

Dentro la materia: la sua struttura e l'interazione con la radiazione

Dott. Matteo Lorito

Domanda Fondamentale

Struttura della materia ↔ Proprietà



- Conoscere materiali esistenti in maniera completa per comprenderne le caratteristiche ed ottimizzarne l'impiego
- Prevedere le caratteristiche di un materiale per un dato utilizzo
- Progettare e Immaginare nuovi materiali

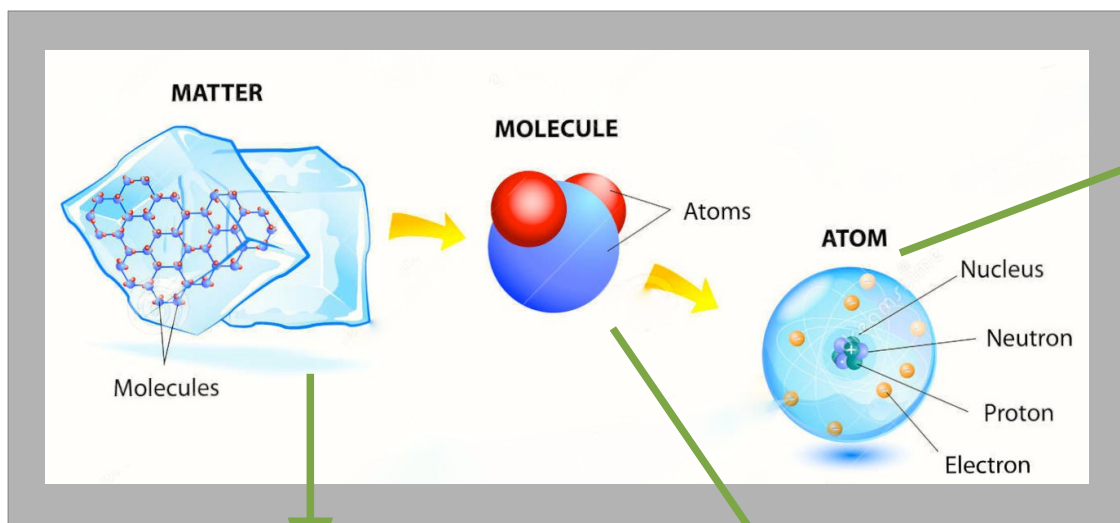


Ruolo del Chimico è ambizioso

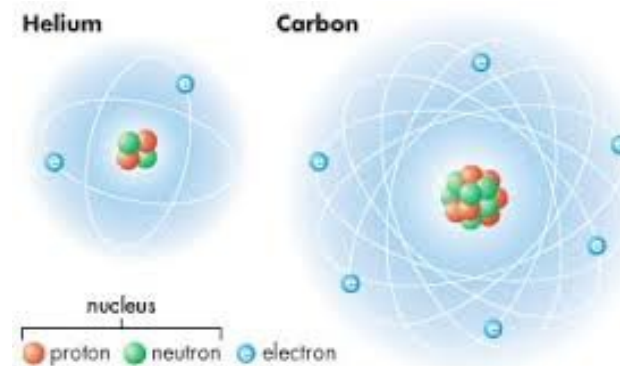


- Creatività
- Responsabilità

Struttura

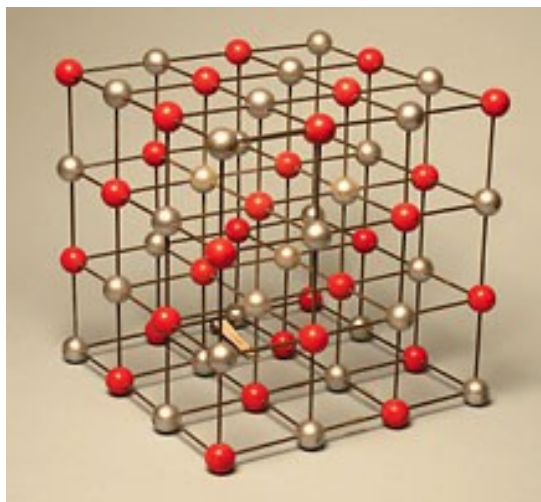


Atomo

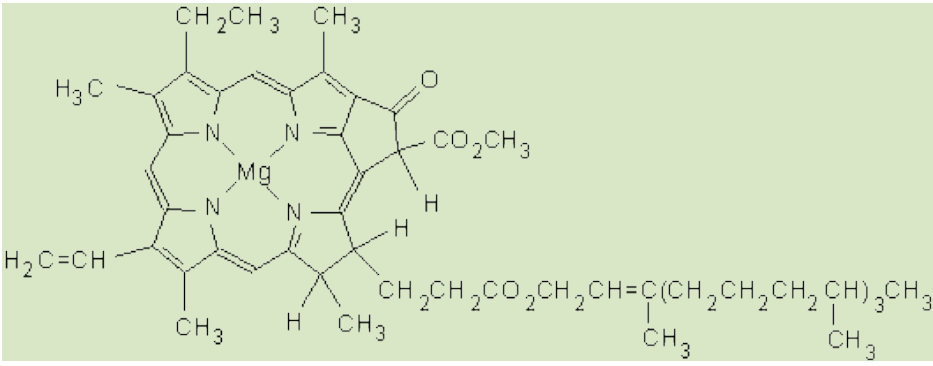


98 elementi naturali

Stato di aggregazione



Molecola



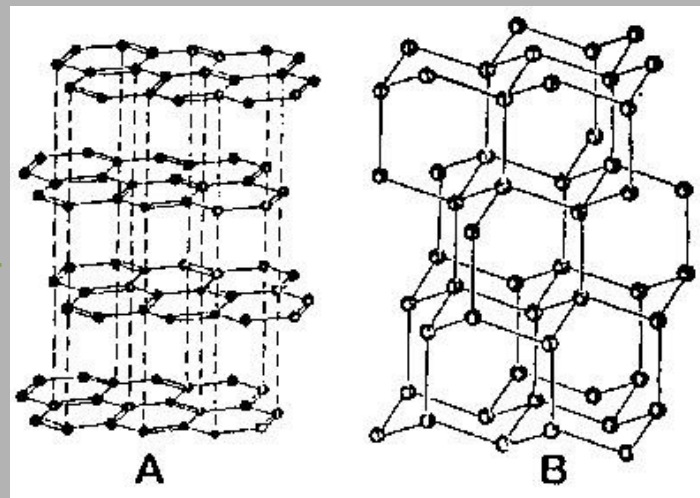
89.000.000 di sostanze chimiche

Alcuni esempi: struttura cristallina

CARBONIO: sesto elemento della tavola periodica, è il 15° elemento per abbondanza nella crosta terrestre, ma nel corpo umano è il secondo elemento più abbondante dopo l'ossigeno.



Grafite

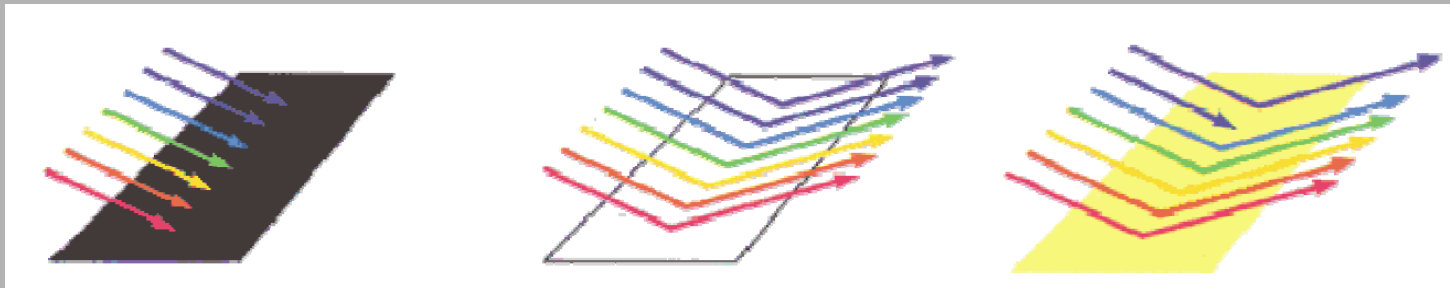


Diamante

Alcuni esempi: struttura molecolare-Colore(I)

COLORE

- La parte visibile dello spettro (380 nm e 760 nm) può essere scomposta in radiazioni colorate corrispondenti ai 7 colori dell'iride.
- La percezione del colore dipende dalla radiazione che la materia ritrasmette al nostro occhio.
- La presenza dei gruppi cromofori provoca l'assorbimento di una parte della radiazione visibile

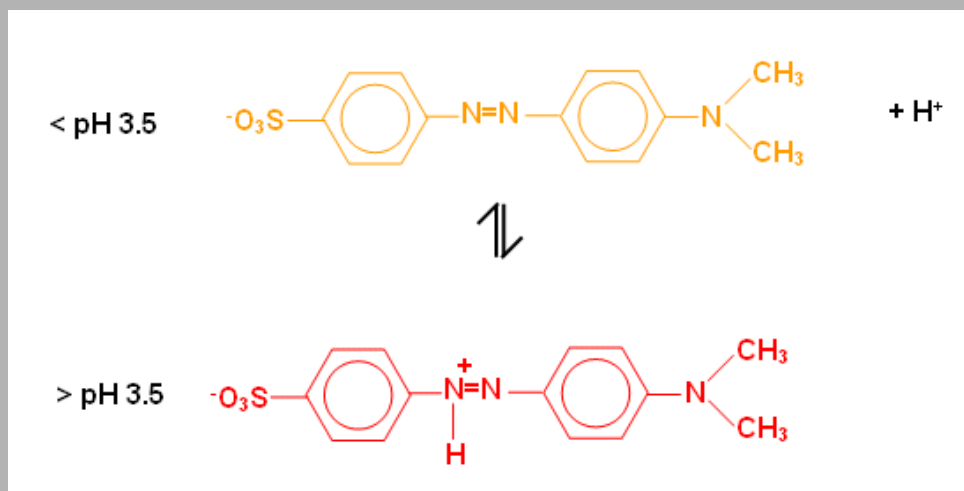


Alcuni esempi: struttura molecolare-Colore(II)

Indicatori

Sostanze che sono sensibili alle variazioni di pH. Queste variazioni provocano modifiche strutturali nella molecola, alterandone così le proprietà cromatiche.

Metilarancio



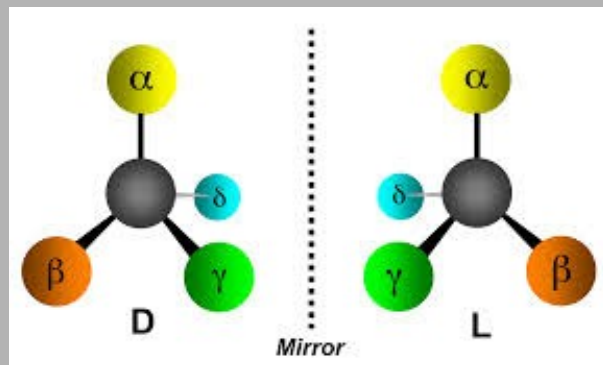
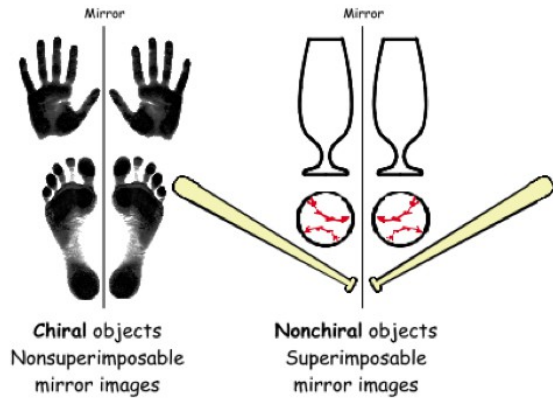
Fenofaleina

Species	H ₃ In ⁺	H ₂ In	In ²⁻	In(OH) ³⁻
Structure				
Model				
pH	<0	0-8.2	8.2-12.0	>12.0
Conditions	strongly acidic	acidic or near-neutral	basic	strongly basic
Color	orange	colorless	pink to fuchsia	colorless
Image				

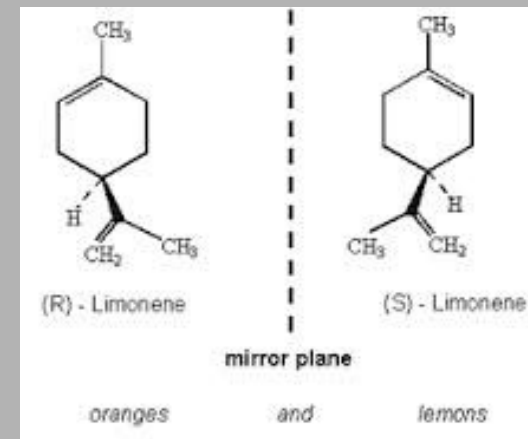
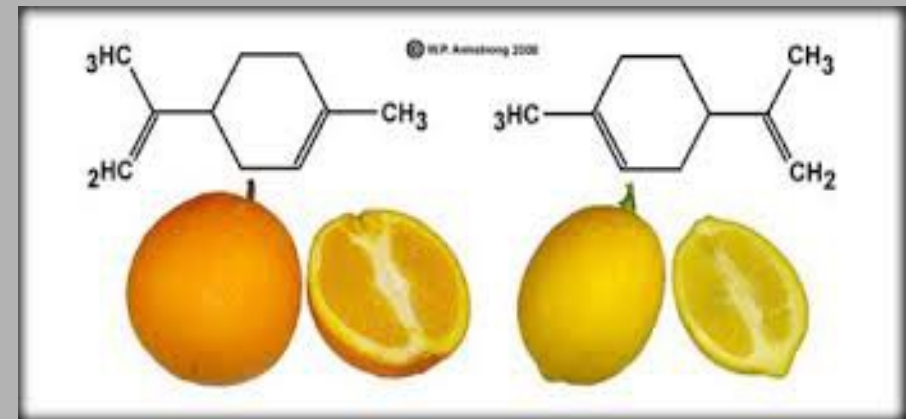
Alcuni esempi: struttura molecolare-Chiralità(I)

CHIRALITY

An object that cannot be superimposed on its mirror image is called chiral



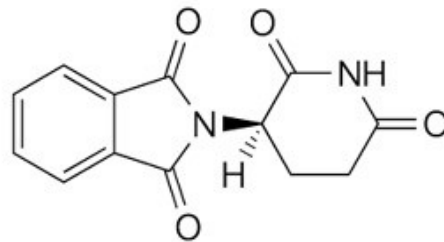
LIMONENE



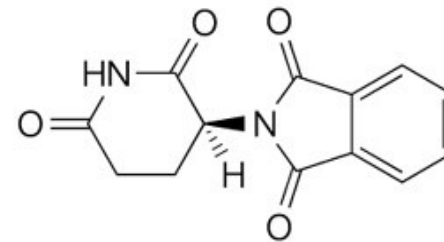
Alcuni esempi: struttura molecolare-Chiralità(II)

TALIDOMIDE

Utilizzata estensivamente negli anni '50, fù ritirata dal commercio nel 1961 a causa di accertata teratogenicità di uno dei due enantiomeri



R-(+)-Thalidomide



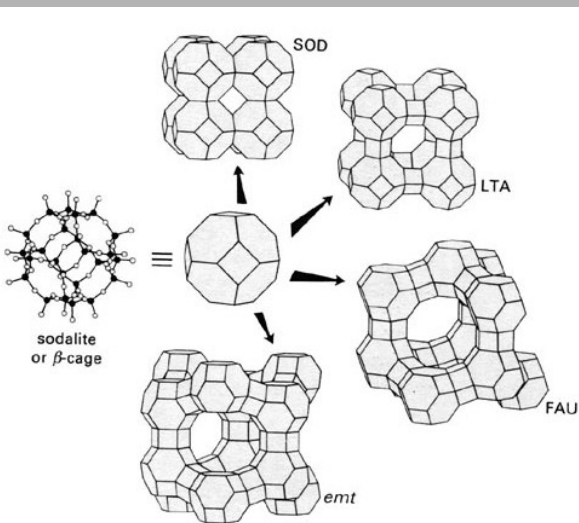
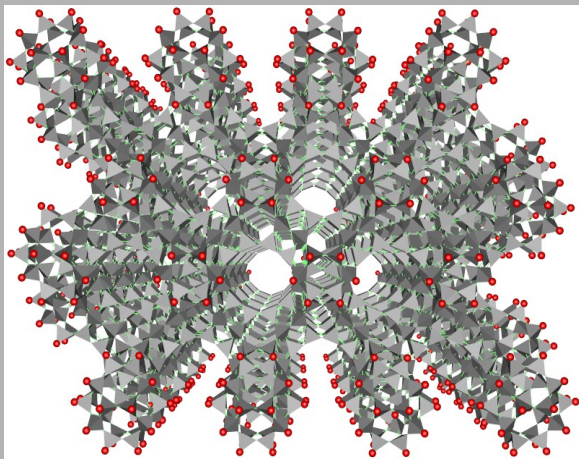
S-(-)-Thalidomide

Sedativo



Alcuni esempi: struttura cristallina-Zeoliti(I)

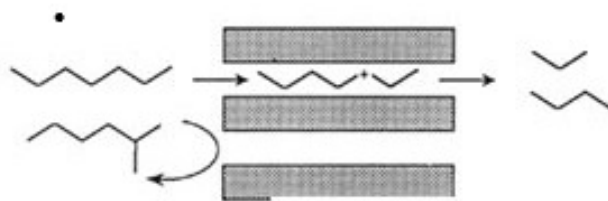
Zeoliti



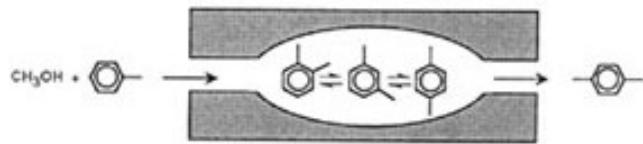
- Strutture tridimensionali formate da Silice o Allumina tetraedrica. A seconda del numero di tetraedri di Al possiamo determinare il numero di siti elettricamente carichi (negativamente)
- Possiamo avere innumerevoli combinazioni per ottenere altrettante strutture con canali delle dimensioni molecolari (0,4 – 0,8 nm)
- Principali Applicazioni:
 - Agenti deidratanti
 - Scambiatori Ionici
 - Setacci molecolari
 - Catalizzatori

Alcuni esempi: struttura cristallina-Zeoliti(II)

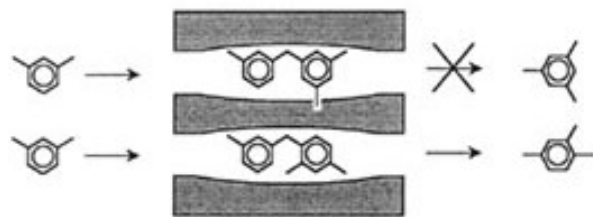
Zeoliti



(a) Reactant selectivity



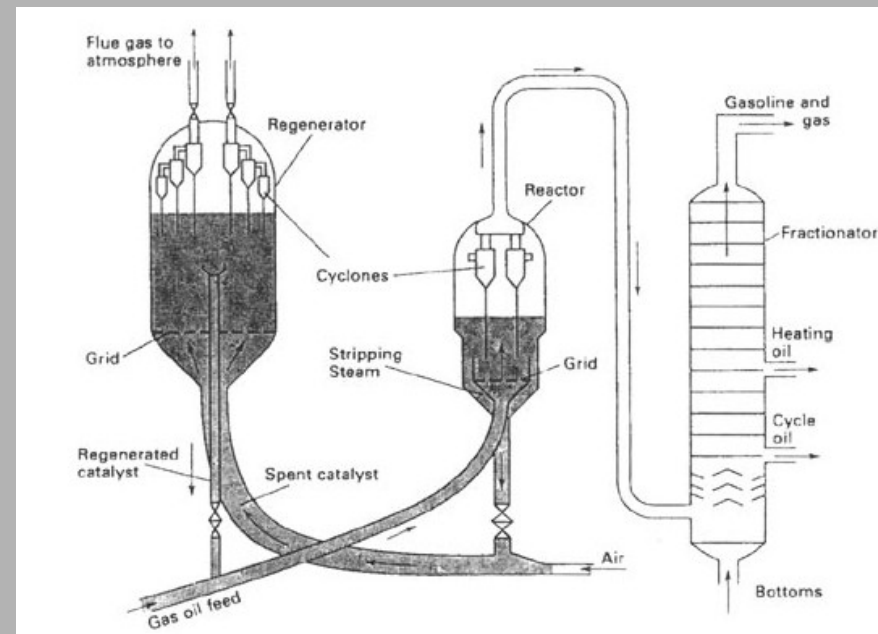
(b) Product selectivity



(c) Transition state selectivity

sintesi è altamente riproducibile: attività catalitica indipendente dalla preparazione del catalizzatore.

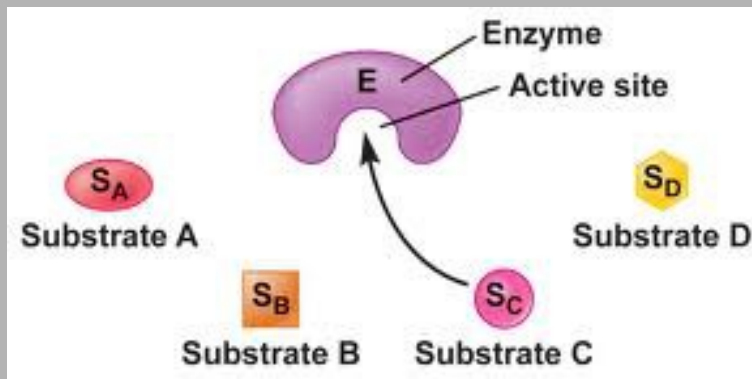
consentono una selezione delle molecole che possono accedere ad un sito attivo **selettività di forma**



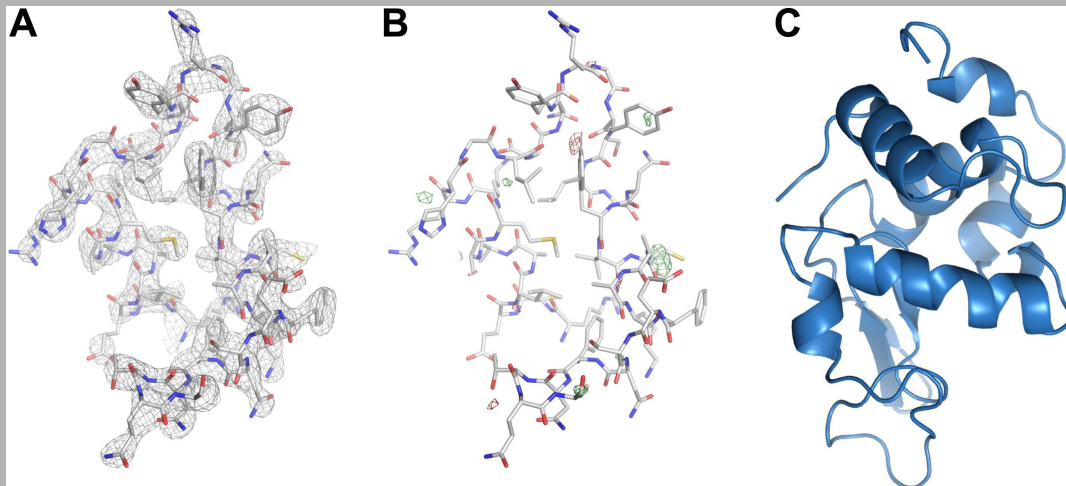
Impianto di Cracking

Alcuni esempi: struttura macromolecolare

ENZIMI



SPECIFICITÀ
SELETTIVITÀ

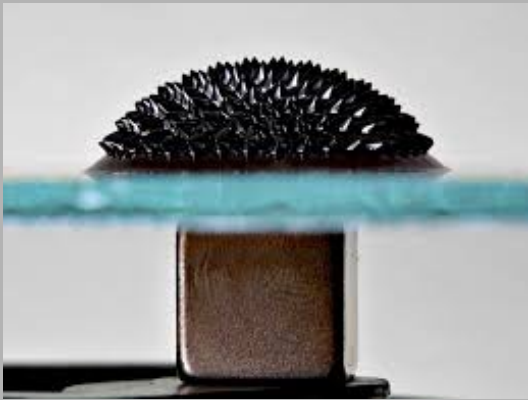


MECCANICA
MOLECOLARE

Struttura dell'enzima Lisozima

Alcuni esempi: materiali(I)

Ferrofluidi



Inventati nel 1963 da Steve Papell per la NASA come combustibili in grado di essere pompati in assenza di gravità

Solventi organici contenenti nanoparticelle ($10\text{ nm} <$) di magnetite o ematite e tensioattivi

Trovano applicazioni:

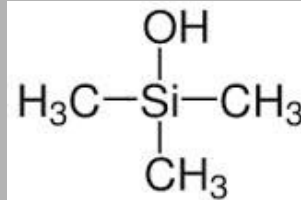
- Elettronica (Hard disk);
- Aerospaziale (combustibili);
- Meccanica (casse acustiche);
- Medicina (targeting magnetico – MRI (magnetic resonance imaging));

Alcuni esempi: materiali(II)

“Magic Sand”



Inizialmente progettate per prevenire i disastri ambientali dovuti a perdite di petrolio in mare. Semplice sabbia trattata con Tri-metil-Silanololo.

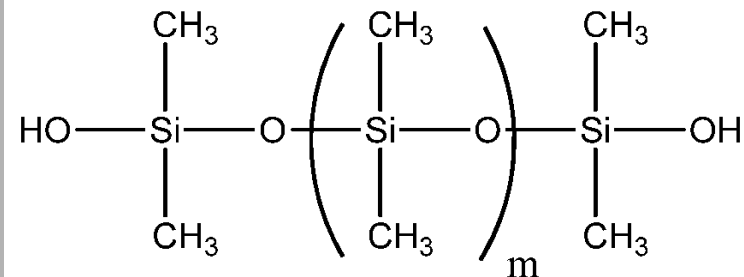


Gli aggregati di Silice vengono ricoperti da uno strato Idrofobico.

“Kinetic Sand”



E' un evoluzione della “magic sand”. Viene ottenuta trattando la sabbia con polimeri particolari: Poli-metil-Silossani



Come ricavo le informazioni strutturali?

- Tecniche ottiche - Spettroscopie - cristallografia
- NMR
- Massa
- Analisi Elementare
- Tecniche chimiche
- Tecniche cromatografiche di separazione

Svolgo analisi di base



Faccio
Ipotesi



Scelgo le
tecniche
adatte



Interpreto
i risultati



**Fornisco una
risposta**



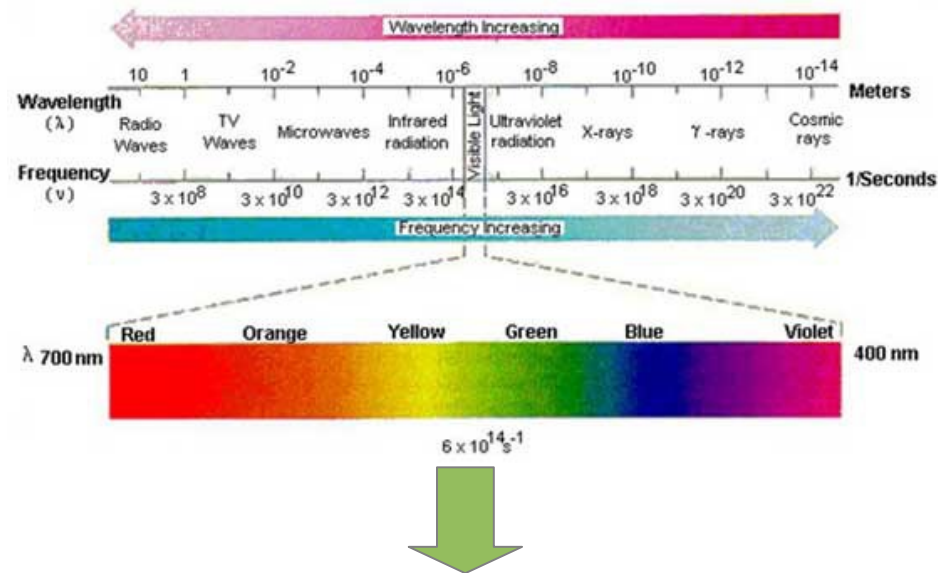
Devo conoscere i fondamenti chimico-fisici per correlare il segnale ottenuto con il dato strutturale

Metodi Ottici

Bisogna fare le "domande" giuste per ottenere le informazioni che ci interessano



Il mezzo attraverso il quale facciamo le nostre domande è principalmente la radiazione elettromagnetica



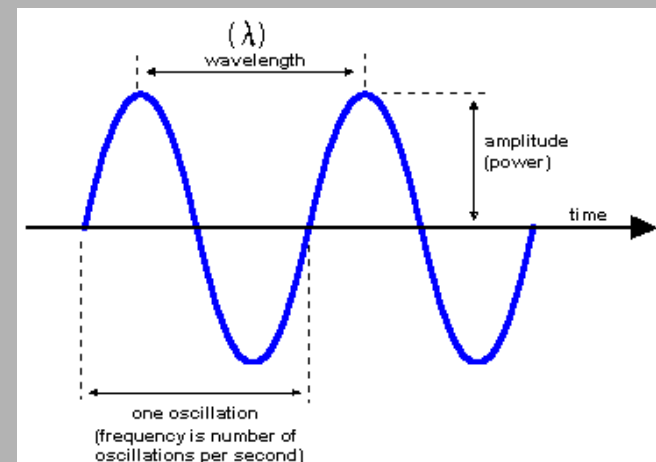
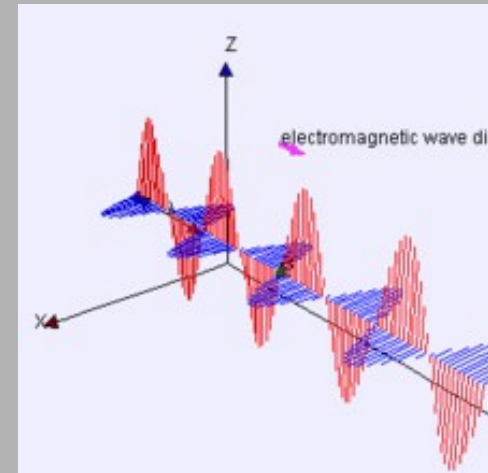
SPETTROSCOPIA

Onde Elettromagnetiche

Campo Elettrico e Magnetico che sono tra loro ortogonali e si propagano lungo la direzione normale al piano di oscillazione

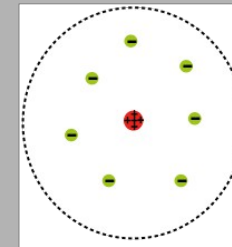
Parametri importanti sono:

- L' Ampiezza (A)
- La lunghezza d'onda (λ)
- La frequenza (ν)
- Il periodo ($T = 1/\nu$)

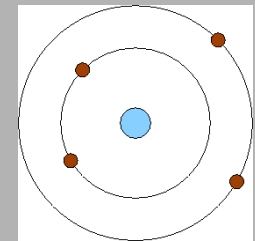


Fondamenti Fisici Spettroscopia

1) Nel mondo atomico tutto è quantizzato, solo alcuni stati sono possibili



continuo

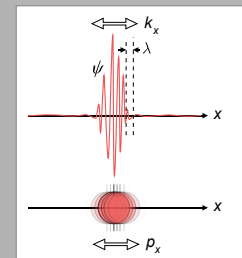
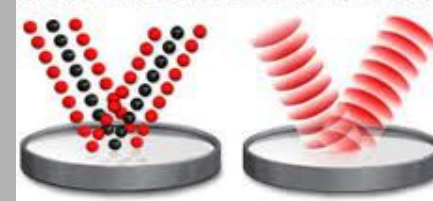


quantizzato

2) La radiazione elettromagnetica è contemporaneamente onda e particella.



Particles and Waves Reflected by a Mirror



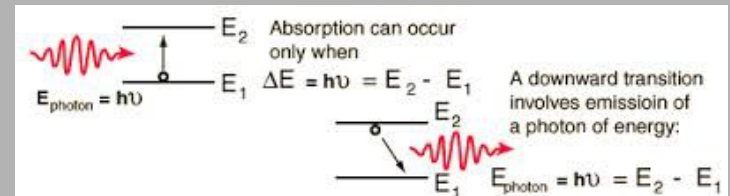
3) L'energia della radiazione dipende sia dalla frequenza che dall'intensità della radiazione



$$E = h\nu$$

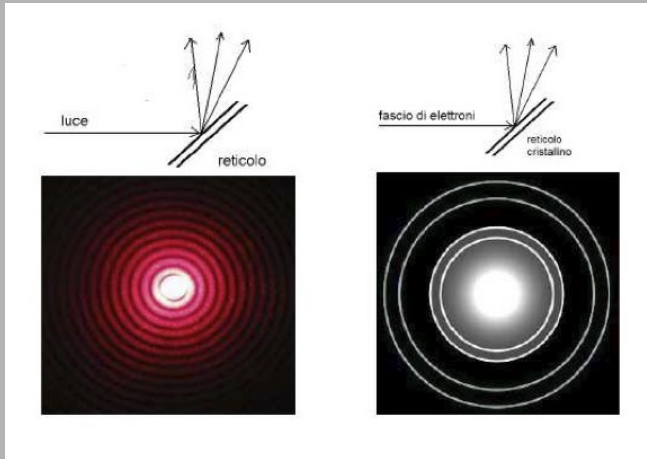
Planck

4) E' possibile passare da uno stato ad un altro solo fornendo l'esatta quantità di energia che separa i due stati.

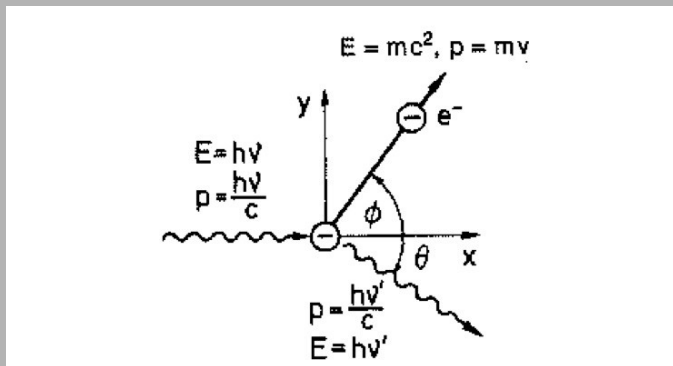


Premesse al modello Quantomeccanico

Gli elettroni subiscono diffrazione esattamente come la luce

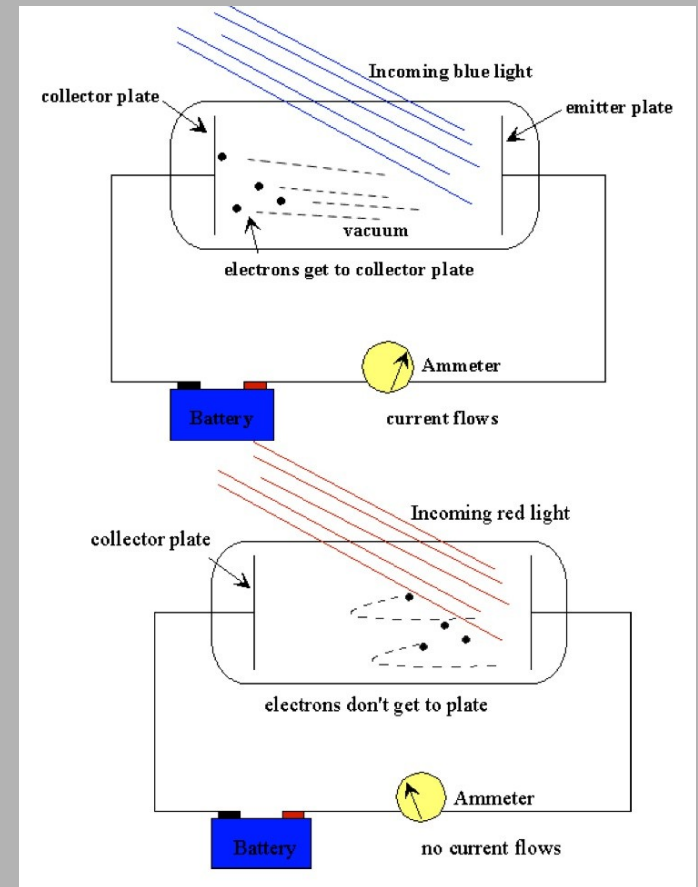


L'effetto Compton evidenzia la natura corpuscolare della radiazione elettromagnetica



L'effetto fotoelettrico evidenzia la dipendenza dell'energia dalla frequenza

$$E = h\nu$$



La funzione d'onda e l'equazione di Schrödinger

- La luce ha *anche* un comportamento corpuscolare: FOTONI
- Le particelle hanno *anche* un comportamento ondulatorio

Per tutte vale:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

(relazione di de Broglie (1924))

La **Massa** è Quantizzata

Atomi: elettroni, protoni, neutroni

La **Carica** è Quantizzata

Elettrone: minima carica negativa,
Protone: minima carica positiva

L'**Energia** è Quantizzata

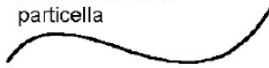
$$\Delta E = nh\nu$$

Lo stato di una particella o di un intero sistema viene descritto tramite una funzione d'onda Ψ

Per avere significato fisico la funzione d'onda deve rispettare alcune condizioni al contorno matematiche

- ad un solo valore
- Finita
- Continua così come la sua derivata prima

traiettoria di una particella



probabilità di trovare una particella



Meccanica classica: il moto è descritto da una traiettoria $x(t)$ determinata dalle leggi di Newton

Meccanica quantistica: il moto è descritto da una funzione d'onda $\Psi(x,t)$ che descrive una probabilità.

Ψ è data dall'**equazione di Schrödinger**

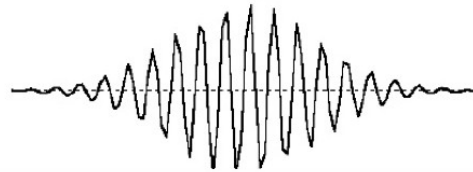
Questo porta alla formulazione dell'**equazione di Schrödinger** nella sua forma più semplice:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

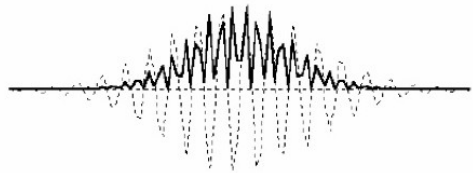
Significato fisico dell'equazione di Schrödinger

In se Ψ non ha nessun significato fisico, ma mi permette di descrivere efficacemente le proprietà di un sistema

Il moto di una particella è descritto da una funzione d'onda Ψ



$\Psi(x,t)$ non ha significato fisico

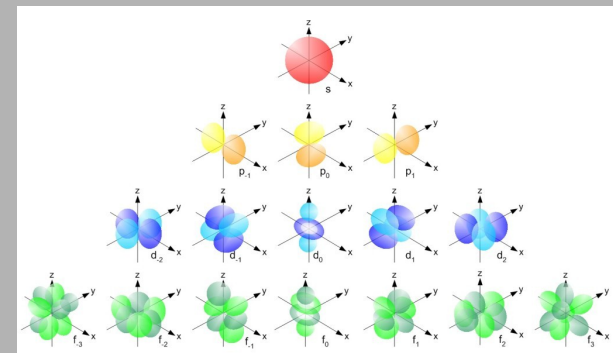


$|\Psi(x,t)|^2$ è una distribuzione di probabilità

Quello che invece ha significato è il modulo quadro di Ψ , che rappresenta la **PROBABILITÀ** (NON CERTEZZA!!!) di trovare la mia particella in una determinata regione dello spazio



ORBITALE (90% di probabilità)



Interpretazione dell'equazione di Schrödinger

Noi ci occuperemo solo del caso indipendente dal tempo che descrive quindi stati stazionari.

Vediamo quindi che l'equazione ammette molte soluzioni, ognuna delle quali rappresenta uno stato del sistema

Ψ = Funzione di stato che definisce tutte le proprietà della particella.

\hat{H} = Operatore Hamiltoniano che descrive l'energia del sistema

E = Energia del sistema

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Descrive l'Energia del sistema

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\right)^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$
$$\hat{V} = V(x)$$

Autofunzione

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

In tre dimensioni

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad \hat{V} = V(x, y, z)$$

Autovalore

Se applico \hat{H} a Ψ , e questa è autofunzione dello stesso \hat{H} , quello che ottengo è il prodotto del valore dell'energia dello stato rappresentato da Ψ moltiplicato per Ψ stessa. In questo modo ricavo il valore di energia dello stato considerato, quindi del mio elettrone

Limiti dell'equazione di Schrödinger

Purtroppo L'equazione può essere risolta esattamente solo per l'atomo di Idrogeno e atomi idrogenoidi.



Questo è dovuto alla complessità dei modelli multi elettronici ed in particolare alla difficoltà nel calcolare le interazioni elettrone-elettrone.



Le particelle coinvolte sono 2 elettroni ed 1 nucleo con carica +2e

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2}_{\text{Energia cinetica degli elettroni 1 e 2}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\text{Energia potenziale elettrone-nucleo per 1 e 2}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{Energia potenziale elettrone-elettrone}}$$

\hat{H} dipende dalle coordinate di entrambi gli elettroni

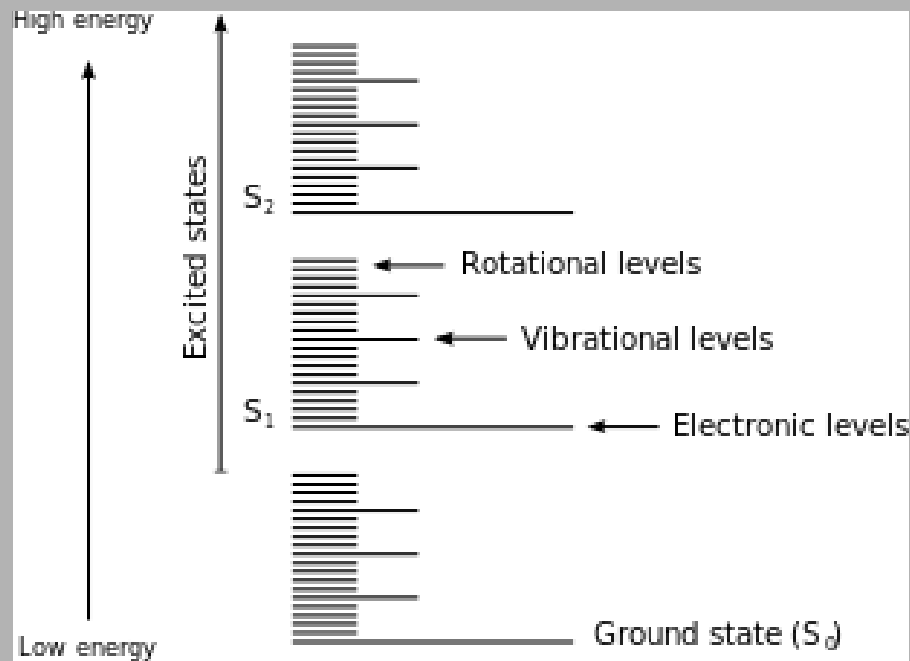
$$\hat{H}\Phi(\mathbf{1},\mathbf{2}) = E\Phi(\mathbf{1},\mathbf{2})$$

$\Phi(\mathbf{1},\mathbf{2})$ è la **funzione d'onda totale**

Bisogna utilizzare approssimazioni matematiche per poter ottenere soluzioni approssimate. Fattorizzando l'equazione si ottengono i risultati cercati grazie a fattori di correzione opportunamente calcolati

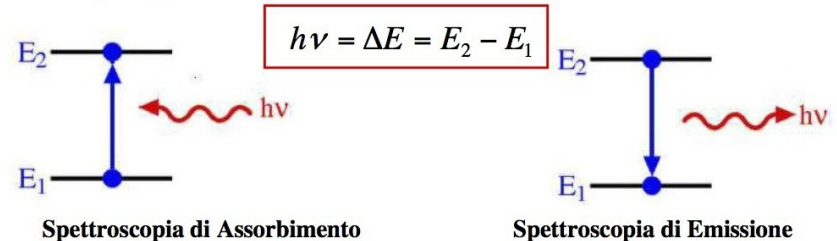
Livelli Energetici: un fondamento per la Spettroscopia

Essendo ogni proprietà quantizzata, questa non può essere rappresentata tramite un continuo di stati, ma come una serie di livelli.

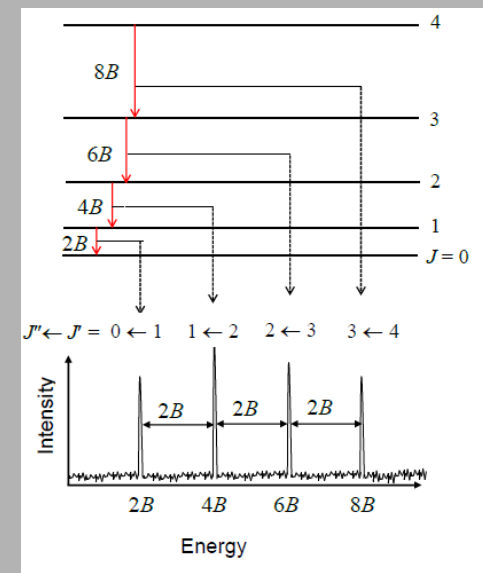


Una transizione tra due livelli può avvenire:

Analisi del passaggio di un sistema da uno stato all'altro con scambio di fotoni



Ad ogni transizione corrisponde un segnale:



Atomi, Molecole o Aggregati?

Attraverso questi principi ho a disposizione un gran numero di tecniche che mi permettono di indagare la struttura di atomi, molecole o aggregati.

Atomiche



Assorbimento, Emissione,
Fluorescenza, Diffrazione dei raggi-X,
spettrometria di Massa

Molecolari



IR, Raman, UV-VIS, Fluorescenza,
Rotazionale, NMR, ESR, Massa

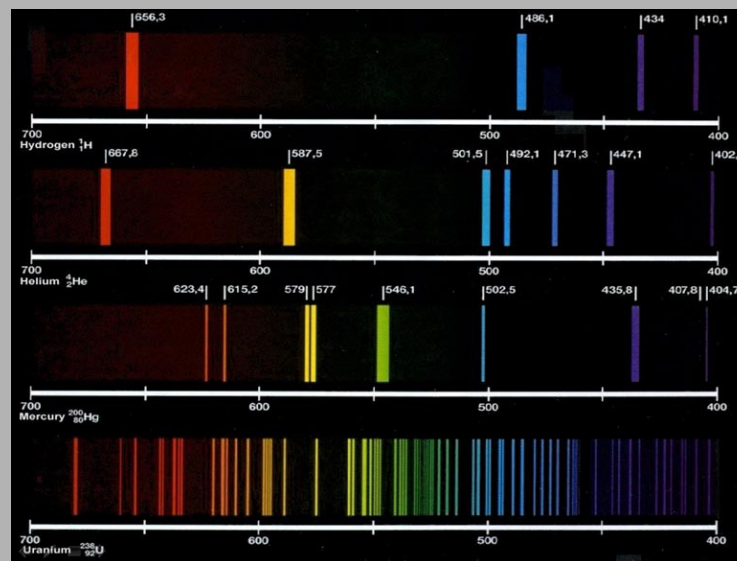
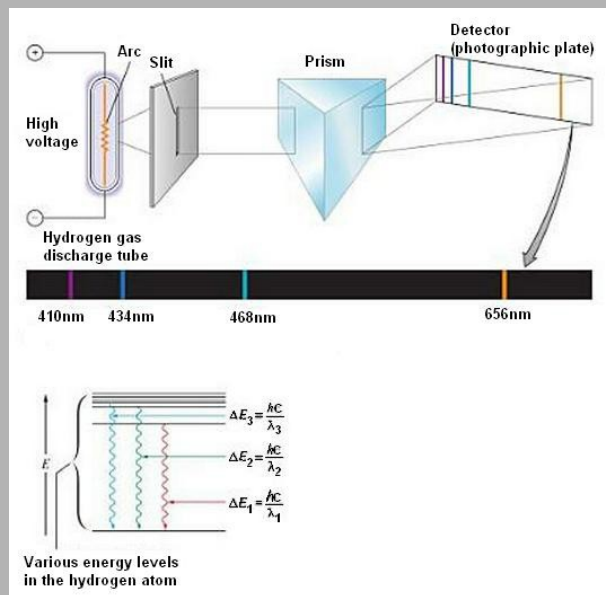
Aggregati



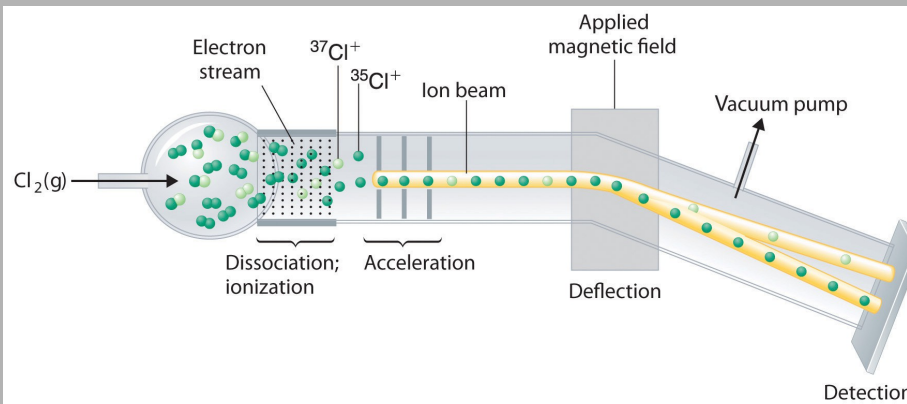
Diffrazione ai raggi-X, SEM, TEM, NMR

Atomi - Cosa posso vedere?

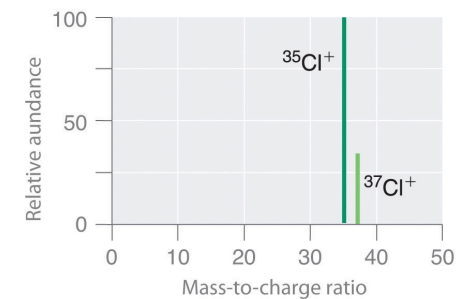
Transizioni tra livelli elettronici: UV-VIS esterni; raggi-X interni;



Spettri atomici di Massa



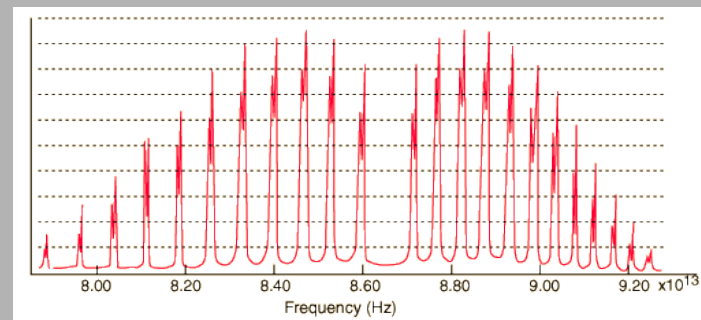
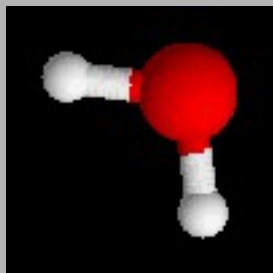
(a) Mass spectrometer



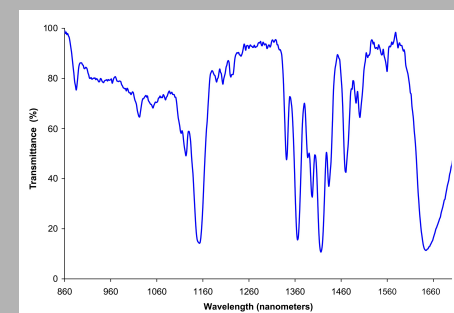
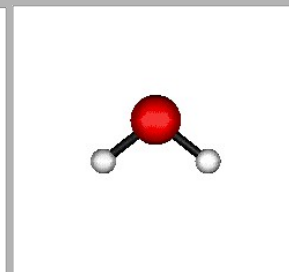
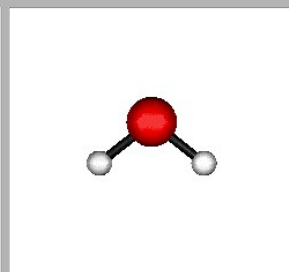
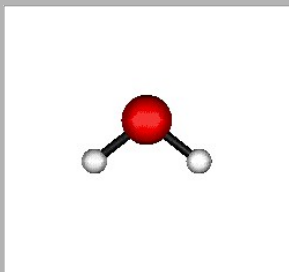
(b) Mass spectrum

Molecole - Cosa posso vedere?

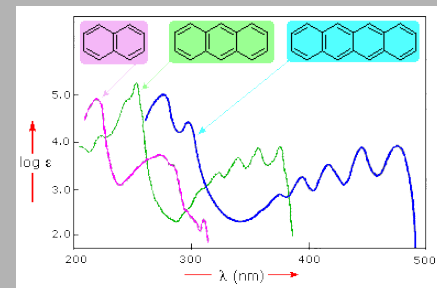
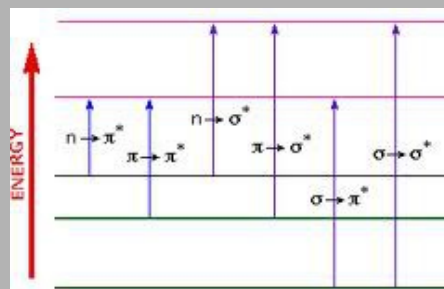
Rotazioni
 $\nu = \text{microonde}$



Vibrazioni
 $\nu = \text{IR}$

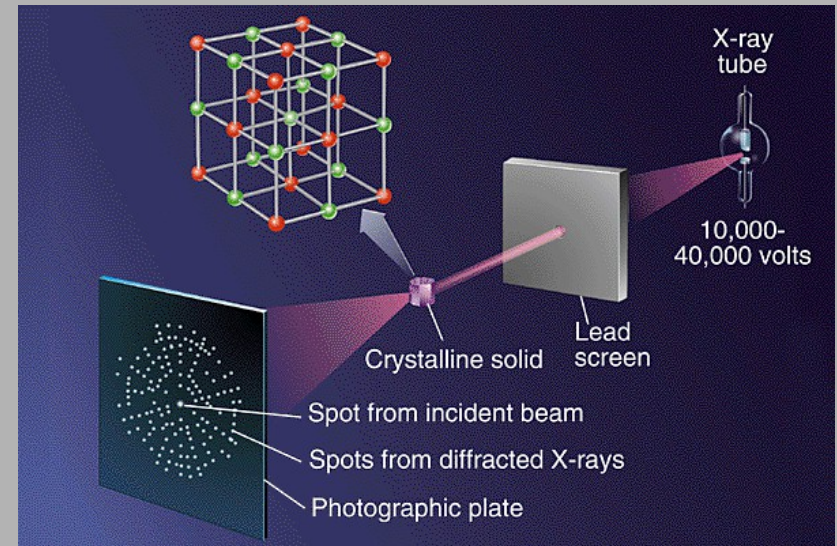
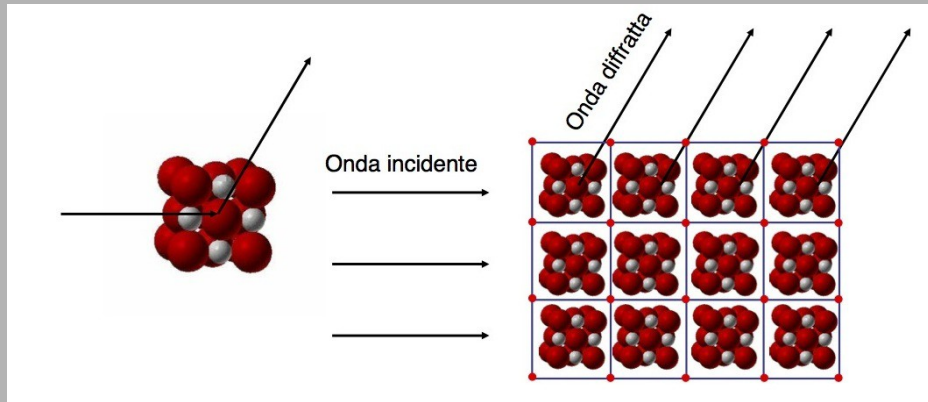


Stati elettronici
 $\nu = \text{UV-VIS}$



Aggregati - Cosa posso vedere?

Diffrazione dei raggi X



Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Utilizza radiofrequenze
Vantaggio di misure
in soluzione. Può
misurare fenomeni
dinamici

