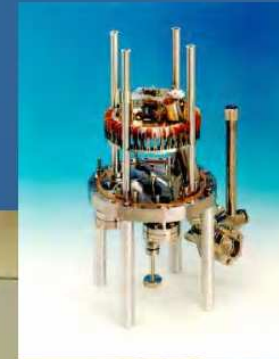
Scanning Tunneling Microscopy (STM)



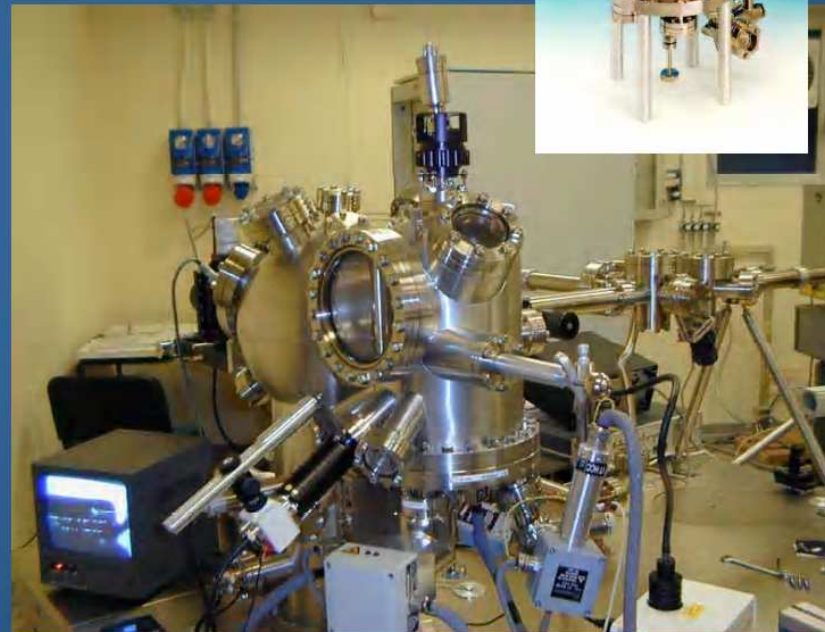
POLITECNICO DI MILANO



NEMAS



- Scanning tunneling spectroscopy (electronic surface density of states)
- Current Imaging Tunneling Spectroscopy



LA PROBABILITA'



Testa o croce ?

Vi è il 50% di probabilità che esca testa e il 50% che esca croce

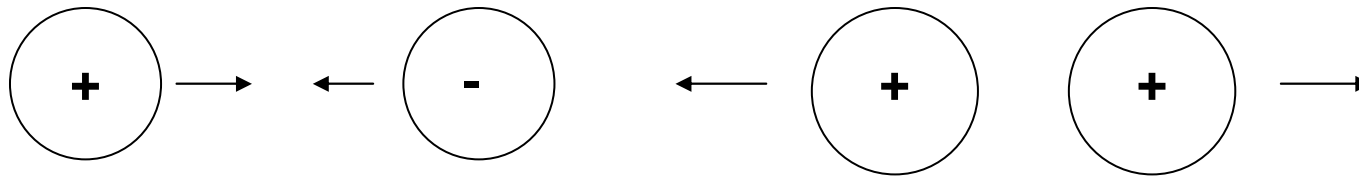


Quale è la probabilità che esca il 3 ?

Vi sono 6 facce e quindi la probabilità è di una su sei e quindi del 16,7 %

In matematica la probabilità si esprime non solo come % ma anche con un numero compreso tra 0 e 1 dove 0 o 0% significa che l'evento non accade mentre 1 o 100% si è sicuri che l'evento accade.

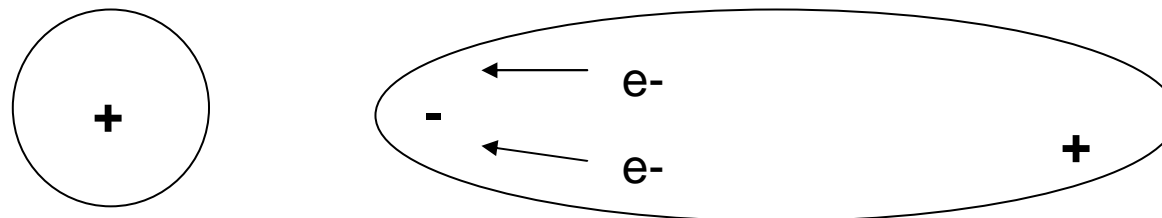
LE FORZE ELETTRICHE



Legge di Coulomb : $F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$ se $q_1 = q_2$ allora $q = r(F/k)^{1/2}$

La forza F è la stessa che si esercita tra gli elettroni e i protoni del nucleo atomico

POLARIZZAZIONE :



ENERGIA NELLA MECCANICA “CLASSICA”

Energia cinetica: $K = \frac{1}{2} mv^2$

Energia potenziale: $V = mgh$

Energia totale : $E = K + V = \frac{1}{2} mv^2 + mgh$

ENERGIA NELLA MECCANICA QUANTISTICA

Equazione di Schrödinger

Operatore complesso chiamato Hamiltoniano.

Gli operatori in matematica sono i simboli che servono a fare un'operazione. Es: + , x , $\sqrt{\quad}$, log , ecc.

Energia della particella
(esempio: elettrone)

$$H\psi = E\psi$$

Funzione matematica detta "funzione d'onda"

Risolvere l'equazione di Schrödinger significa trovare la giusta forma della funzione ψ che soddisfa l'equazione (In matematica sono funzioni ad esempio: $y = ax$, $y = c + bx^2$, ecc.)

La funzione ψ ci permette anche di calcolare la probabilità che una particella ha di trovarsi in un certo posto o avere una certa energia, ecc.

METAFORA DELL'EQUAZIONE DI SCHROEDINGER

L'equazione di Schrödinger è composta da un operatore H (detto hamiltoniano) che agisce su una funzione ψ (detta funzione d'onda) il cui risultato è la funzione stessa moltiplicata per una costante che risulta pari al valore dell'energia E del sistema.

$$H\psi = E \psi$$

Possiamo avere un'idea di come funziona l'equazione immaginando un qualsiasi operatore matematico, ad esempio: “moltiplica la funzione per 2 e quindi aggiungi 5”, da cui avremo per analogia:

$$\{\text{operatore } f(x)\} = E f(x)$$

Se per semplicità la funzione è uguale a una costante: $f(x) = a$, è facile ricavare E da:

$$E = \{\text{operatore } a\}/a$$

Si noti che in questo caso per ogni funzione (valore di a) che soddisfa l'equazione esiste uno specifico valore di E . In effetti risolvere l'equazione di Schrödinger significa trovare la forma di una serie di funzioni ψ ognuna delle quali corrisponde a un specifico valore di energia E (quantizzazione dell'energia). La funzione ψ ci permette poi di determinare la probabilità di trovare ad esempio un elettrone in una certa posizione attorno al nucleo atomico in tutto lo spazio che circonda il nucleo, e questo vale però per una specifica funzione ψ associata a una particolare energia E dell'elettrone. Se l'energia dell'elettrone cambia, cambia anche la funzione ψ e viceversa.

UTILIZZAZIONE DELL'EQUAZIONE DI SCHROEDINGER

L'equazione di Schrödinger in chimica è utile per determinare l'energia e la funzione ψ degli elettroni che ci permette di localizzarli in zone precise in cui vi è un'alta probabilità di trovarli (orbitali). La sua soluzione ci fornisce quindi le possibili energie e i possibili orbitali corrispondenti in cui vi è un'elevata probabilità di trovarli.

Essa si applica quindi agli atomi costituiti da un nucleo e uno o più elettroni, ma anche alle molecole costituite da almeno due nuclei e almeno due o più elettroni (molecola biatomica) o da più di due nuclei e numerosi elettroni (molecole poliatomiche). In ogni caso l'equazione ci fornisce i livelli di energia possibili per gli elettroni e i possibili corrispondenti orbitali che, nel caso degli atomi, contengono solo un nucleo mentre, per le molecole, contengono almeno due o più nuclei.

DIFFERENZE TRA MECCANICA QUANTISTICA E MECCANICA “CLASSICA”

- Mentre in meccanica “classica” è sempre possibile stabilire dove si trova una certa particella e che proprietà ha, in meccanica quantistica si può solo stabilire la probabilità che una particella si trovi in un certo posto o che abbia una certa energia, ecc.
- Le particelle possono avere inoltre proprietà, come quella di natura magnetica detta *spin*, che non si ritrovano nei corpi macroscopici
- In meccanica quantistica certe grandezze come l’energia o lo spin possono avere solo valori precisi “quantizzati” e non qualsiasi valore come in meccanica “classica”

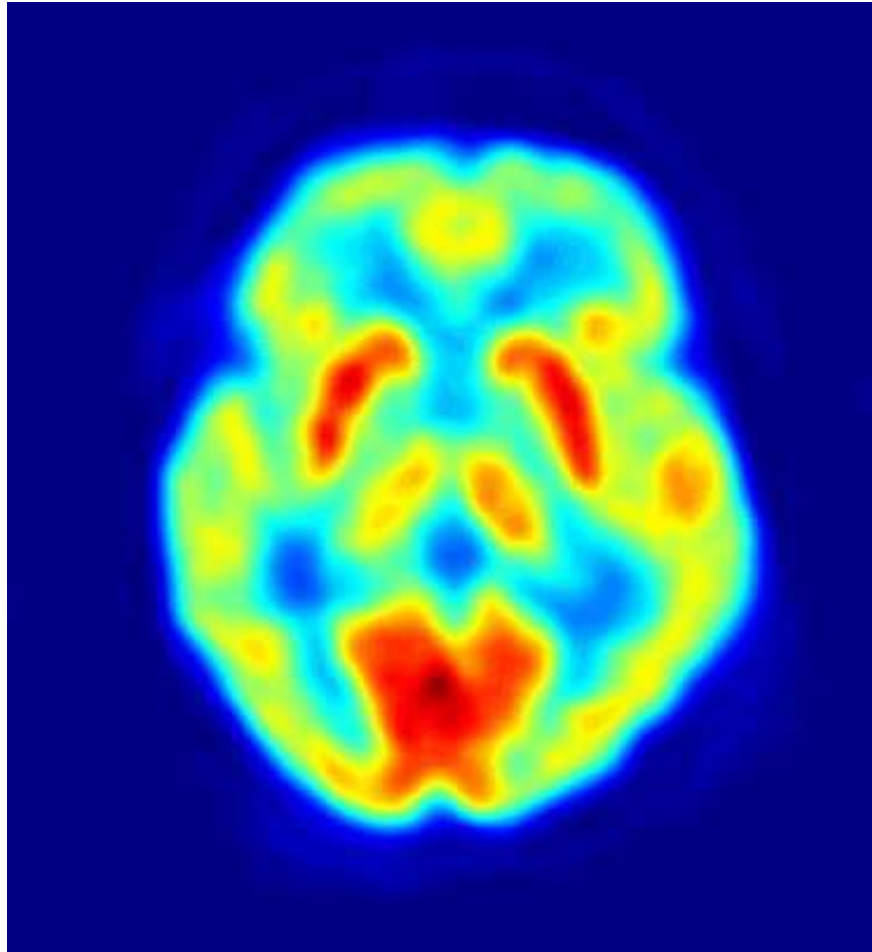


Immagine del cervello umano ottenuta per risonanza magnetica nucleare e basata sull'esistenza di proprietà di spin nei nuclei atomici

L'ATOMO DI IDROGENO

L' atomo di idrogeno è il più semplice degli atomi poiché è costituito semplicemente da un protone e da un elettrone . Se applichiamo al caso dell' atomo di idrogeno l' equazione di Schrödinger possiamo ottenere esattamente la sua funzione ψ che sarà in grado di indicarci i possibili valori di energia che può possedere l' elettrone nel suo moto attorno al nucleo e la probabilità di trovare l' elettrone nei vari punti dello spazio attorno al nucleo.

I vari livelli di energia possibili per l' elettrone sono indicati con i numeri n uguale a 1, 2, 3, ecc. nella figura seguente che indica anche i possibili salti di livello di energia che può avere l' elettrone se viene eccitato fornendogli energia

LIVELLI ENERGETICI DELL'ELETTRONE NELL'ATOMO DI IDROGENO

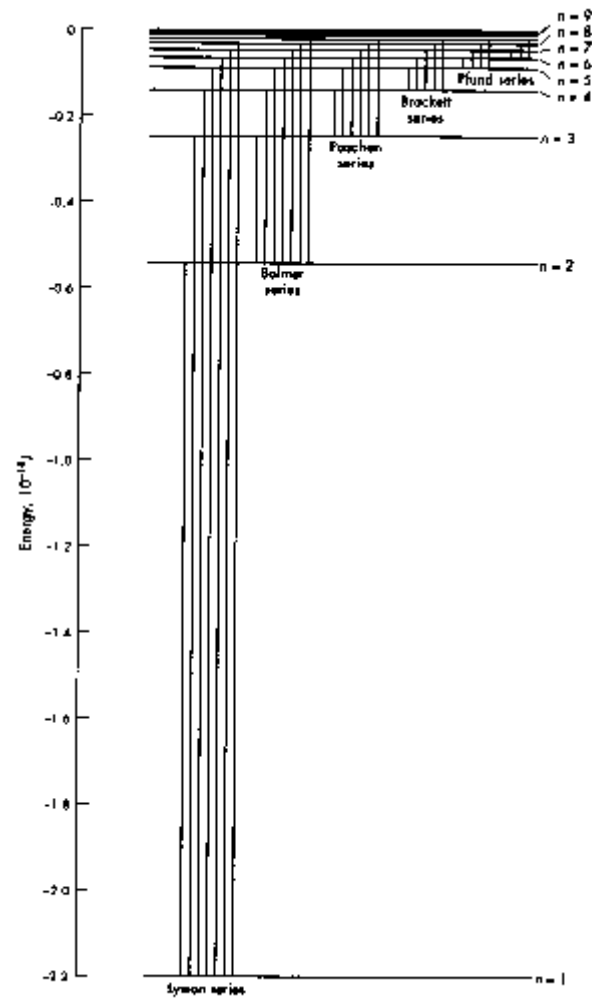


FIGURE 10-2
The hydrogen-atom energy-level diagram showing the Bohr atom quantum-number designations and the spectral series.

GLI ORBITALI ATOMICI

Se noi prendiamo ora in considerazione la zona dello spazio in cui esiste, come indicato dall'equazione di Schrödinger, un'elevata probabilità di trovare un elettrone, ad esempio del 90%, possiamo definire una superficie nello spazio che racchiude questa zona che è chiamata *orbitale atomico*. Gli orbitali atomici hanno una forma differente a seconda del livello di energia preso in considerazione. La forma dell'orbitale atomico viene indicata con le lettere s, p, d, f mentre il numero che precede la lettera il livello n di energia. Avremo così ad esempio l'orbitale 1s per il livello di energia $n = 1$ e 2s per il livello di energia $n = 2$. ecc. La forma dell'orbitale s è una superficie sferica mentre gli altri orbitali hanno forme alquanto variabili come indicato nella figura seguente.

UN ALTRO MODO DI DEFINIRE GLI ORBITALI ATOMICI DELL'ATOMO DI IDROGENO

L'atomo di idrogeno è composto da un nucleo costituito da un protone e da un elettrone. Risolvendo l'equazione di Schrödinger per un tale sistema, si trova che esistono vari livelli di energia che può avere l'elettrone e che sono indicati con la lettera $n=1, n=2, n=3$, ecc. Ad ogni livello di energia è associata una particolare funzione ψ_1, ψ_2, ψ_3 , ecc. che ci permette di calcolare la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dello spazio attorno al nucleo. Se si prendono in considerazione per un certo livello n e la sua funzione ψ associata, tutti i punti dello spazio attorno al nucleo in cui la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore ad esempio del 90%, si formerà una figura di una certa forma che è chiamata orbitale. Nei punti distanti dal nucleo, che non sono però all'interno di questa figura, avremo quindi una probabilità di trovare l'elettrone inferiore al 10%. Nel caso del livello energetico più basso ($n=1$) la forma dell'orbitale è una sfera con al centro il nucleo e l'orbitale è indicato come $1s$. Per il livello di energia più alto ($n=2$) l'equazione di Schrödinger presenta ben 4 soluzioni di ψ da cui si possono dedurre 4 tipi di orbitali: uno, il $2s$, è anch'esso di forma sferica come l' $1s$ ma più grande mentre gli altri tre hanno la forma di due lobi uniti in un punto corrispondente al nucleo e orientati rispettivamente verso i tre assi dello spazio x, y e z .

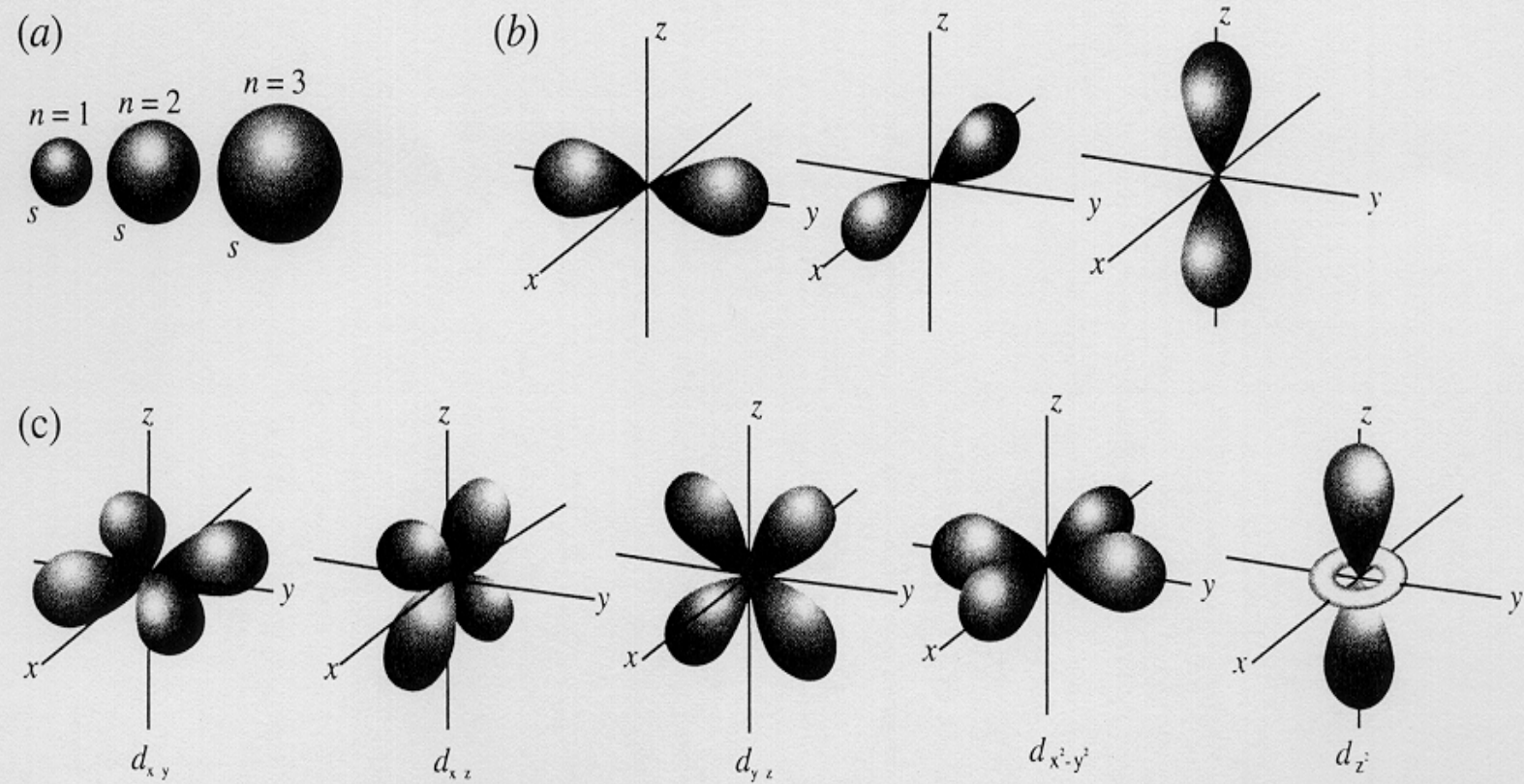
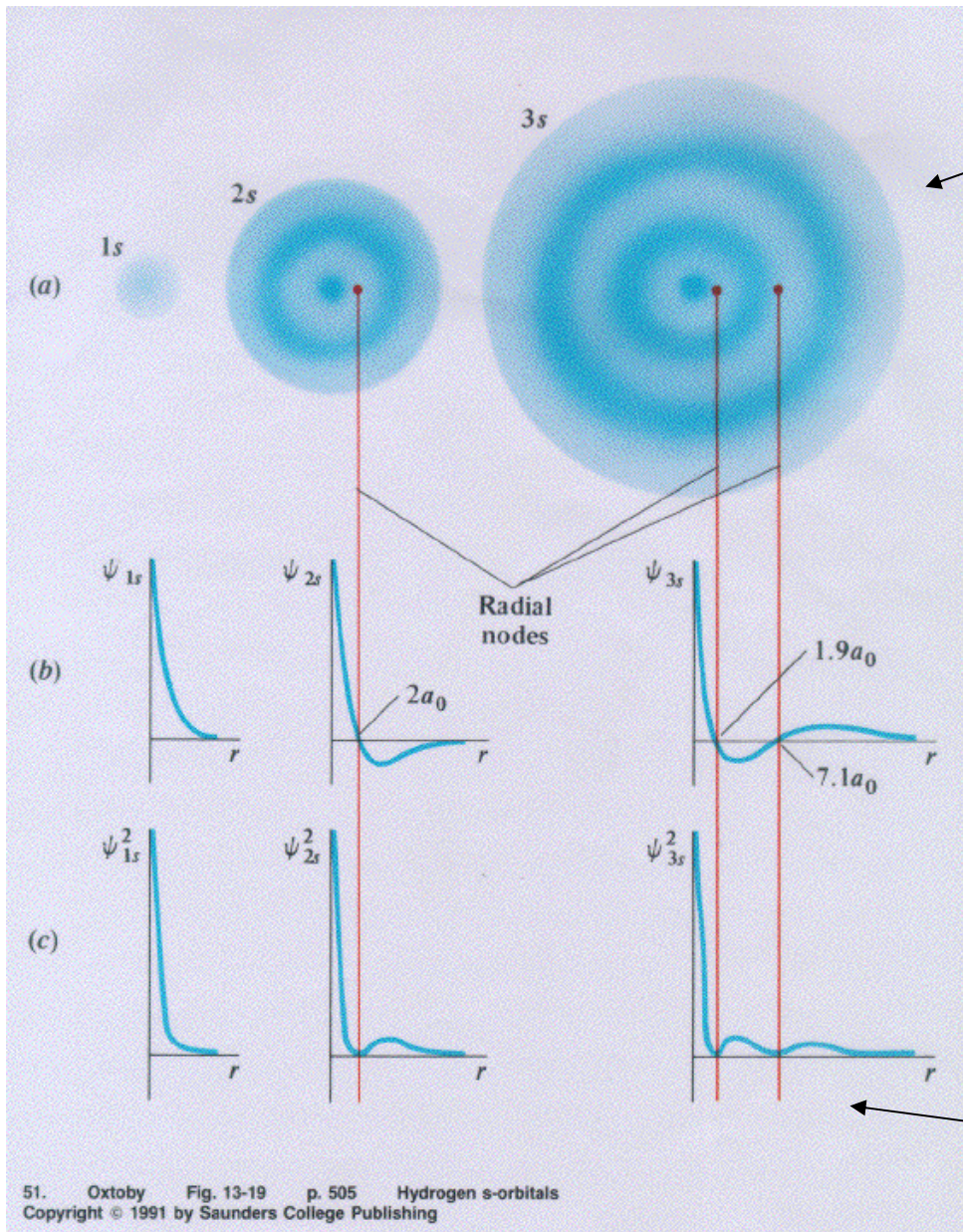


Figure 3.1 Geometry of orbitals in the s , p , and d subshells. Orbitals represent the volume of space around a nucleus in which an electron is most probably located. (a) Orbitals in the s subshells are spherical in all shells. (b) The p subshell contains three different bilobate orbitals oriented along orthogonal x , y , and z axes. (c) The d subshell contains five orbitals. The d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} orbitals are quadrilobate and lie in the xy , xz , and yz planes, respectively, so as to bisect the angles between the orthogonal axes. The $d_{x^2-y^2}$ orbital forms a quadrilobate shape with lobes aligned along the x and y axes. The d_{z^2} orbital forms a torus with a bilobate shape aligned along the z axis.



51. Oxtoby Fig. 13-19 p. 505 Hydrogen s-orbitals
Copyright © 1991 by Saunders College Publishing

Orbitali s dell'idrogeno: le zone ombreggiate indicano dove all'interno dell'orbitale si ha la maggiore probabilità di trovare l'elettrone

Questa immagine mostra come varia la funzione ψ per gli orbitali 1s, 2s, 3s dell'atomo di idrogeno. Come si può vedere la probabilità di trovare un elettrone all'interno di un orbitale s non è omogenea in tutto l'orbitale ma è massima a certe distanze dal nucleo. Più gli orbitali s sono energetici più vi sono zone dove la probabilità è massima. Questa situazione assomiglia al caso delle corde vibranti e alle onde stazionarie che si formano (vedi caso della chitarra o del violino) da cui il nome dato alla funzione ψ di funzione d'onda

Valori della funzione ψ in funzione della distanza r tra il nucleo e l'elettrone

LIVELLI ENERGETICI ED ORBITALI

In conclusione l'equazione di Schrödinger prevede che l'elettrone che si muove attorno al nucleo possa avere vari livelli di energia e a che ogni livello energetico siano associati delle zone ad alta probabilità di trovare l'elettrone (orbitali) che possono avere forme differenti. In particolare essa prevede ad esempio:

Al livello di energia $n=1$ esiste solo l'orbitale 1s

Al livello di energia $n=2$ esiste l'orbitale 2s e tre orbitali p di forma simile ma orientati nello spazio nei tre assi x, y, z ($2p_x, 2p_y, 2p_z$)

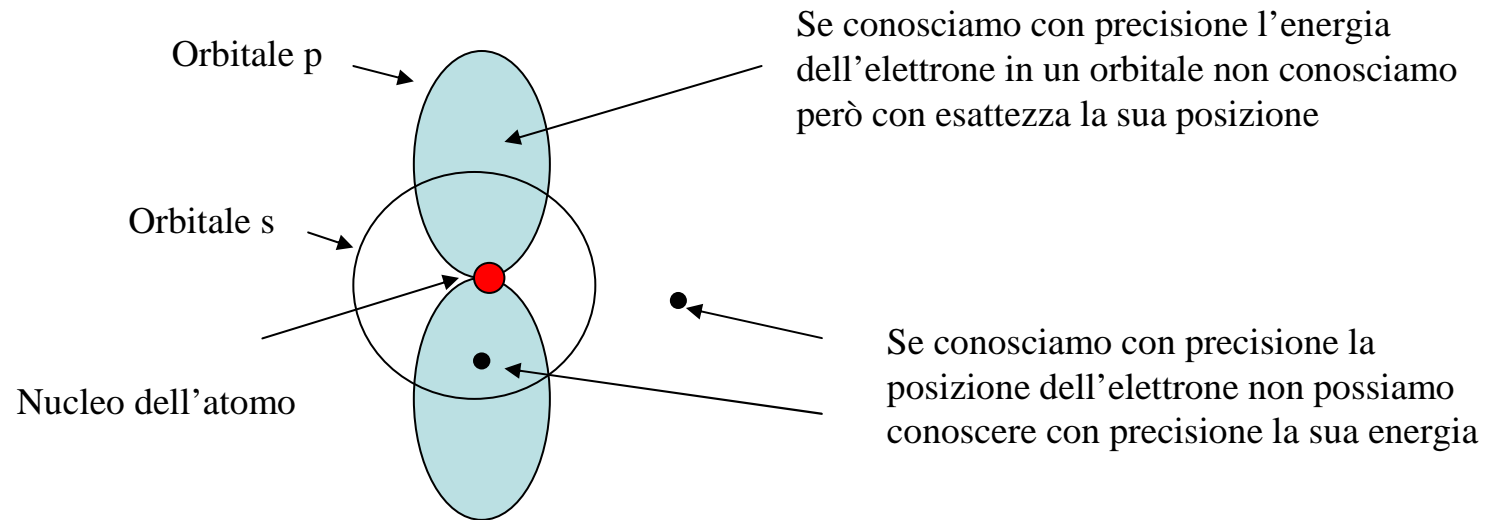
Al livello di energia $n = 3$ esiste l'orbitale 3s, i tre orbitali 3p e ben 5 orbitali 3d

Al livello di energia $n = 4$ esistono, oltre all'orbitale 4s, i tre orbitali 4p e i 5 orbitali 4d anche 7 orbitali 4f

VERIFICHE SPERIMENTALI

I risultati ottenuti con l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno sono confermati dalle misure fatte sull'emissione di luce che avviene quando si eccitano gli elettroni degli atomi di idrogeno con l'alta temperatura o con scariche elettriche. Infatti si è osservato che gli elettroni assorbono in questo caso l'energia necessaria per saltare tra i vari livelli e poi ritornano verso i livelli più bassi di energia emettendo l'energia ricevuta sotto forma di pacchetti o quanti di luce, chiamati *fotoni*, che possiedono quindi quantità di energia precise che possono essere intercettate e misurate in un'apparecchiatura chiamata spettrometro. Questo strumento separa la luce che riceve a seconda dell'energia dei vari fotoni facendo apparire sullo schermo varie righe. Interpretando il numero e le energie corrispondenti a queste righe è possibile ricostruire i vari tipi di salti fatti e quindi i livelli di energia che può possedere l'atomo di idrogeno e che corrispondono molto bene a quelli calcolati con l'equazione di Schrödinger. E' dimostrato inoltre che l'elettrone dell'atomo di idrogeno che non è eccitato si trova nell'orbitale 1s che è quello con il livello più basso di energia.

IL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG



Il fatto che non possiamo conoscere contemporaneamente con precisione la posizione e l'energia di una particella, nel nostro caso un elettrone, è quanto stabilito dal cosiddetto PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

LO SPIN DELL'ELETTRONE

Come tutte le particelle anche l'elettrone possiede uno spin, proprietà che non ha equivalenti per i corpi macroscopici. Lo spin dell'elettrone come l'energia è quantizzato ed esiste per due valori di segno opposto. Senza entrare in dettaglio su come si misura si possono indicare i due stati di spin con i segni:

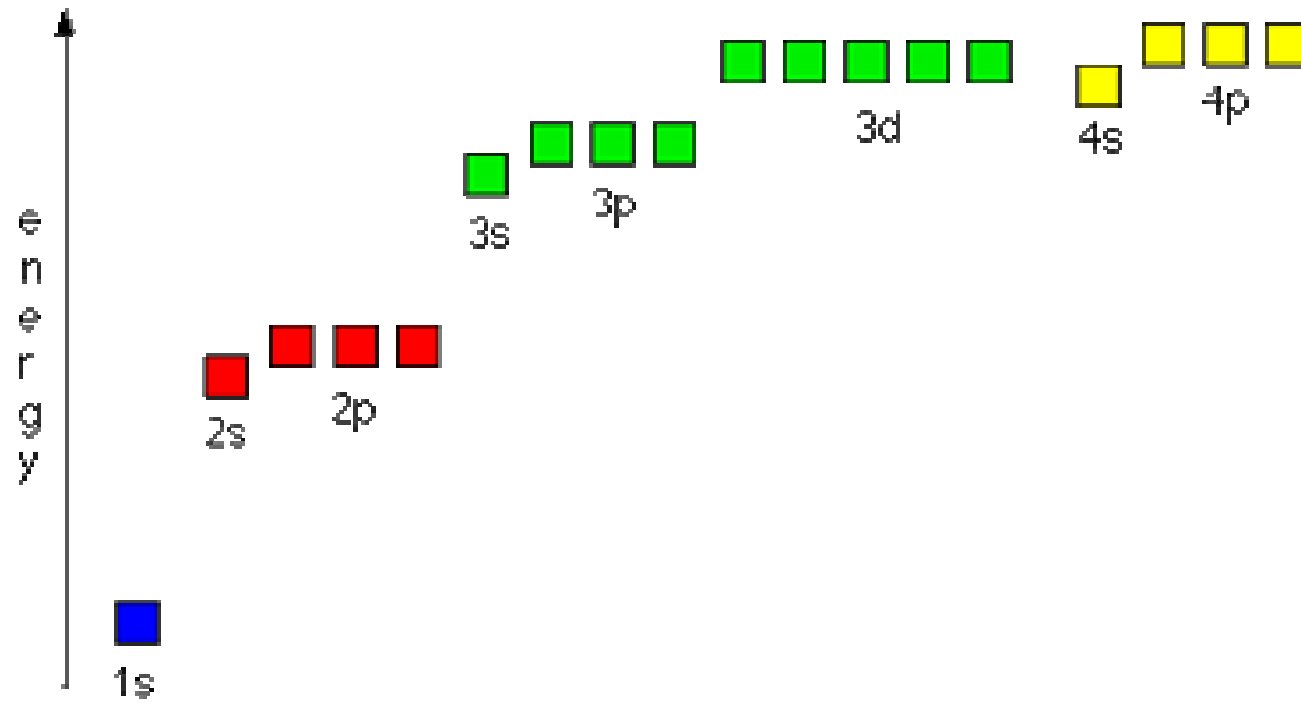
↑ e ↓

Lo spin è in relazione con il magnetismo ma ciò non significa che l'elettrone debba essere considerato come un piccolo ago di bussola. In effetti con una calamita è possibile invertire la direzione dell'ago di una bussola ruotandola di 180° e ritornare nella posizione di partenza ruotando la calamita di 360° . Nel caso dell'elettrone è anche qui possibile con speciali campi magnetici invertire lo spin ma è necessario ruotarlo di 360° e per riportarlo nella posizione iniziale occorre fare ben due giri completi (720°).

GLI ATOMI POLIELETRONICI

Gli atomi polielettronici sono gli atomi che posseggono più di un elettrone e cioè praticamente tutti gli atomi ad esclusione dell'idrogeno. Questi atomi sono molto più complicati ed è possibile trovare solo soluzioni approssimate dell'equazione di Schrödinger i cui risultati si possono confrontare, come per l'idrogeno, con quelli ottenuti allo spettroscopio. Le soluzioni approssimate dell'equazione di Schrödinger e i risultati spettroscopici confermano sostanzialmente la struttura a livelli energetici e la forma degli orbitali simile a quella riscontrata per l'atomo di idrogeno, anche se le energie dei livelli e la dimensione degli orbitali non è la stessa. Inoltre, la sequenza dei livelli energetici non è esattamente la stessa e, ad esempio, per gli atomi polielettronici gli orbitali p di un certo livello sono un po' più energetici di quelli s dello stesso livello, e lo stesso avviene per gli orbitali d come rappresentato nella figura seguente.

LIVELLI DI ENERGIA E ORBITALI NEGLI ATOMI



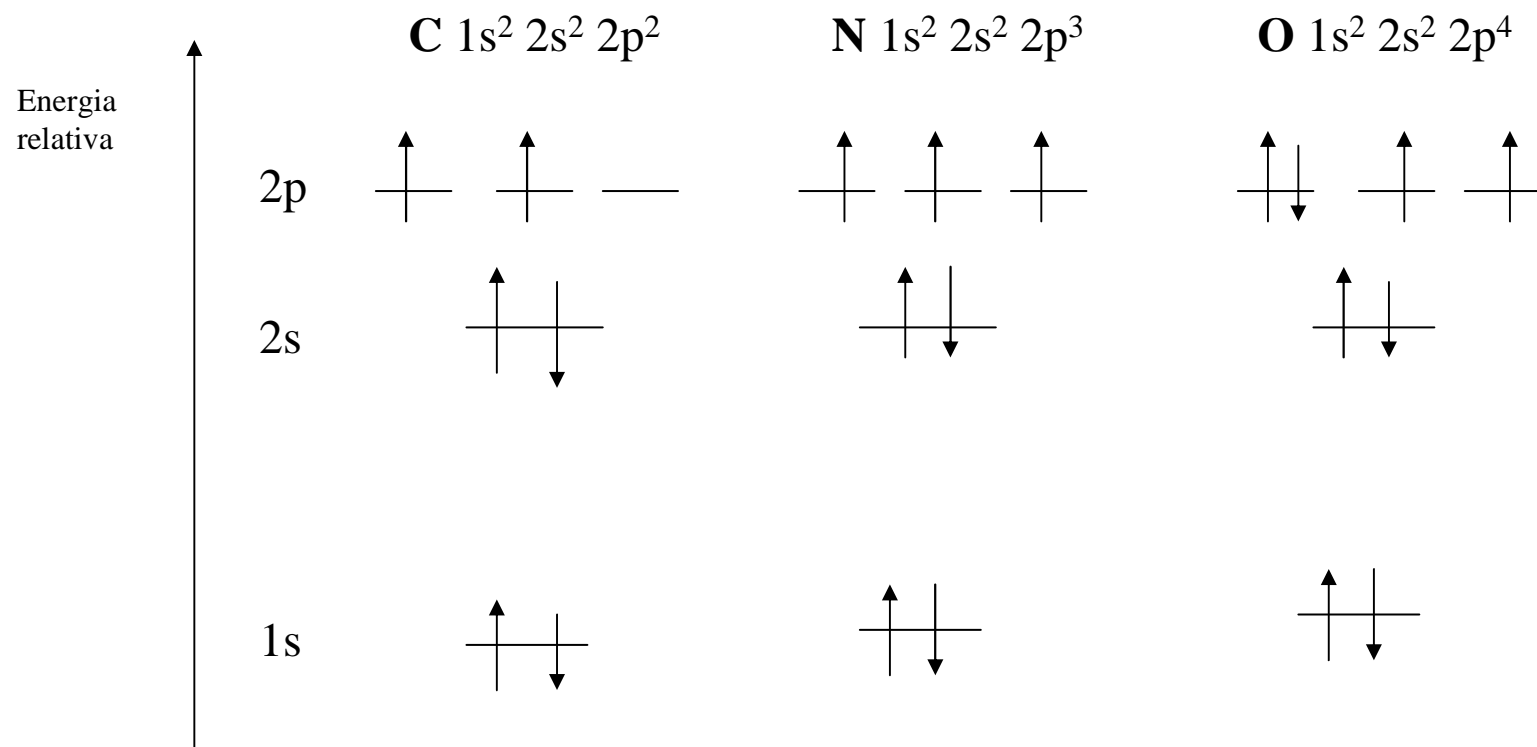
DISPOSIZIONE DEGLI ELETTRONI

La disposizione degli elettroni nei vari livelli ed orbitali degli atomi polielettronici segue essenzialmente due regole fondamentali dettate da:

PRINCIPIO DI PAULI: questo principio stabilisce che gli elettroni occupano prima di tutto gli orbitali che sono meno energetici e che in un orbitale vi possono stare solo due elettroni con lo spin opposto

REGOLA DI HUND : questa regola stabilisce che se vi sono più orbitali con la stessa energia gli elettroni si dispongono nel massimo numero possibile di questi orbitali. Se un orbitale contiene un solo elettrone, esso si dispone con lo spin orientato nella stessa direzione degli altri elettroni che si trovano soli in un orbitale della stessa energia

ESEMPI DI DISPOSIZIONE DEGLI ELETTRONI NEGLI ATOMI POLIELETRONICI



CONCLUSIONI SULLA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI

- Gli elettroni nel loro movimento attorno al nucleo non obbediscono alle leggi della meccanica classica ma a quelle della meccanica quantistica
- Per gli elettroni noi possiamo conoscere solo i vari livelli di energia che possono assumere e il valore della probabilità di trovarli nello spazio attorno al nucleo
- I vari livelli energetici degli elettroni sono associati a corrispondenti zone di spazio attorno al nucleo di forma e dimensione diversa in cui esiste un'elevata probabilità di trovare gli elettroni (orbitali atomici)
- Negli atomi polielettronici gli elettroni si sistemano negli orbitali obbedendo al Principio di esclusione di Pauli e alla Regola di Hund
- La struttura elettronica attorno al nucleo è determinata in meccanica quantistica dall'equazione di Schrödinger i cui risultati sono in buon accordo con le misure spettroscopiche effettuate eccitando gli elettroni