

L'Elettronica Organica

Prof. Piero Cosseddu

Dept. Of Electrical and Electronic Engineering
University of Cagliari (Italy)

**Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici
Avanzati**

A.A. 2016/2017

L'Elettronica Organica

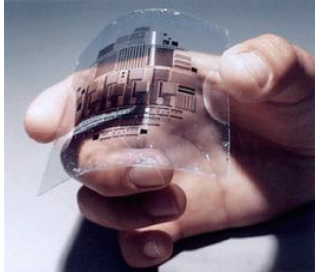
Dispositivi Elettronici fabbricati mediante l'utilizzo di composti organici

Molecole che contengono principalmente C ed H, e, in certi casi, elementi elettronegativi (come O, N, P, S e alogeni)

Shirikawa, Heeger e MacDiarmid furono i primi a scoprire i polimeri conduttori nel 1977, dimostrando che dal drogaggio del polyacetylene con AsF_5 era possibile ottenere un polimero conduttore.



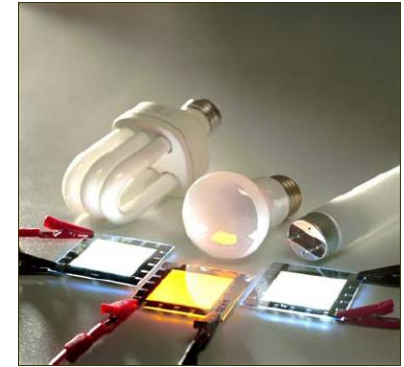
L'Electronica Organica



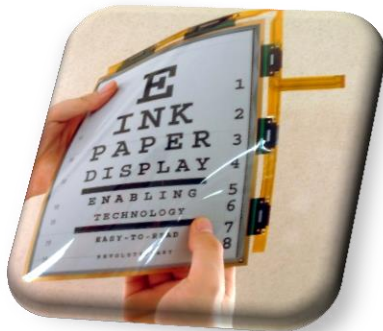
OFET
(Organic Field-Effect Transistors)



Solar Cells



OLED
(Organic Light Emitting Diode)



Applicazioni:
Smart wearable electronics
Solar Energy
Flexible Displays
Electronic paper



L'Electronica Organica

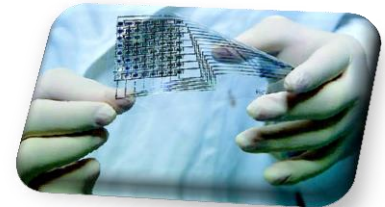
Vantaggi:

- ✓ Film sottili, flessibili su larga area
- ✓ tecnologia a basso costo (inkjet printing etc.)
- ✓ trasparenza
- ✓ caratteristiche elettriche “modulabili”



Svantaggi:

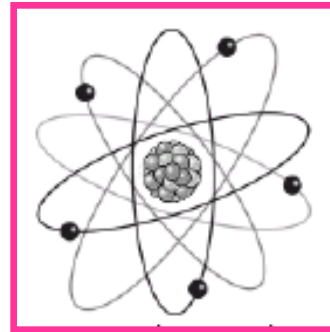
- ✓ processi realizzativi meno ripetibili
- ✓ prestazioni inferiori rispetto agli inorganici
- ✓ maggiore instabilità all'ambiente



Richiami di Chimica

L'atomo

Gli atomi sono costituiti da una **massiccia e densa** parte centrale positiva, formata da **protoni e neutroni**, detta **nucleo** con dimensioni dell'ordine di 10^{-15} m, e da una **rarefatta nuvola di elettroni** che orbitano a grandi distanze dal nucleo con velocità dell'ordine di 10^{11} m/s e dimensione dell'ordine di 10^{-10} m.



Un atomo risulta **elettricamente neutro** quando possiede tanti elettroni quanti protoni, per cui le sue cariche negative compensano (neutralizzano) esattamente le sue cariche positive. Un atomo neutro **può acquistare uno o più elettroni**, diventando in questo modo uno ione negativo (anione) oppure può perdere uno o più elettroni, diventando uno ione positivo (catione).

La tavola periodica degli elementi

Gli elettroni che stanno più lontani dal nucleo si chiamano ***elettroni di valenza*** e determinano molte proprietà fisiche degli elementi.

La valenza di un elemento è determinata dal numero di elettroni della shell esterna.

La tavola ha 7 periodi (righe).

Ogni periodo comincia con un elemento che ha 1 elettrone di valenza e termina con un elemento che ha la shell esterna completa.

Perciò il primo periodo comincia con l'idrogeno che ha 1 elettrone nella shell esterna e finisce con l'elio che ne ha 2.

La tavola periodica degli elementi

Nelle reazioni chimiche l'atomo tende ad acquistare o a perdere elettroni in modo da acquisire una struttura stabile come quella dei gas inerti che hanno la **shell esterna completa.**

- Gli elementi che hanno **fino a 4 elettroni** di valenza tendono a perderli e a diventare **elettropositivi**,
- quelli che ne hanno **da 4 a 8** tendono ad acquistarli diventando **elettronegativi**.
- Quelli che ne hanno 4 possono avere entrambi i comportamenti.

La tavola periodica degli elementi

Periodo	Gruppo																	
	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1,0079 H Idrogeno																	4,0026 He Elio
2	6,941 Li Litio	9,0122 Be Berillio											10,81 B Boro	12,011 C Carbonio	14,0067 N Azoto	15,9994 O Ossigeno	18,9984 F Fluoro	20,179 Ne Neon
3	22,9898 Na Sodio	24,305 Mg Magnesio											26,9815 Al Alluminio	28,0855 Si Silicio	30,9738 P Fosforo	32,06 S Zolfo	35,453 Cl Cloro	39,948 Ar Argon
4	39,0983 K Potassio	40,08 Ca Calcio	Scandio	47,9 Ti Titanio	50,9415 V Vanadio	51,996 Cr Cromo	54,938 Mn Manganese	55,847 Fe Ferro	58,9332 Co Cobalto	58,7 Ni Nikel	63,546 Cu Rame	65,38 Zn Zinco	69,72 Ga Gallio	72,59 Ge Germanio	74,9216 As Arsenio	78,96 Se Selenio	79,904 Br Bromo	83,8 Kr Kriptone
5	85,4678 Rb Rubidio	87,62 Sr Stronzio	Yttrio	91,22 Zr Zirconio	92,9064 Nb Niobio	95,94 Mo Molibdeno	(98) Tc Tecnezio	101,07 Ru Rutenio	102,9055 Rh Rodio	106,4 Pd Palladio	107,868 Ag Argento	112,41 Cd Cadmio	114,82 In Indio	118,69 Sn Stagno	121,75 Sb Antimonio	127,6 Te Tellurio	126,9045 I Iodio	131,3 Xe Xenone
6	132,9054 Cs Cesio	137,33 Ba Bario	Lantanio	178,49 Hf Afnio	180,9479 Ta Tantalio	183,85 W Tungsteno	186,207 Re Renio	190,2 Os Osmio	192,22 Ir Iniridio	195,09 Pt Platino	196,9665 Au Oro	200,59 Hg Mercurio	204,37 Tl Tallio	207,2 Pb Piombo	208,9804 Bi Bismuto	(209) Po Polonio	(210) At Astatio	(222) Rn Radone
7	(223) Fr Francio	226,025 Ra Radio	Actinio	(261) Rf Rutherfordio	(262) Db Dubnio	(266) Sg Seaborgio	(264) Bh Bohrio	(277) Hs Hassio	(268) Mt Meitnerio	(271) Ds Darmstadio	(272) Rg Roentgenio							

Metalli Alcalini
 Metalli Alcalino-Terrosi
 Lantanidi
 Attinidi
 Elementi di Transizione
 Metalloidi / Non Metalli
 Alogeni
 Gas Nobili

STATI di AGGREGAZIONE a 20 °C

SOLIDI
 LIQUIDI
 GASSOSI
 ARTIFICIALI

Numero Atomico: 1
 Peso Atomico: 1,0079
 Valenza: -1, 1
 Densità (g/cm³): 0,000089
 Temp. Fusione (°C): -253
 Temp. Ebollizione (°C): -253
 Numero di Ossidazione: -1, 1
 Simbolo: H
 Nome: Idrogeno

58 Ce Cerio	59 Pr Praseodimio	60 Nd Neodimio	61 Pm Promezio	62 Sm Samario	63 Eu Europio	64 Gd Gadolinio	65 Tb Terbio	66 Dy Disprobio	67 Ho Olmio	68 Er Erbio	69 Tm Tulio	70 Yb Itterbio	71 Lu Lutezio
90 Th Torio	91 Pa Protoattinio	92 U Uranio	93 Np Nettunio	94 Pu Plutonio	95 Am Americio	96 Cm Curio	97 Bk Berchelio	98 Cf Californio	99 Es Einsteinio	100 Fm Fermio	101 Md Mendelevio	102 No Nobelio	103 Lr Laurenzio

Serie dei Lantanidi
Serie degli Attinidi

L'atomo di idrogeno

La soluzione dell'equazione di Schroedinger (parte radiale) per l'atomo di idrogeno ci ha permesso di ottenere le energie consentite

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Abbiamo introdotto due numeri interi, n (numero quantico principale, che assume i valori $n = 1, 2, 3, \dots$) ed l (numero quantico secondario o angolare, che assume i valori $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$).

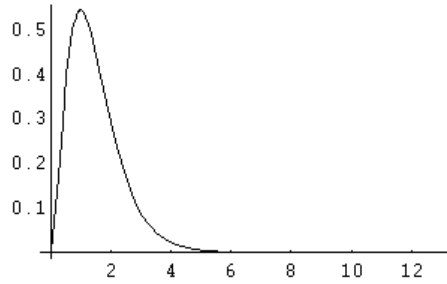
L'atomo di idrogeno

Per lo stato fondamentale dell'idrogeno ($n = 1$), si avrà un solo valore di l , con un'energia pari a -13.6 eV

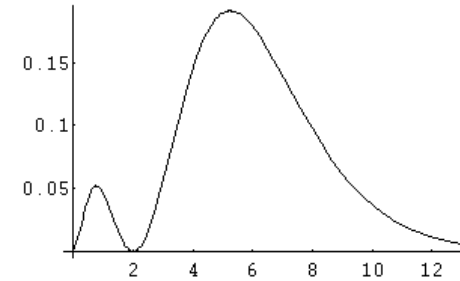
Per il primo stato eccitato ($n = 2$) i valori di l divengono due ($l = 0$ ed $l = 1$), ai quali corrisponde tuttavia **un unico livello di energia** (in quanto E_n dipende unicamente da n)

In tal caso si parlerà di **livelli energetici degeneri**, che, non rappresentano lo stesso sistema fisico, in quanto **rappresentati da funzioni d'onda diverse.**

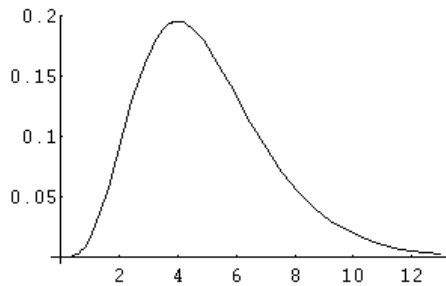
L'atomo di idrogeno



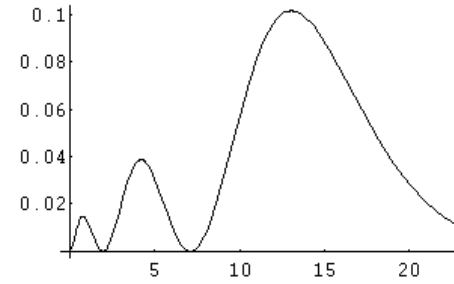
Stato 1s,
 $n=1, l=0$



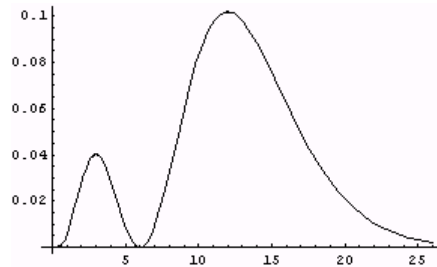
Stato 2s,
 $n=2, l=0$



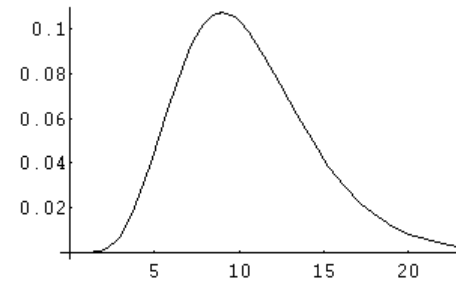
Stato 2p,
 $n=2, l=1$



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



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



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

L'atomo di idrogeno

Come si vede, stati con lo stesso n ma diverso l , corrispondono a funzioni d'onda differenti e a probabilità di presenza differenti.

Più è grande n , più è probabile trovare l'elettrone lontano dal nucleo

Gli elettroni che stanno in stati caratterizzati da alti n , stanno lontani dal nucleo e sono ad esso debolmente legati.

L'atomo di idrogeno

La parte angolare della soluzione dell'equazione di Schrödinger dipende da due numeri quantici, l (già visto) e $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ (momento quantico magnetico o azimutale, autovalore dell'operatore L_z , componente z del vettore L).

Un'importante risultato di questa analisi è che:

Fissato n , abbiamo un solo valore possibile dell'energia, ma n valori possibili di l e $2l+1$ valori possibili di m .

A questi va aggiunto un ultimo numero quantico, detto di spin, che può avere 2 valori possibili $+1/2$ e $-1/2$.

L'atomo di idrogeno

Classificazione dei diversi stati (Orbitali o funzioni orbitaliche)

$l=0 \rightarrow$ stati di tipo s ($m=2l+1=1$) Numero di orbitali di tipo s

$l=1 \rightarrow$ stati di tipo p $\rightarrow m=3$ Numero di orbitali di tipo p

$l=2 \rightarrow$ stati di tipo d $\rightarrow m=5$ Numero di orbitali di tipo d

$l=3 \rightarrow$ stati di tipo f $\rightarrow m=7$ Numero di orbitali di tipo f

L'atomo di idrogeno

Riassumendo:

- n mi definisce l'energia associata (shell)
- l definisce la tipologia e geometria dell'orbitale (s, p, d, f)
- m la sua collocazione spaziale: 1 solo orbitale s, 3 orbitali p, 5 orbitali d, 7 orbitali f
- s definisce lo spin

La tavola periodica degli elementi

1° Livello energetico

1 orbitale s (1s) capienza max: 2 elettroni

2° Livello energetico

1 orbitale s (2s) capienza max: 2 elettroni
3 orbitali p (2p) capienza max: 6 elettroni

3° Livello energetico

1 orbitale s (3s) capienza max: 2 elettroni
3 orbitali p (3p) capienza max: 6 elettroni
5 orbitali d (3d) capienza max: 10 elettroni

4° Livello energetico

1 orbitale s (4s) capienza max: 2 elettroni
3 orbitali p (4p) capienza max: 6 elettroni
5 orbitali d (4d) capienza max: 10 elettroni
7 orbitali f (4f) capienza max: 14 elettroni

I livelli successivi presentano al massimo la struttura orbitalica del quarto livello.

Gli atomi più pesanti, come l'Uranio, hanno elettroni a sufficienza per occupare 7 livelli energetici, senza tuttavia riuscire a riempirli completamente.

Livello	Orbitali consentiti				Capienza elettronica
1°	1s				2
2°	2s	2p			2+6=8
3°	3s	3p	3d		2+6+10=18
4°	4s	4p	4d	4f	2+6+10+14=32
5°	5s	5p	5d	5f	"
6°	6s	6p	6d		"
7°	7s				"

Configurazione elettronica esterna

Gli elettroni si distribuiscono negli orbitali obbedendo alle cosiddette 3 regole di Aufbau (o regole di costruzione)

1) Principio di minima energia

Gli elettroni occupano sempre l'orbitale vuoto ad energia più bassa.

2) Principio di esclusione di Pauli

Ogni orbitale può contenere **al massimo 2 elettroni** i quali saturano l'orbitale disponendosi con **spin antiparalleli**.

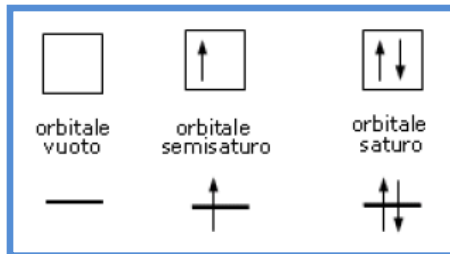
Lo spin (**momento angolare intrinseco**) è una caratteristica vettoriale degli elettroni (gli elettroni si comportano come minuscole trottole che ruotano attorno al proprio asse e quindi possiedono un momento angolare).

Un elettrone può possedere solo due valori di spin (anche lo spin è quantizzato). Gli elettroni negli orbitali vengono rappresentati con delle frecce verticali (che rappresentano il vettore spin)

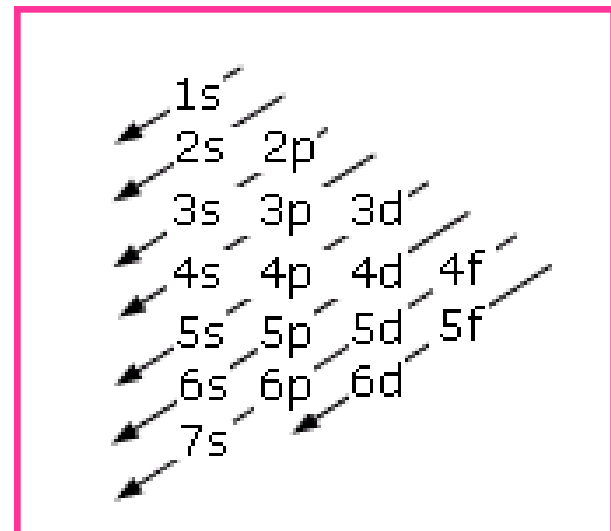
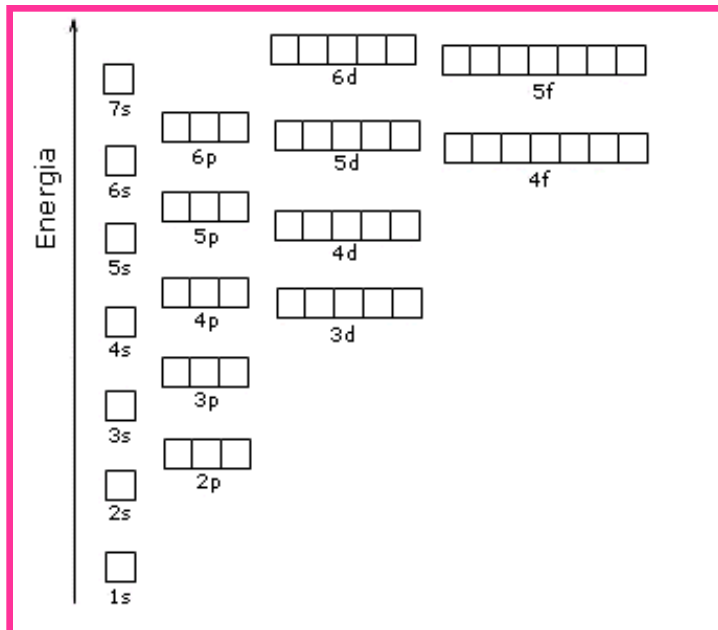
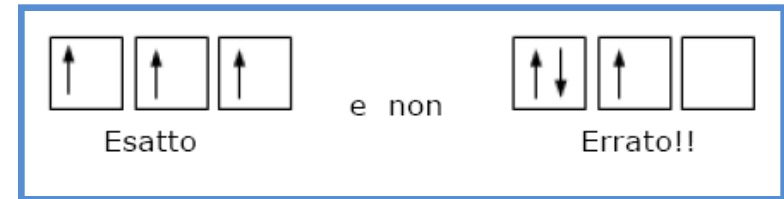
Configurazione elettronica esterna

3) Principio di massima molteplicità di Hund

Gli elettroni si dispongono **negli orbitali degeneri uno per orbitale con spin parallelo** fino a semi-saturarli tutti e, successivamente, li saturano seguendo il principio di esclusione Pauli



se dobbiamo inserire 3 elettroni nei tre orbitali degeneri 2p



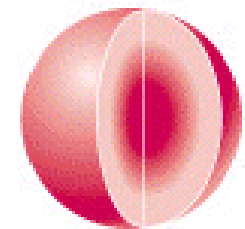
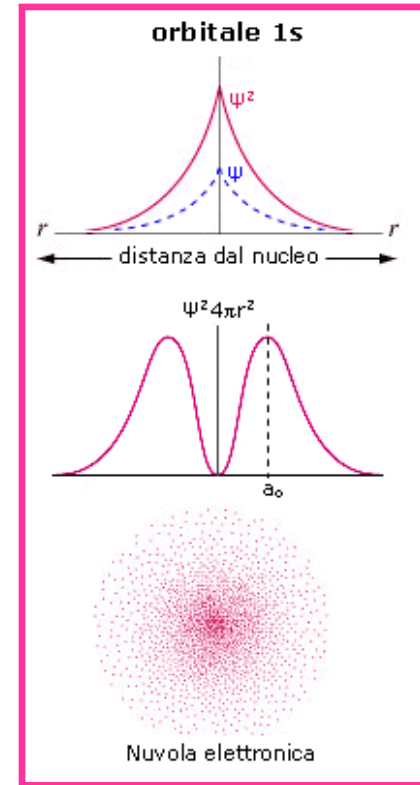
Gli orbitali atomici

Le funzioni d'onda $\Psi(s)$ sono sfericamente simmetriche. La probabilità di trovare l'elettrone è la stessa in tutte le direzioni, variando solo con la distanza dal nucleo.

Osservando la funzione orbitalica $\Psi(s)$ in dipendenza dal raggio si osserva che essa presenta un valore finito in coincidenza del nucleo, mentre tende a zero per $r \rightarrow \infty$.

L'orbitale 1s è infinitamente esteso (tutti gli orbitali lo sono)

L'andamento della funzione densità di probabilità $\Psi(s)^2$ è massima al centro

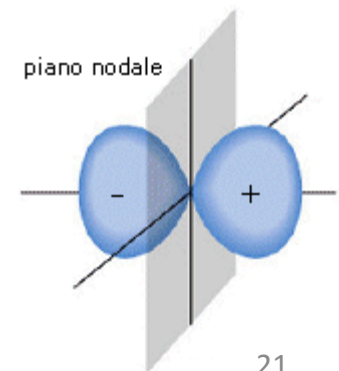
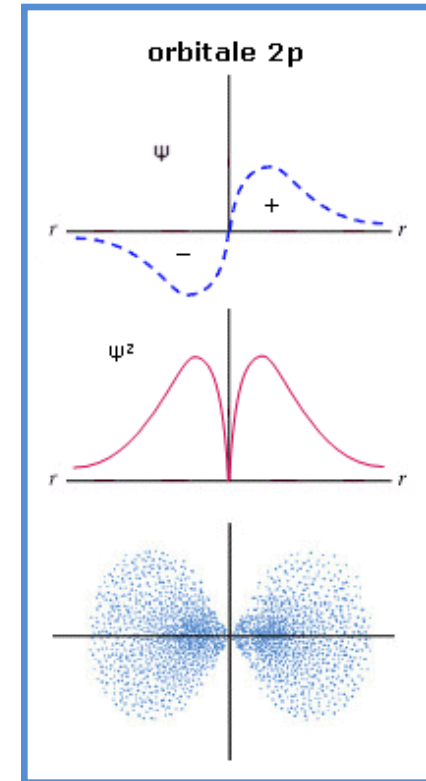
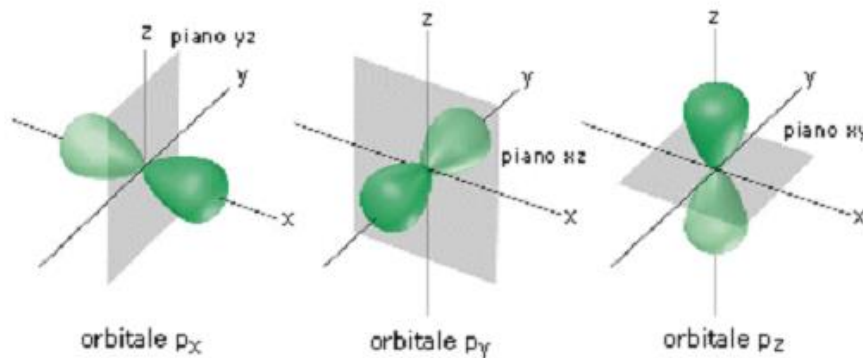


Gli orbitali atomici

Gli orbitali **p** hanno **simmetria cilindrica**, possiedono cioè un asse preferenziale.

Sono costituiti **da due lobi** ad elevata densità elettronica (in cui la funzione d'onda Ψ assume segno opposto) ed un **piano nodale** nell'origine (nucleo)

Sono **tre per livello energetico** (tranne il primo) ed essendo orientati uno perpendicolarmente all'altro nella direzione dei tre assi cartesiani, vengono indicati con la notazione: p_x , p_y , p_z



I legami covalenti

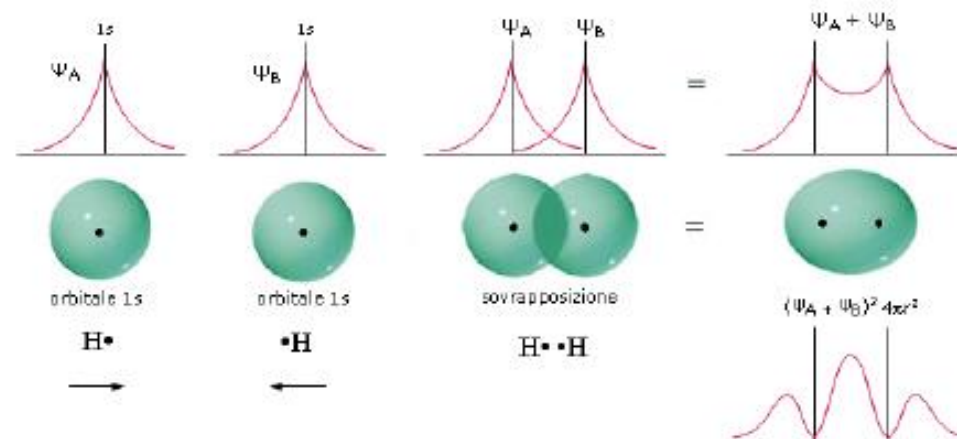
Teoria del legame di valenza (VB)

Il legame covalente, viene descritto come una **sovrapposizione degli orbitali atomici** che ospitano i due elettroni spaiati da condividere.

Le funzioni d'onda dei due orbitali si sommano (in modo analogo ai fenomeni di interferenza per le onde meccaniche) per dare una **nuova funzione d'onda che descrive un nuovo orbitale**.

Il nuovo orbitale appartiene ad entrambi gli atomi legati ed ospita i due elettroni con spin antiparallelo.

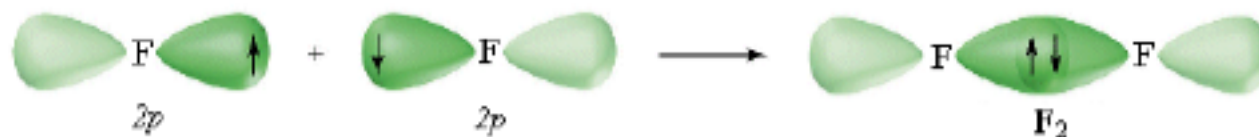
legame σ



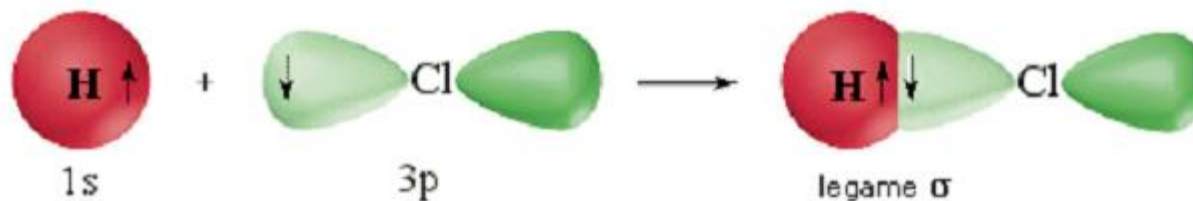
I legami covalenti: legame σ

Nel formare i legami gli orbitali, se possibile, tendono a **massimizzare la regione di sovrapposizione**.

Gli orbitali di tipo p, ad esempio, tendono a sovrapporsi lungo il loro asse maggiore.



legame σ



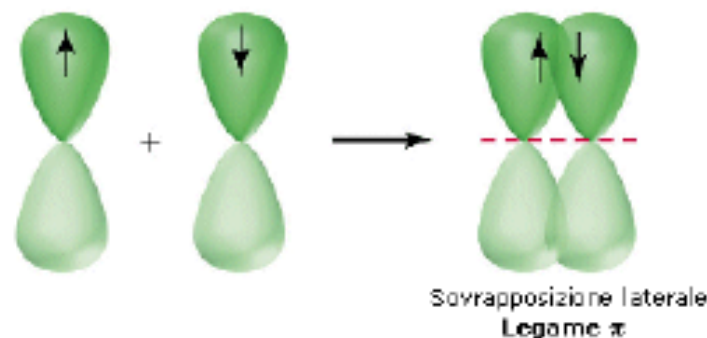
Questo tipo di sovrapposizione genera un legame covalente particolarmente intenso, detto **legame σ**

I legami covalenti: legame π

Nel caso di **legami covalenti doppi e tripli**, solo una coppia di orbitali p può generare un legame σ .

Gli altri orbitali p, essendo disposti uno perpendicolarmente all'altro, sono costretti a **sovrapporsi lateralmente** (lungo l'asse minore).

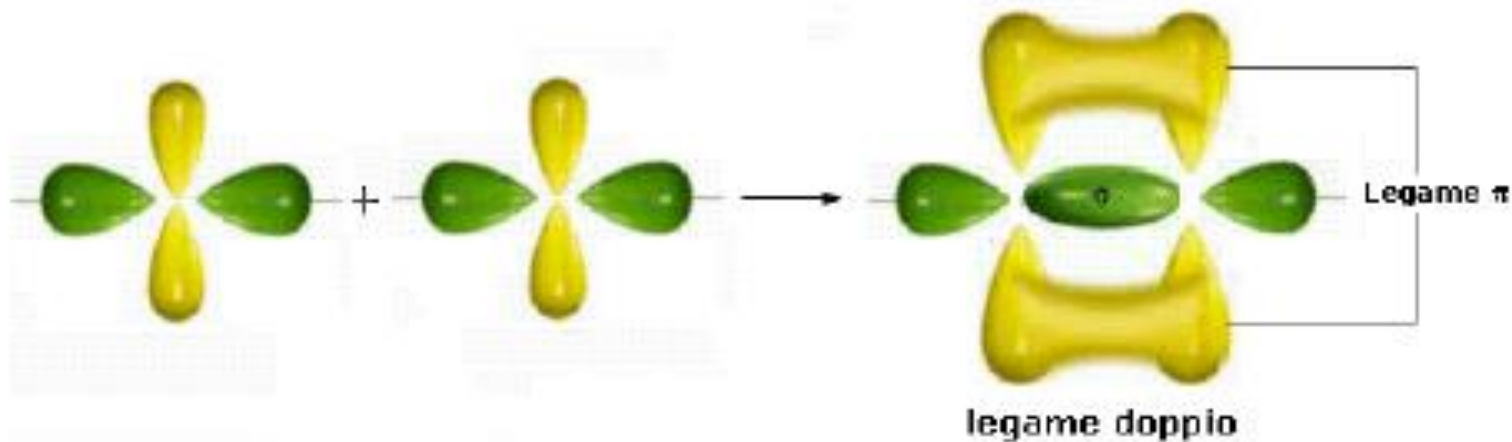
Questo tipo di legame covalente è **più debole** (a causa della minor sovrapposizione) ed è detto **legame π** .



legame π

In definitiva, nel caso in cui la densità elettronica si concentri **sull'asse internucleare**, si parla di **legame σ** , nel caso si concentri **sopra e sotto l'asse internucleare** si parla di **legame π**

I legami covalenti: legami doppi



Quando in una molecola si forma un **legame covalente doppio** si genera un legame σ lungo la congiungente i due nuclei ed un legame π costituito da due nuvole elettroniche disposte simmetricamente (sopra e sotto) rispetto al legame σ .

Un doppio legame è una struttura rigida e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame

Gli orbitali molecolari

Gli orbitali molecolari

La teoria dell'orbitale molecolare è una teoria quantomeccanica del legame covalente che **permette di descrivere lo stato di legame di molecole che la teoria VB non è in grado di giustificare**

La combinazione di orbitali atomici di atomi differenti va a **FORMARE ORBITALI MOLECOLARI (OM)**, Tali che i loro **ELETTRONI APPARTENGONO ALL'INTERA MOLECOLA E NON AL SINGOLO ATOMO (ORBITALE DI VALENZA)**

Le superfici limite degli orbitali molecolari sono policentriche, abbracciando tutti i nuclei della molecola, a differenza di quelle degli OA che sono monocentriche, ovvero riferite a un solo nucleo.

In altre parole **tutti gli elettroni della molecola risentono dell'attrazione di tutti i nuclei** e ciascun elettrone contribuisce a tenere insieme tutta la molecola

Gli orbitali molecolari

Teoria dell'orbitale molecolare (MO-LCAO)

Il metodo di approssimazione più semplice e normalmente utilizzato è noto come **L.C.A.O.** (Linear Combination of Atomic Orbitals),

Le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono come **combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici.**

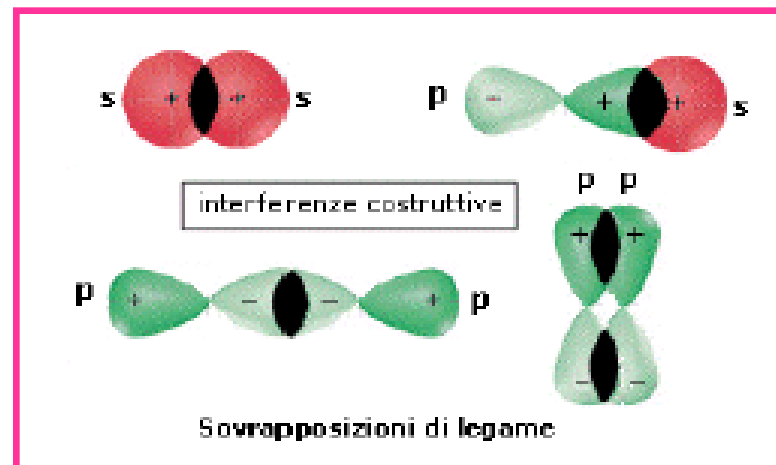
Attraverso il metodo L.C.A.O. le funzioni d'onda di due orbitali atomici si combinano **per somma (interferenza costruttiva) e per sottrazione (interferenza distruttiva)** generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari

Gli orbitali molecolari leganti

L'orbitale molecolare che si genera dalla somma ha un'energia inferiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un aumento della densità elettronica internucleare.

E' definito orbitale molecolare di legame Ψ_B

Per dare un orbitale molecolare di legame gli orbitali atomici si sovrappongono **in fase** (medesimo segno della funzione d'onda) e con la **medesima simmetria rispetto all'asse di legame**, in modo da dare **interferenza costruttiva**

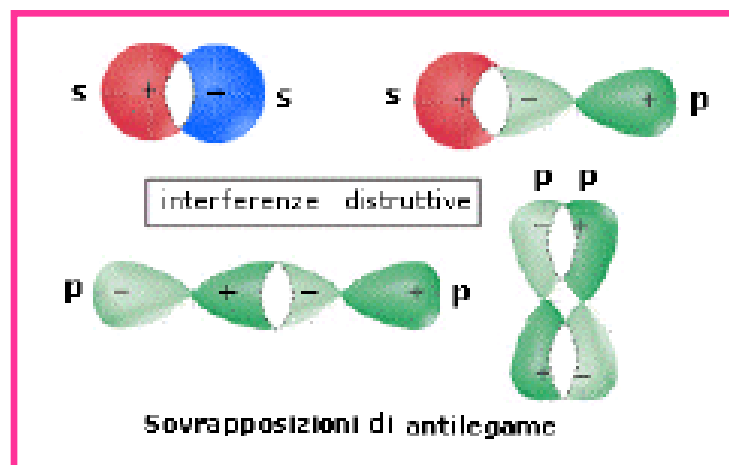


Gli orbitali molecolari antileganti

L'orbitale molecolare che si genera dalla **sottrazione** ha **un'energia superiore** dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un annullamento della densità elettronica internucleare (nodo)

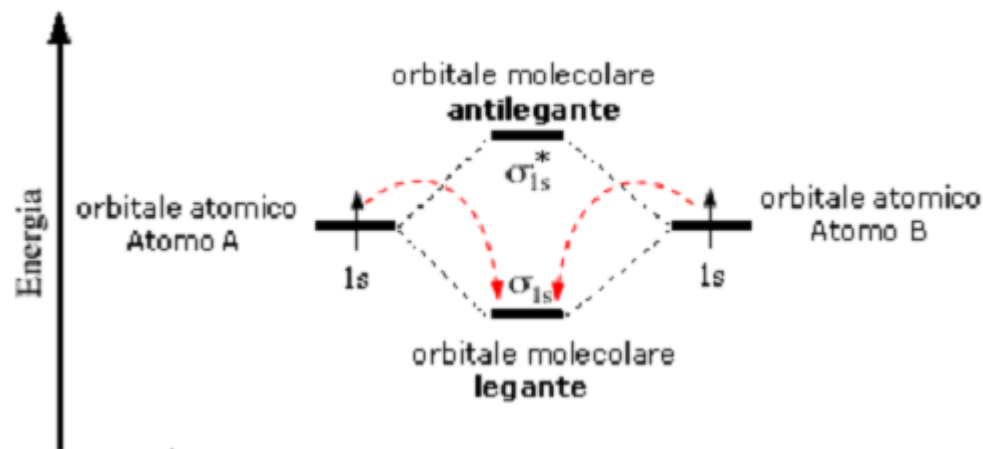
Orbitale molecolare di antilegame Ψ^*

Per dare un **orbitale molecolare di antilegame** gli orbitali atomici si sovrappongono con **fase opposta** (segno opposto della funzione d'onda) e con la **medesima simmetria rispetto all'asse di legame**, in modo da dare **interferenza distruttiva**



Gli orbitali molecolari

Il **legame** di una molecola è tanto più **forte** quanto **maggiore** è il **numero di elettroni negli orbitali di legame** rispetto al numero di elettroni negli orbitali di **antilegame**

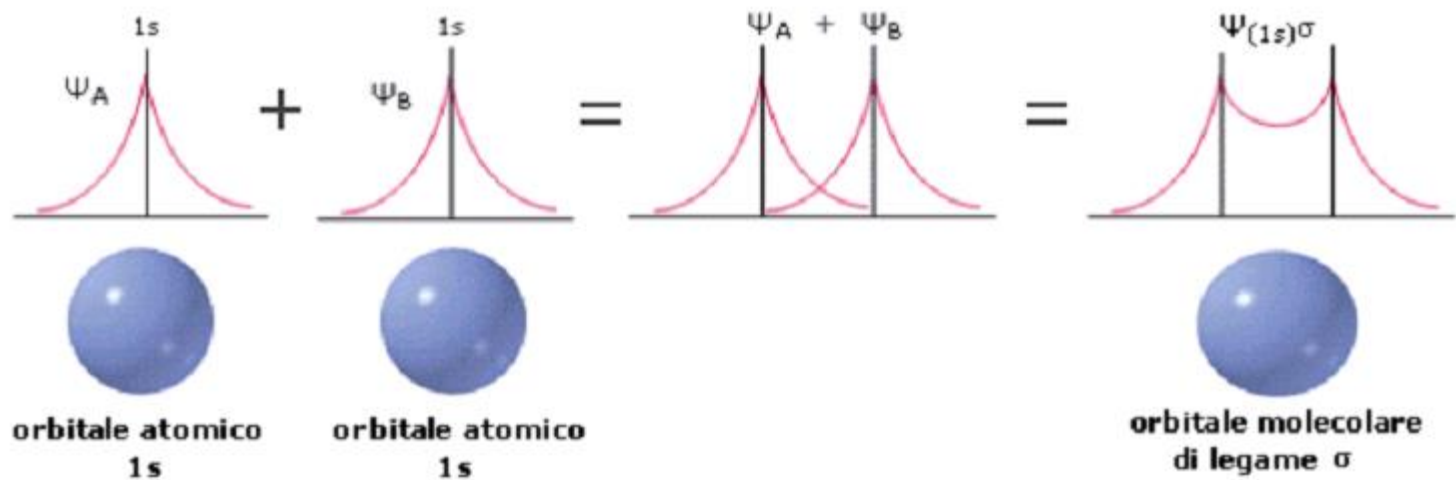


Facciamo un esempio semplice e consideriamo due atomi di idrogeno che interagiscono per formare un legame

Gli orbitali molecolari

Prima sommiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di legame $\Psi_{\sigma 1s}$.

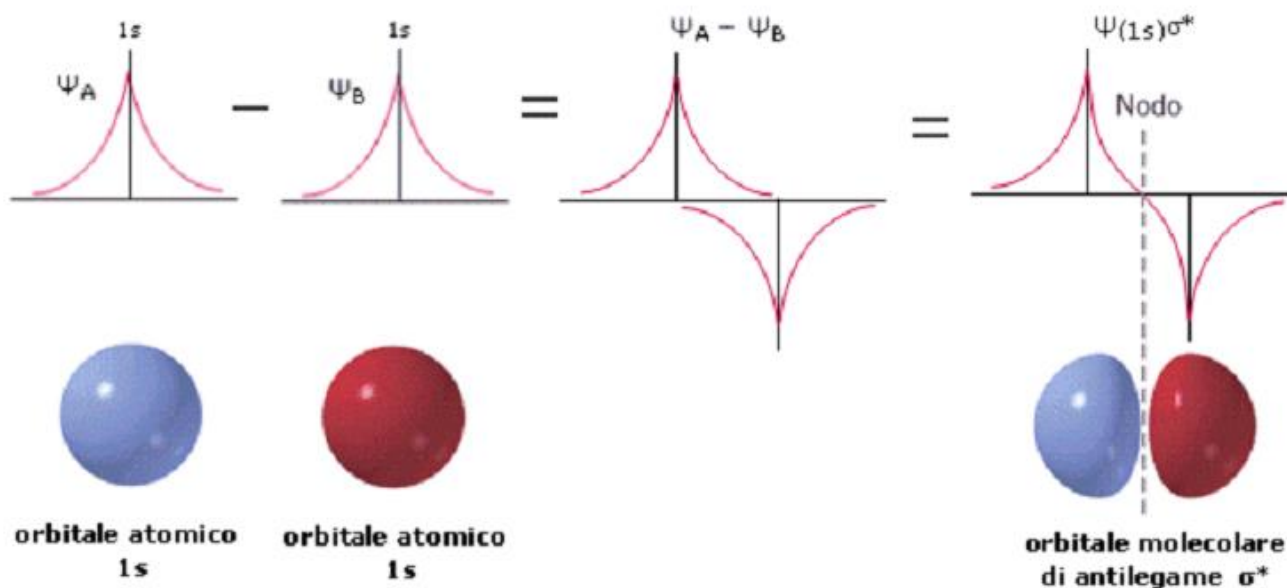
In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) aumenta nella regione tra i due nuclei



Gli orbitali molecolari

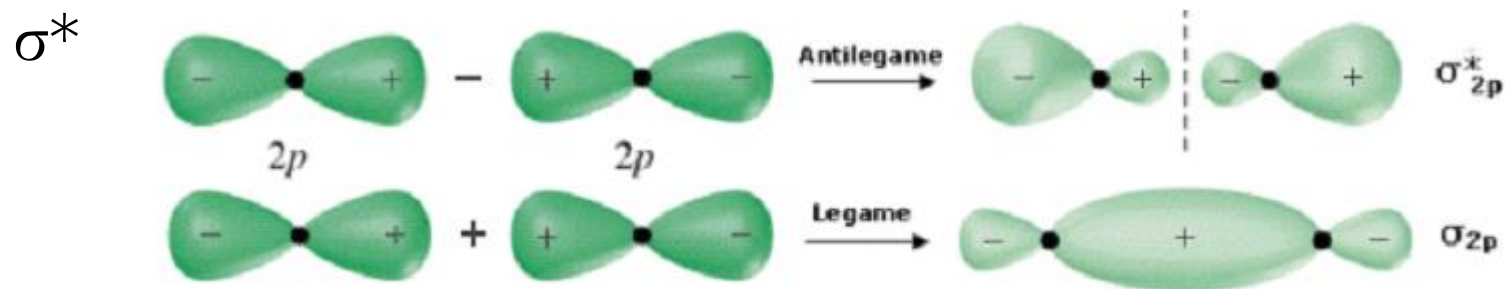
Poi sottraiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di antilegame $\Psi\sigma^*1s$, la quale presenta un piano nodale passante tra i due nuclei atomici.

In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) diminuisce fino ad annullarsi nella regione tra i due nuclei.

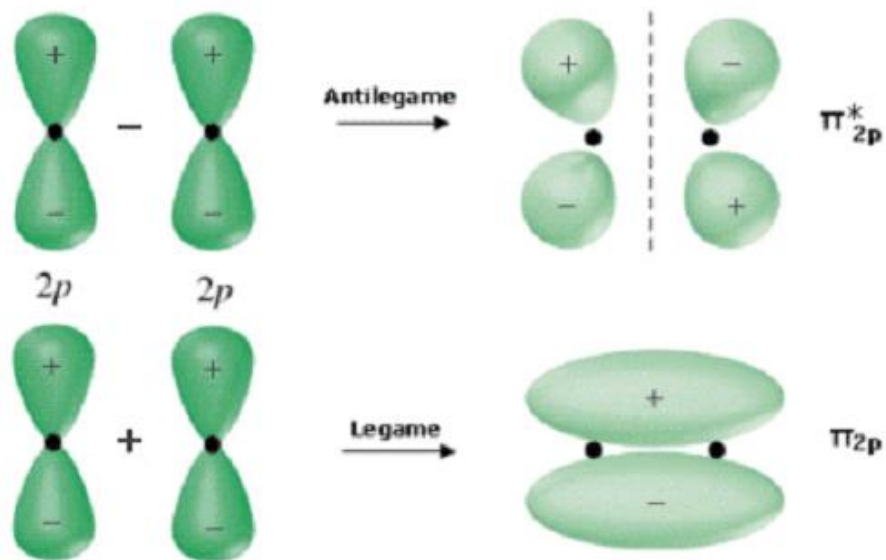


Gli orbitali molecolari

Gli orbitali p si possono combinare tra loro in due modi: frontalmente, generando orbitali molecolari σ e σ^*



oppure lateralmente, generando orbitali π e π^*



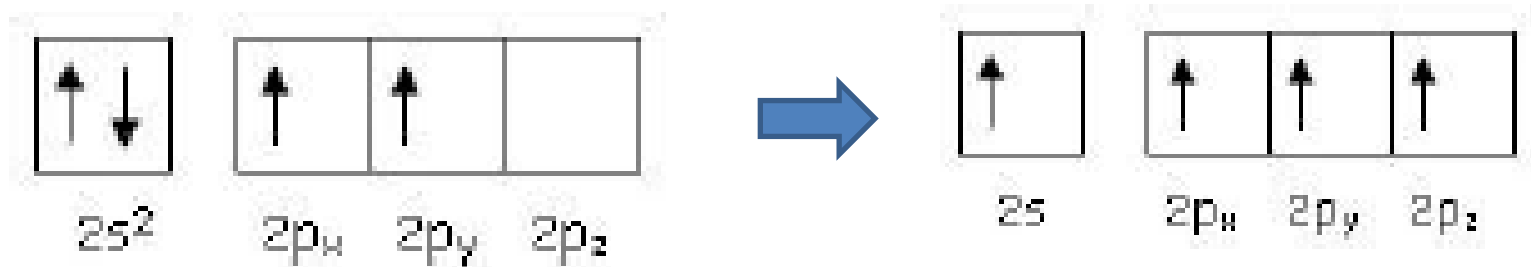
L'atomo di Carbonio

L'atomo di carbonio

Gli atomi di carbonio sono caratterizzati da 6 elettroni distribuiti nella configurazione $1s^1 2s^2 2p^2$ e sembrerebbe pertanto divalente.

In realtà, tranne pochissime eccezioni (ad esempio, CO), il carbonio forma sempre 4 legami.

Perché possa essere tetraivalente, devono essere coinvolti tutti gli elettroni dello strato esterno: $2s^2$ e $2p^2$



Ibridazione degli orbitali atomici

Per formare legami, gli atomi possono **ricombinare gli orbitali atomici (s, p, d) per dar luogo ad** un ugual numero di orbitali atomici detti **orbitali ibridi**.

L'ibridazione interessa orbitali superficiali (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso.

Gli orbitali ibridi così formati sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra di loro, massimizzando la reciproca distanza

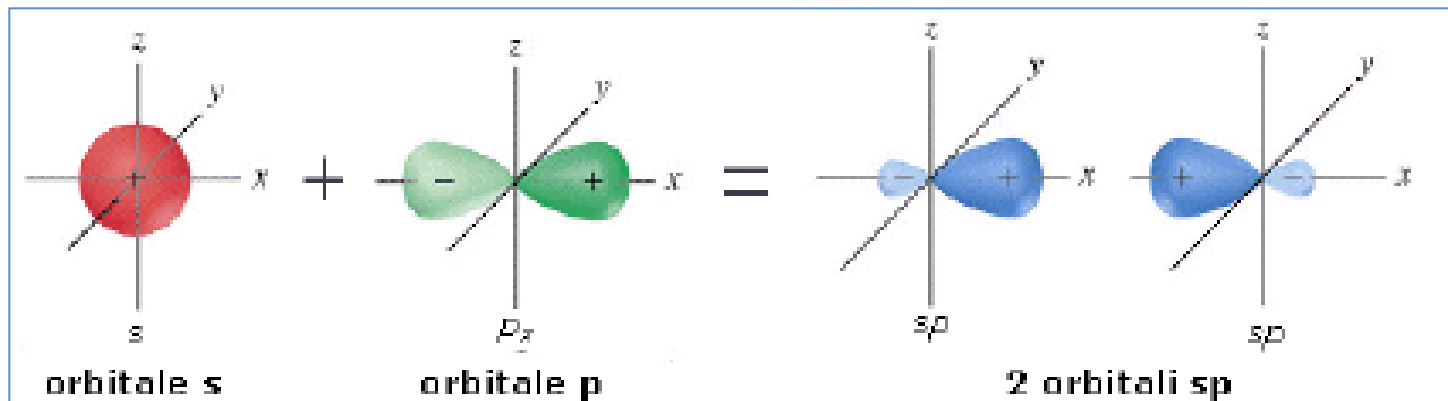
Questo processo, detto ibridazione, è un procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie.

Ibridazione degli orbitali atomici: sp

La combinazione di un orbitale di tipo s e uno di tipo p dà origine a **due orbitali ibridi** detti orbitali **sp**

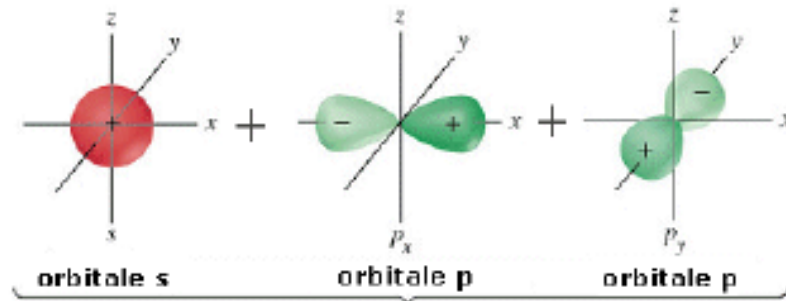
Gli orbitali sp si dispongono a 180° l'uno rispetto all'altro

Gli orbitali p non ibridati si orientano perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra loro (asse y e z)

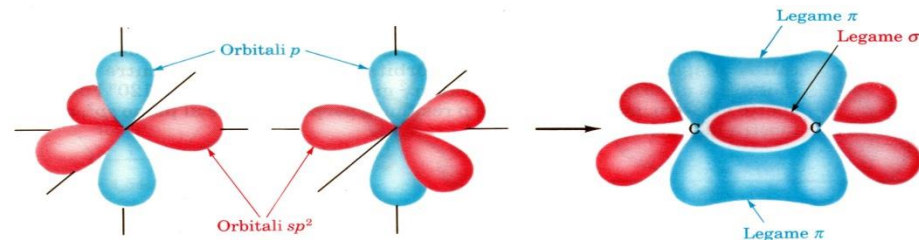
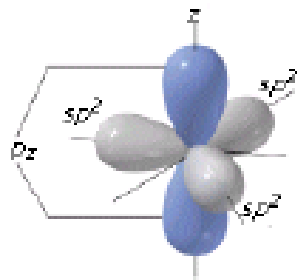
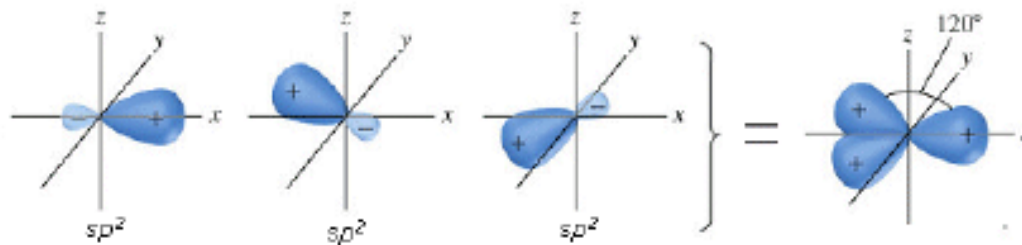


Ibridazione degli orbitali atomici: sp^2

La combinazione di un orbitale di tipo s e di due orbitali di tipo p dà origine a **tre orbitali ibridi** detti orbitali sp^2 che **si dispongono su di un piano a 120° l'uno dall'altro**

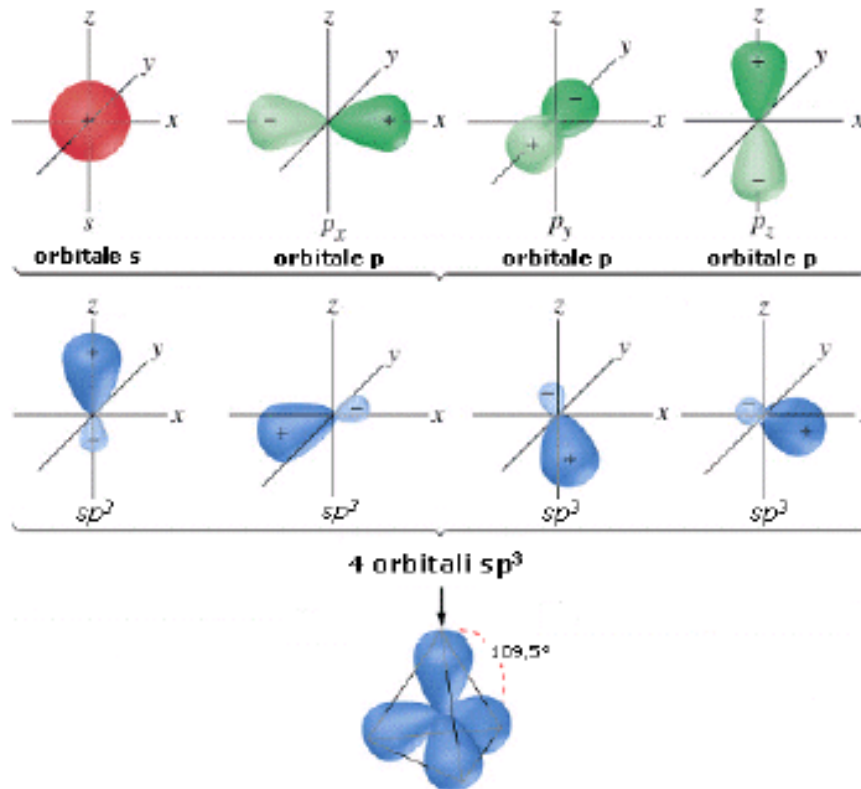


L'orbitale p non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione



Ibridazione degli orbitali atomici: sp^3

La combinazione di un orbitale di tipo s e di tre orbitali di tipo p dà origine a **quattro orbitali ibridi** detti orbitali sp^3 che puntano verso i **vertici di un tetraedro**, disponendosi a $109,5^\circ$ l'uno dall'altro

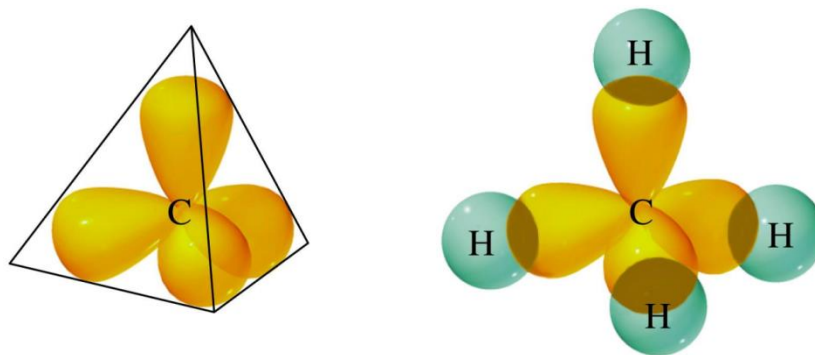


L'ibridazione sp^3 è tipica di molecole con una geometria tetraedrica. Presenta un'ibridazione sp^3 l'atomo di Carbonio nel **metano (CH_4)** Forma quattro legami covalenti semplici.

L'atomo di carbonio

In teoria i 4 legami non dovrebbero essere tutti equivalenti, ma in realtà lo sono!

Ipotesi: **i 4 orbitali del carbonio si "ibridizzano"** dando luogo a 4 orbitali di legame energeticamente equivalenti detti **sp^3** (in quanto derivanti dal "rimescolamento" di un orbitale s e dei tre orbitali p). **Ibridazione sp^3**



I quattro orbitali sp^3 sono diretti verso i vertici del tetraedro; struttura del metano in cui 4 orbitali sp^3 si legano all'orbitale s di 4 atomi di idrogeno per formare 4 legami σ (covalenti)

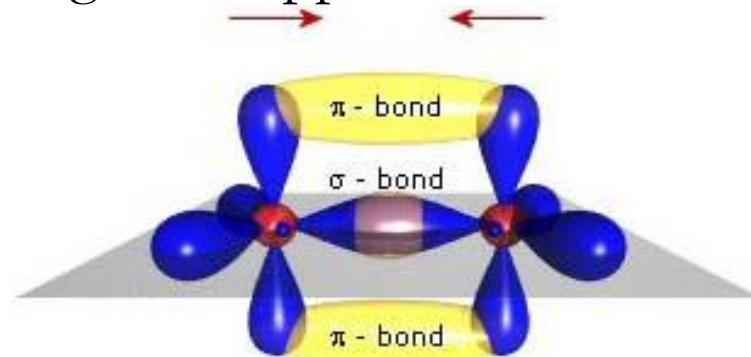
L'atomo di carbonio

Nell'ibridazione sp^2 , sono ibridati gli orbitali s , p_x e p_y in modo da formare 3 orbitali equivalenti, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro.

La geometria è quindi triangolare-planare.

L'orbitale p_z che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi

Se mettiamo assieme due atomi di carbonio si formano due legami, uno lungo la congiungente dei nuclei, **legame σ** , che coinvolge due orbitali ibridi, l'altro fuori dalla congiungente i due nuclei, **legame π** , che coinvolge gli orbitali p non ibridizzati: si forma quindi un legame doppio.



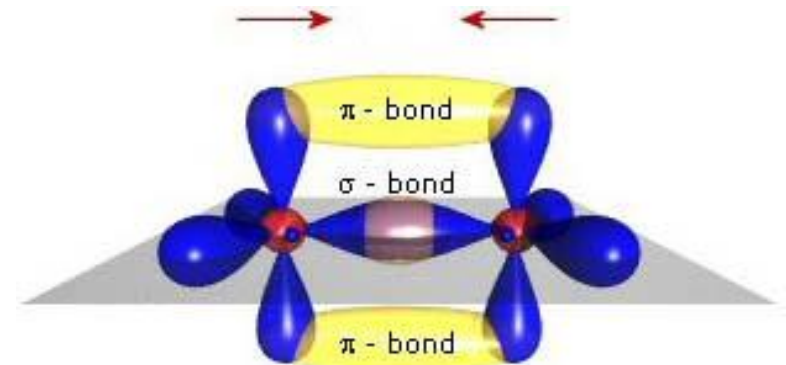
L'atomo di carbonio

Ogni atomo di carbonio usa i due legami singoli per unirsi ad un atomo di idrogeno e ad un atomo di carbonio e il legame doppio per legarsi ad un altro carbonio

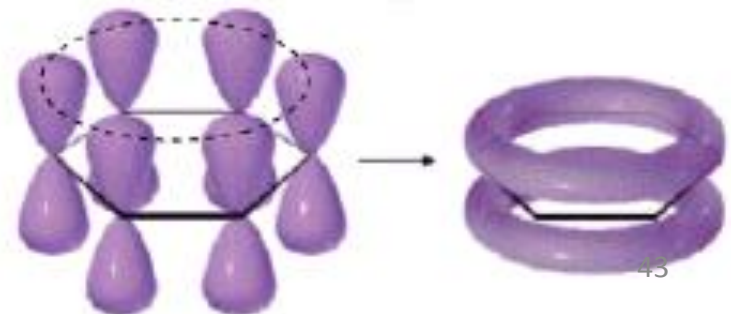
Non può esserci un legame doppio tra tutti gli atomi di carbonio adiacenti, ma questi legami si presenteranno alternati

Alternanza di legami singoli e doppi → coniugazione

Lunghezza di coniugazione → segmento di catena caratterizzato da una perfetta alternanza di legami doppi e singoli



Benzene

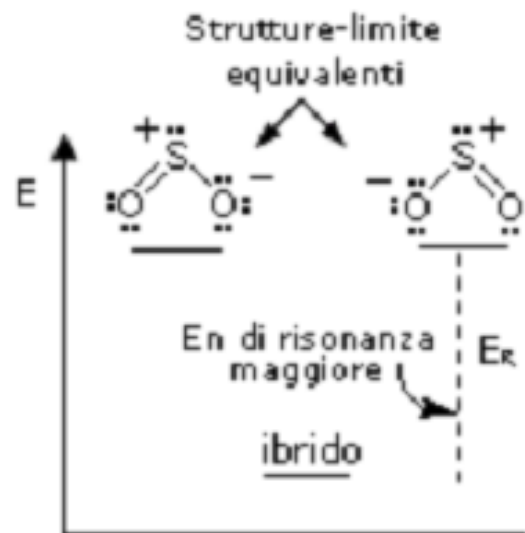


Risonanza e delocalizzazione

Quando nella molecola sono presenti degli elettroni π (legami doppi o tripli) può succedere che **la molecola possa assumere due configurazioni differenti, equivalenti tra loro.**

Non è possibile stabilire a priori dove quale delle due è più probabile, **la struttura risuona tra due configurazioni** (ibrido di risonanza)

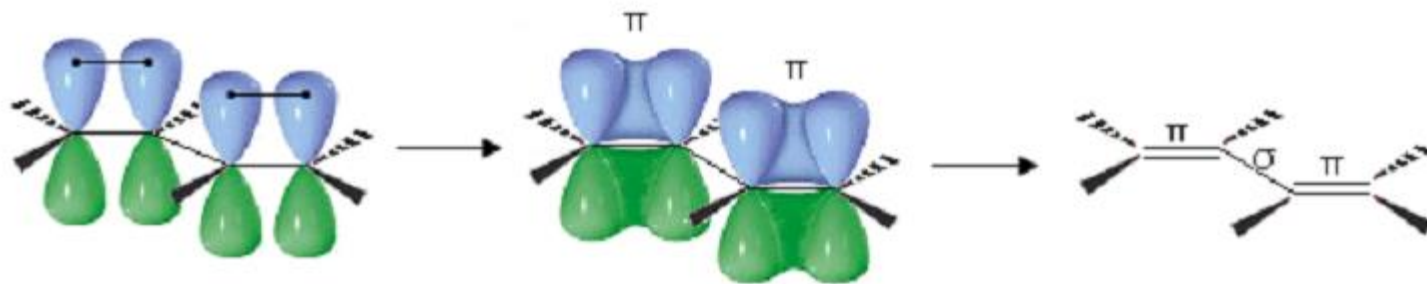
Tali elettroni non si trovano in genere localizzati, ma si distribuiscono su più atomi all'interno della molecola.



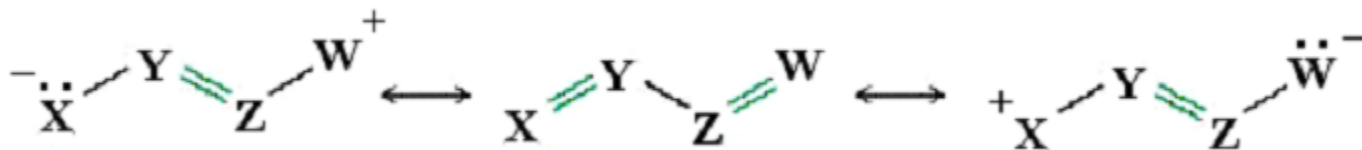
Risonanza e delocalizzazione

La risonanza è essenzialmente un modo per descrivere un fenomeno di **delocalizzazione elettronica** che interessa i **sistemi coniugati**.

Consideriamo un sistema coniugato in cui due doppi legami $\sigma - p$ sono separati da un legame σ .



Per rappresentare la delocalizzazione si utilizzano più formule di struttura, in cui il doppio legame si trova anche in posizione centrale. Il sistema coniugato $\pi-\pi$ viene rappresentato con le seguenti tre strutture di risonanza

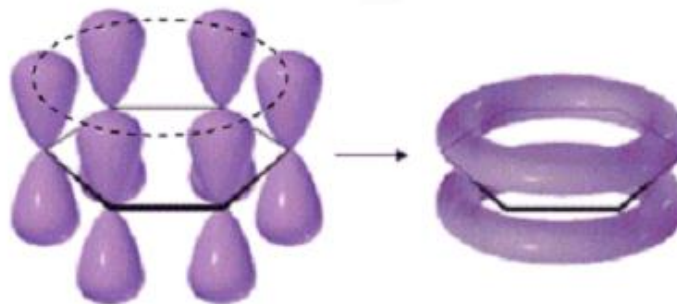
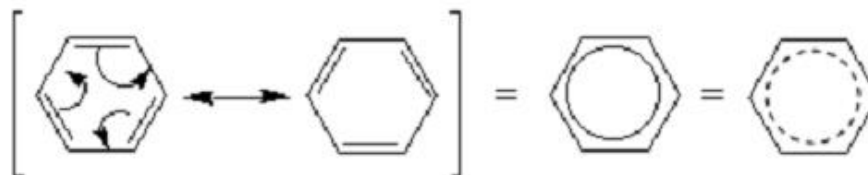


Risonanza e delocalizzazione

In realtà il sistema coniugato presenta i 4 orbitali p tra loro completamente sovrapposti e gli elettroni π risultano pertanto delocalizzati su 4 atomi



Altro esempio è il benzene



Isolanti: legami σ

Il tipo di legame, π o σ , determina il gap energetico tra orbitali molecolari leganti e antileganti e quindi definisce la natura conduttiva o meno della molecola.

Nel caso di **legami covalenti (σ)** oltre ad aversi una **forte separazione tra livelli leganti e antileganti**, gli elettroni non sono liberi di muoversi, sono fortemente “localizzati” pertanto molecole con prevalenza di legami singoli hanno proprietà **isolanti**.

Essendo legami molto forti, i legami σ tipicamente sono quelli che determinano lo scheletro della molecola.

Semiconduttori: legami π

Nei legami π la separazione energetica tra orbitali molecolari leganti e antileganti è **sufficientemente piccola da consentire ad elettroni**, che risiedono in orbitali leganti, **di saltare a livelli energetici superiori.**

Gli elettroni coinvolti in questo tipo di legame sono più liberi di muoversi e possono contribuire alla conduzione.

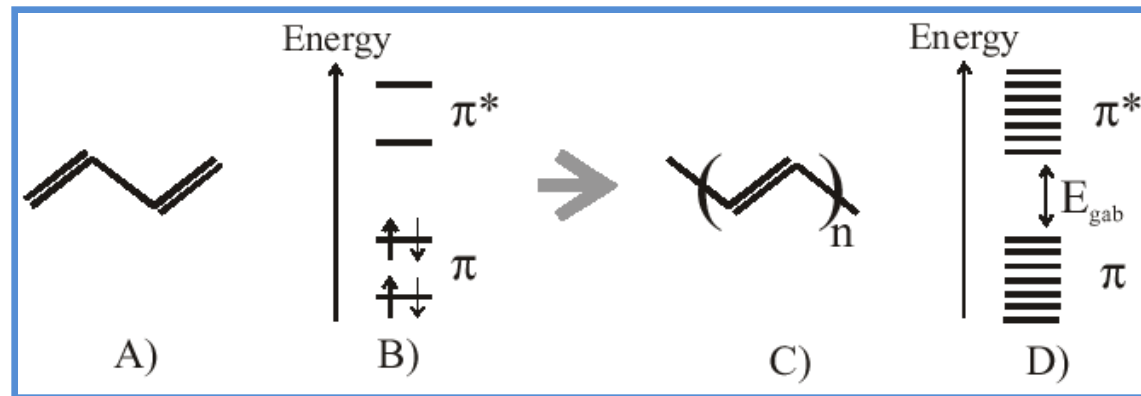
L'energia necessaria alla realizzazione di un tale salto potrà essere fornita agli elettroni da una radiazione luminosa o da un potenziale esterno applicato

In una catena costituita da n atomi si vengono a formare n orbitali molecolari leganti ed n antileganti separati da una zona di energia proibita agli elettroni

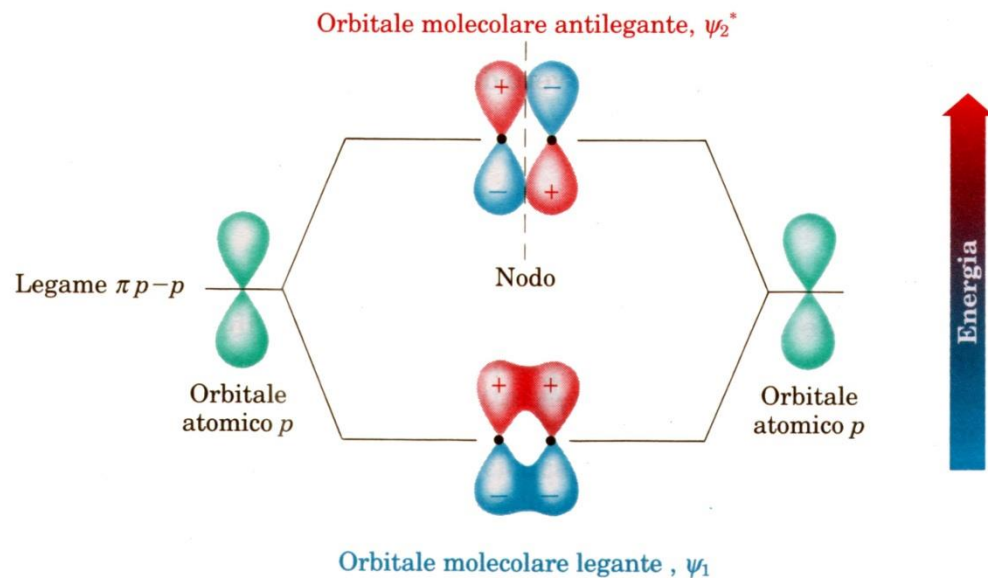
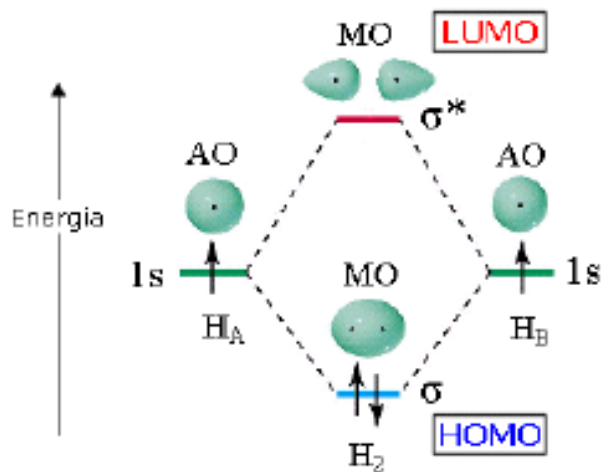
Il band gap

La prevalenza di legami σ o π nella catena determina il gap tra orbitali leganti e antileganti, mentre il numero di atomi definisce la continuità tra i livelli leganti e quelli antileganti.

Catene costituite da **pochi atomi** presenteranno **stati energetici discreti** (è il caso degli oligomeri), mentre catene coniugate di elevata lunghezza (polimeri coniugati con n molto elevato), possiedono una struttura a bande



HOMO e LUMO



L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO** (**Highest Occupied Molecular Orbital**)

Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO** (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**)

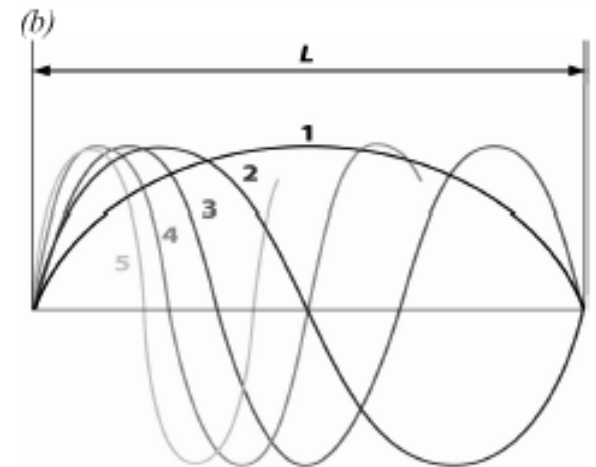
HOMO e LUMO sono definiti orbitali molecolari di frontiera

Il band gap

È possibile determinare il band gap in un polimero coniugato considerando l'elettrone π come confinato all'interno di una buca di potenziale di pareti infinite e di lunghezza L pari alla lunghezza di coniugazione del polimero

Lunghezza di coniugazione di un polimero corrisponde alla lunghezza del segmento di catena caratterizzato da una perfetta alternanza di legami doppi e singoli

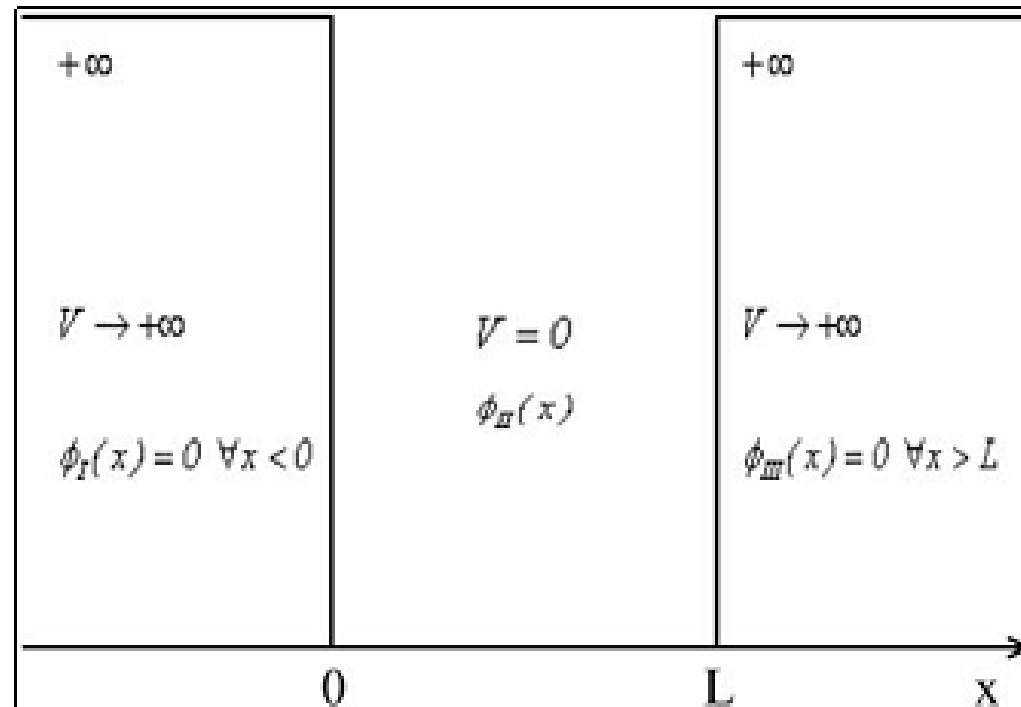
L'elettrone π , essendo confinato all'interno di una buca di potenziale, può essere rappresentato da un'onda sinusoidale di lunghezza d'onda $\lambda_n = 2L/n$, dove n rappresenta lo stato n -esimo



Elettroni in una buca di potenziale

Caso di una particella confinata.

Consideriamo ora il caso di una “particella in una scatola”, ovvero quello di una particella di massa m confinata in una “buca di potenziale” di larghezza L e di pareti di potenziale infinitamente alte.



Elettroni in una buca di potenziale

Caso di una particella libera di massa m (caso unidimensionale)

La sua energia potenziale è nulla

Quale sarà la sua equazione agli autovalori?

$$E_T = E_{cin} = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E\psi(x) = 0$$

Quest'equazione che tipo di soluzioni ammette?

$$\psi_1(x) = A \cos(kx)$$

$$\psi_2(x) = B \sin(kx)$$

Elettroni in una buca di potenziale

$$\psi_1(x) = A \cos(kx)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E\psi(x) = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Ak^2 \cos(kx) + EA \cos(kx) = 0$$

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

Più in generale, possiamo affermare che l'integrale generale in questo esempio specifico è della forma:

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

Elettroni in una buca di potenziale

L'integrale dell'equazione ovvero la funzione d'onda all'interno della buca avrà sempre soluzione:

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

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

$$\psi(L) = 0 \Rightarrow B \sin(kL) = 0$$

$$kL = n\pi$$

B=0 soluzione non accettabile

Dalla

$$\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} L = n\pi \quad E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

Band Gap nei polimeri organici

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

n = numero degli stati; h costante di Planck; m la massa dell'elettrone; L la lunghezza di coniugazione.

Supponendo che nella catena polimerica lunga L siano contenuti N atomi con due elettroni ciascuno

in accordo al principio di esclusione di Pauli, secondo il quale solo due elettroni possono occupare un solo stato

il numero di stati n (occupati) assume il valore $N/2$

Band Gap nei polimeri organici

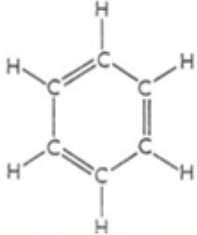
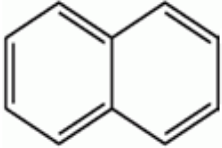
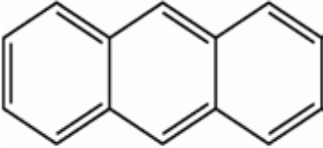
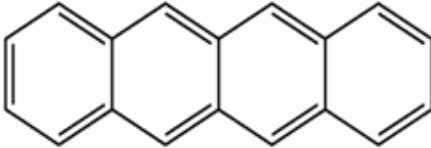
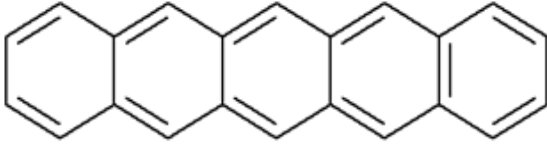
Se d è la distanza tra gli atomi, la lunghezza L risulta essere uguale a $(N-1)d$, che può essere approssimata a Nd

$$E(HOMO) = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)^2 h^2}{8m(Nd)^2} \quad E(LUMO) = \frac{\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 h^2}{8m(Nd)^2}$$

$$E_G = E(LUMO) - E(HOMO) = \frac{(N+1)^2 h^2}{8m(Nd)^2} \approx \frac{h^2}{8md^2 N}$$

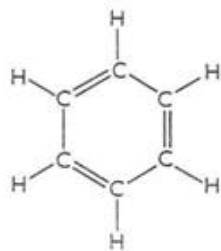
Per cui, il band gap diminuisce all'aumentare della lunghezza della molecola

Band Gap nei polimeri organici

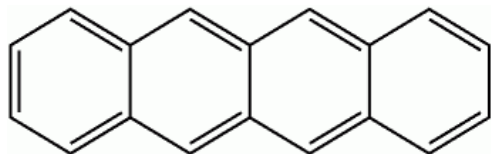
		Band Gap
Benzene		6.0 eV
Naphtalene		4.3 eV
Anthracene		3.3 eV
Tetracene		2.6 eV
Pentacene		2.1 eV

Benzene

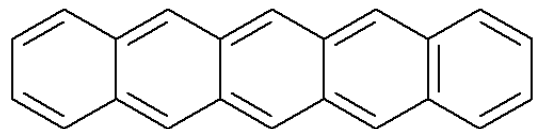
Aromatic small molecules



Tetracene



Pentacene



Fullerene, C60



Thiophene

Heterocyclic oligomers



Sexithiophene (4T, 5T, 6T, 8T)



Dihexyl-sexithiophene (DH6T)

