

Curs 4

Coeziunea cristalelor. Orbitali atomici. Orbitali moleculari

Solidul: sistem multiparticula. Concentratia de atomi $n \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$;

- ▲ **Atomul:** un subsistem format dintr-un nucleu pozitiv si un invelis electronic continand un numar specific de electroni.
- ▲ **Fortele de coeziune** dintre particule asigura stabilitatea solidului in conditii exterioare normale.
- ❖ **Studiul proprietatilor solidului**
 - **identificarea naturii fortelor de coeziune**
 - **configuratia 3D a atomilor in conditii de echilibru.**

In modelul cuantic al atomului, electronul din atom are o comportarea de tip unda; pozitia sa fata de nucleu, caracterizata prin distanta radiala la acesta (departarea de nucleu) si prin directia acestei distante (localizarea unghiulara fata de nucleu), pot fi evidențiate daca descriem starea electronului printr-o functie de unda, caracterizata prin amplitudine si faza. Conform principiului de incertitudine, pozitia si faza nu pot fi cunoscute cu precizie, simultan. Functia de unda are o intindere spatiala (3D), intr-o regiune de tip patura, care inconjura nucleul la o anumita distanta de acesta.

Functia care descrie electronul in atom se numeste **orbital atomic**. Orbitalul atomic individualizeaza electronul printr-un set de numere cuantice care descriu starea electronului (incarcat negativ) trapat in campul creat de nucleul incarcat pozitiv:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Acesta este solutie a ecuatiei Schrödinger:

$$\nabla^2 \psi_{nlm} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi_{nlm} = 0$$

Unde E este energia electronului, $V \sim \frac{Z}{r}$ este potentialul nucleului, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h este constanta Planck.

- ✓ $n = 1, 2, 3, \dots$ numarul cuantic principal descrie nivelul energetic al electronului;

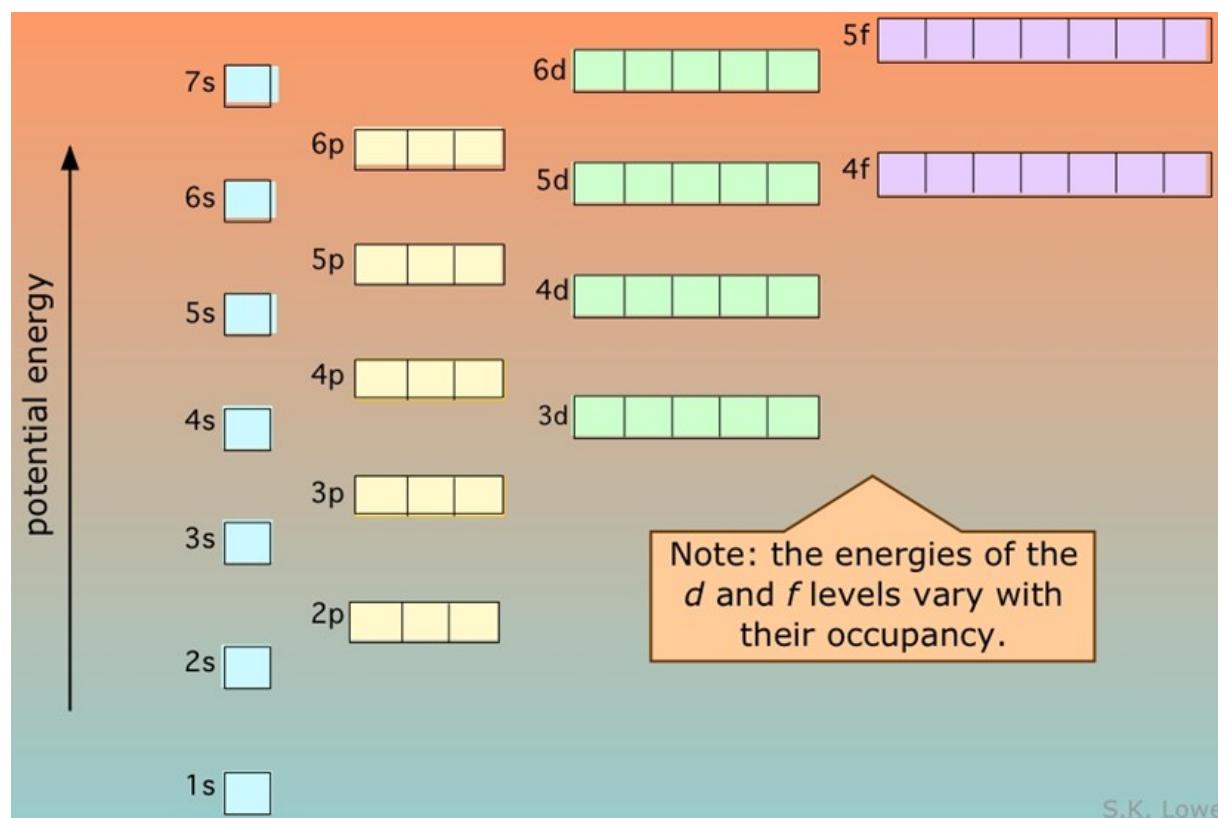
- ✓ $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ numarul cuantic al momentului unghiular;
- ✓ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (2l + 1)$ proiectia momentului unghiular

Pe fiecare orbital descris de un set din aceste numere cuantice, se pot gasi cel mult 2 electroni, cu spinul antiparalel (Principiul de excludere Pauli).

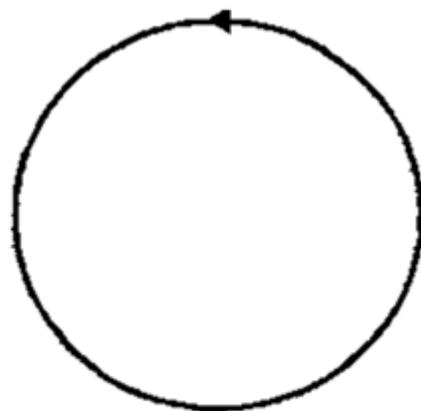
- ✓ ψ_{nlm} amplitudinea undei stationare 3D care descrie electronul;
- ✓ $|\psi_{nlm}|^2 = |\psi_{nlm}\psi_{nlm}^*|$ probabilitatea de a gasi electronul intr-un volum finit în vecinătatea nucleului;
- ✓ $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{nlm}\psi_{nlm}^* dV = 1$ probabilitatea totală de a gasi electronul în tot spațiul (condiția de normare a funcției de undă)

Din caracteristicile liniilor spectrale specifice atomului, orbitalii se notează (în ordinea creșterii momentului unghiular): **s** shape, **p** principal, **d** diffuse, **f** fundamental, etc.

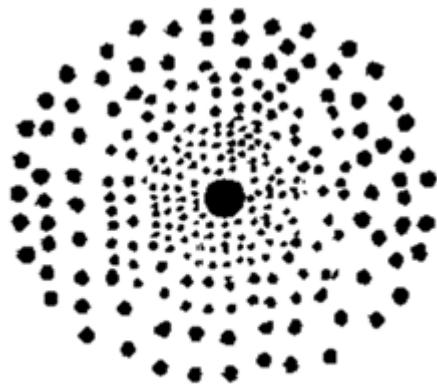
Ordinea de ocupare a orbitalilor atomici cu creșterea numărului atomic Z :



- ✓ Datorită relației de incertitudine, funcția de undă care descrie electronul da probabilitatea statistică de a gasi electronul într-o regiune spatială, în vecinătatea nucleului; aceasta este marcată printr-o mulțime de puncte (îmaginea de nor de electroni).

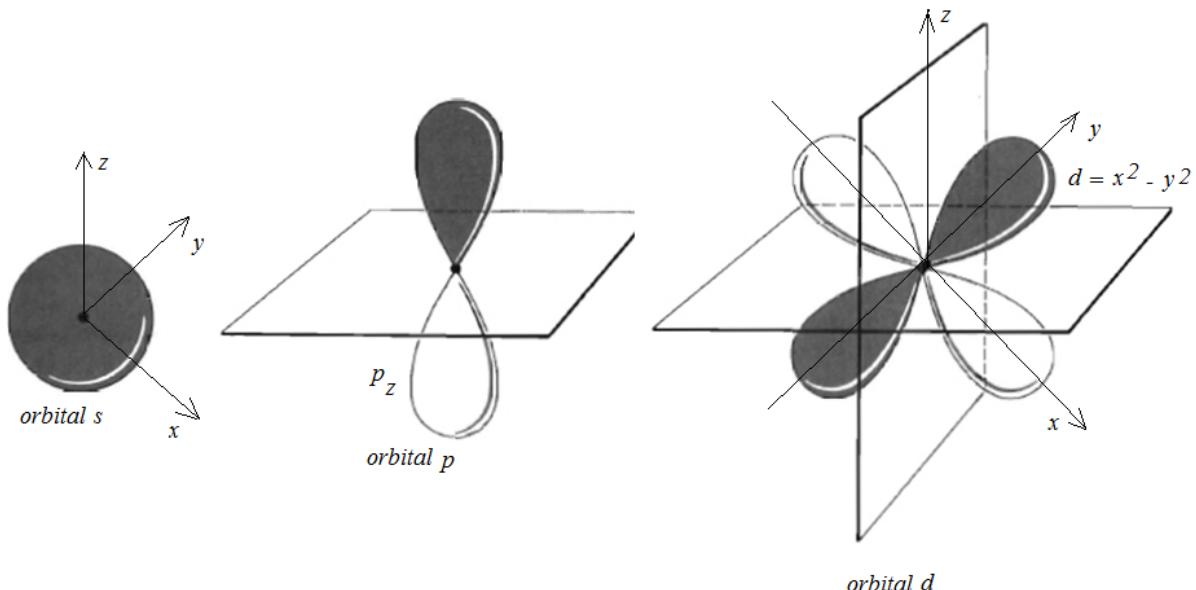


orbita electronului in atom



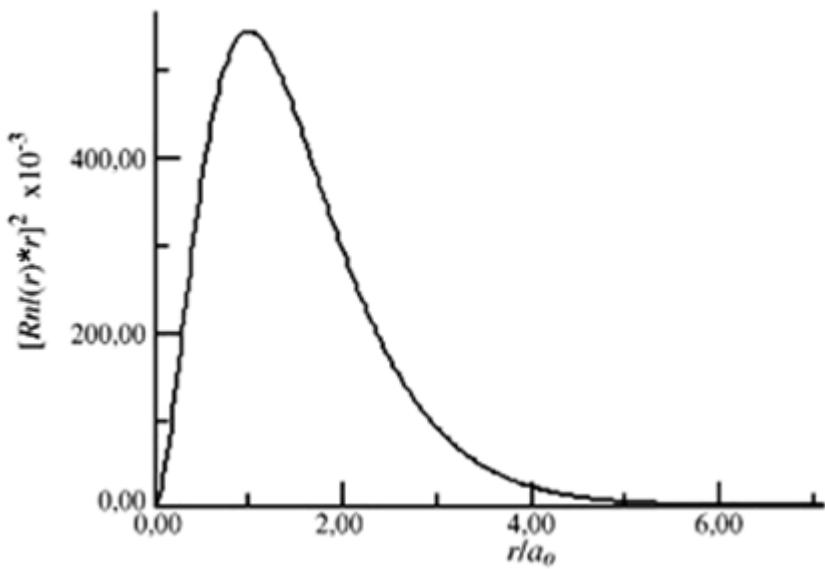
orbital atomic

- **Tipuri de orbitali**

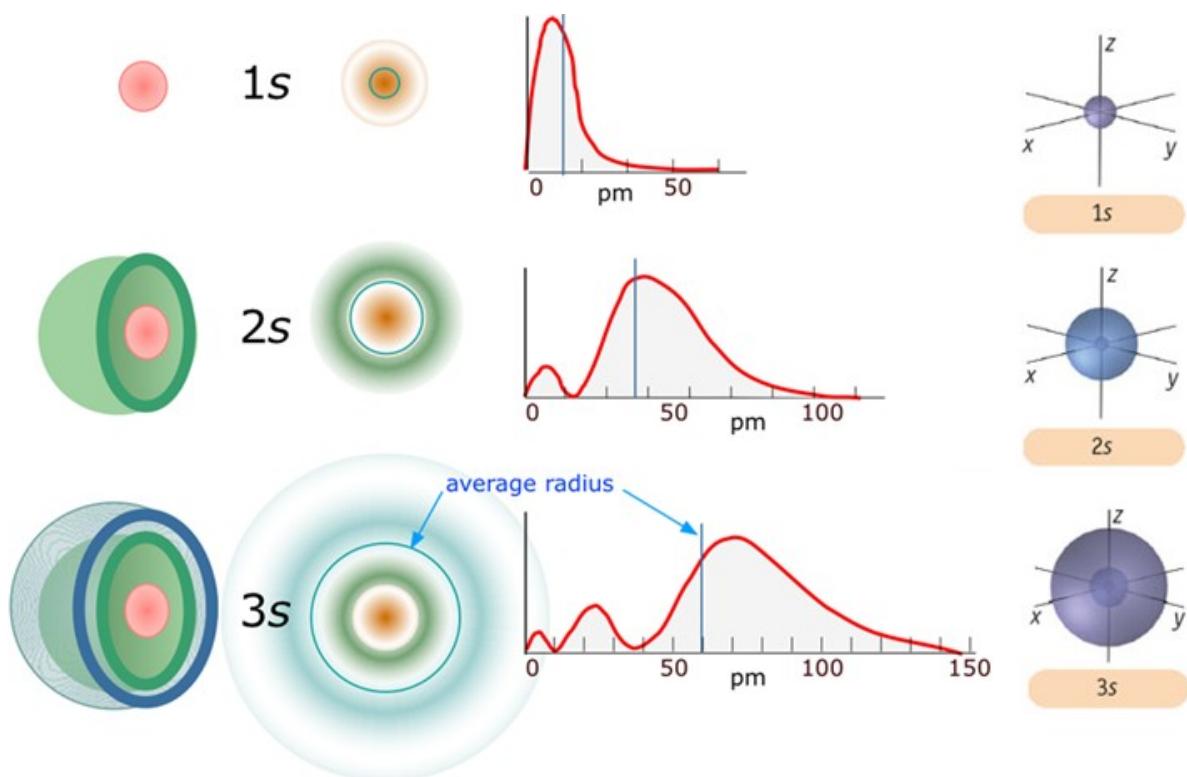


- ✓ Cunoasterea formei tuturor orbitalilor atomici ai unui atom, inseamna cunoasterea **configuratiei electronice a atomului**.
- ✓ Configuratia electronica a atomilor determina esential natura **fortelor de coeziune** dintre atomi.

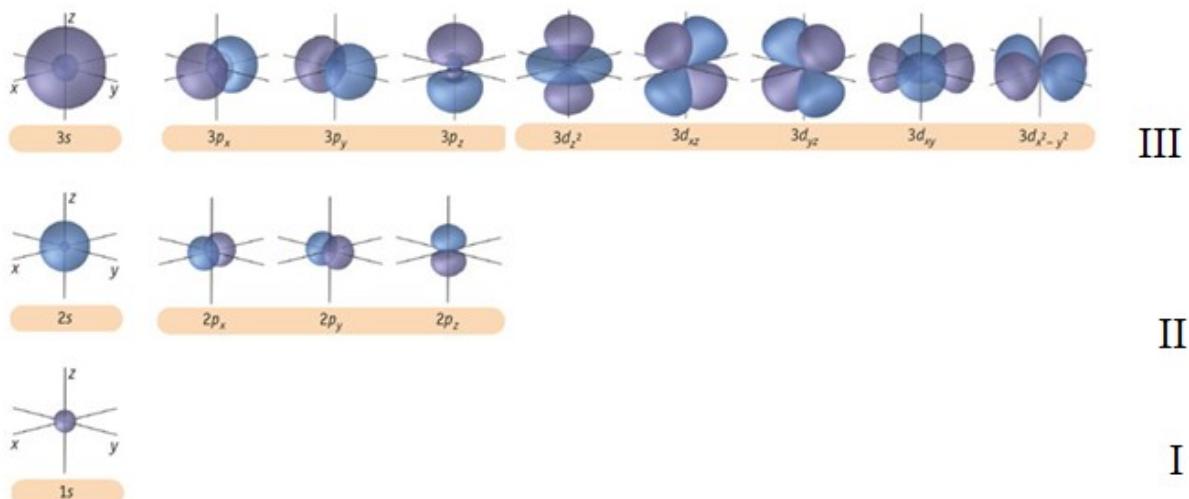
- **Exemple de orbitali atomici**



Dependenta functiei radiale a orbitalului 1s al hidrogenului de distanta la nucleu ($a_o = 0.529\text{\AA}$ este raza primei orbite Bohr pentru H).



Reprezentari ale functiei radiale a orbitalilor atomici 1s, 2s, 3s in atom



Simetria orbitalilor atomici ai paturii externe a atomilor elementelor din Grupele I,II,III

❖ **Orbitali moleculari. Legatura interatomica (chimica). Legatura cristalina**

- Orbitalii moleculari (MOs) reprezinta *configuratia electronica a moleculei*: fiecare orbital descrie distributia spatiala si energia unui electron (sau a unei perechi de electroni) in extinderea spatiala a moleculei. MOs se obtin din combinatii liniare ale orbitalilor atomici (AOs), care la randul lor descriu localizarea electronului in atom.

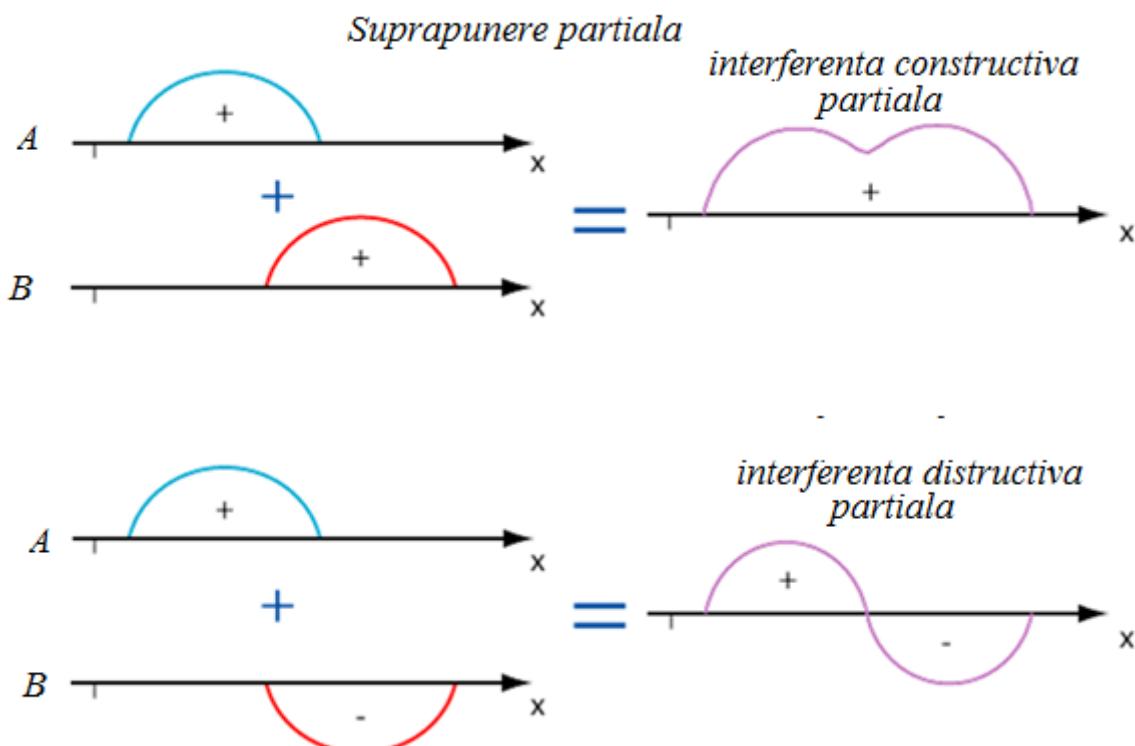
MOs provin din interactia orbitalilor atomilor constituenti. O masura a eficientei acestei interactii este suprapunerea AOs atomilor adjacenti, iar aceasta este semnificativa daca acestia au energie si simetria apropiate. Numarul MOs este egal cu numarul tuturor atomilor constituenti. Configuratia electronica a moleculelor se poate determina cu acuratete prin metode computationale moderne (de exemplu, DFT). La baza acestor metode moderne sta definirea MO ca fiind o combinatie liniara de orbitali atomici (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO-MO). Pe de alta parte, MO se obtine ca solutie a ecuatiei Schrödinger pentru molecula. Astfel, pentru o molecula biatomica formata din atomii A si B, se obtin 2 orbitali moleculari, descrisi de functiile de unda:

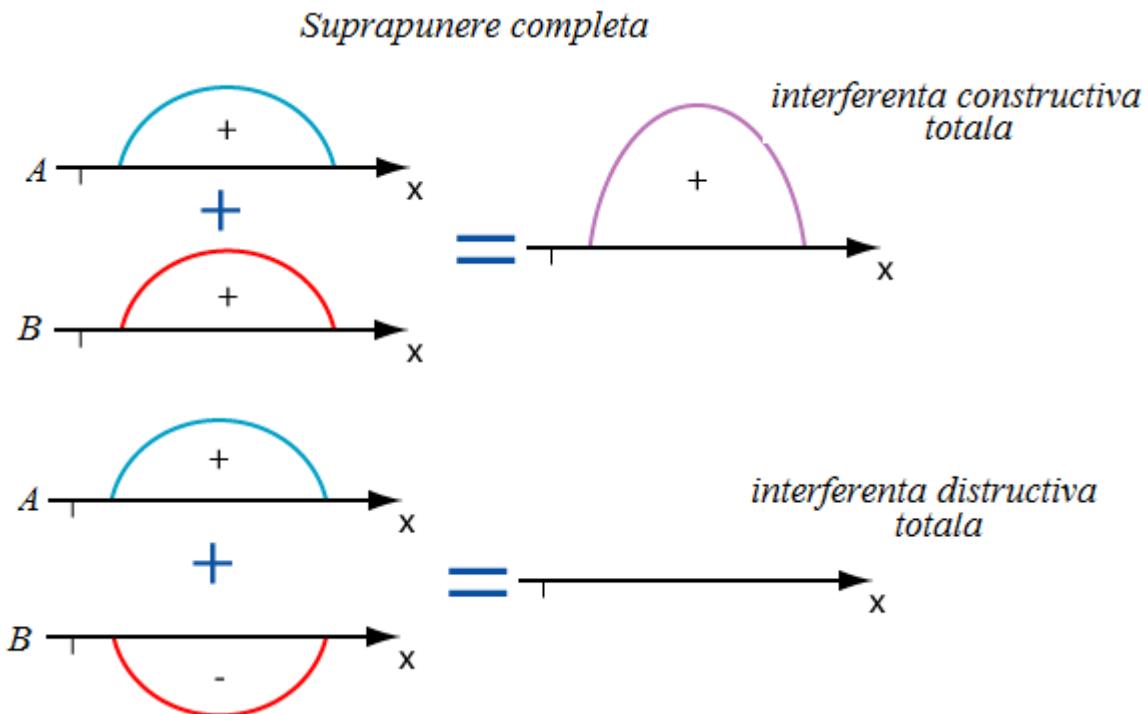
$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

$$\Psi^* = c_A \psi_A - c_B \psi_B$$

unde Ψ Si Ψ^* sunt respectiv, functia de unda care descrie orbitalul molecular bonding (de legatura) si functia de unda care descrie orbitalul molecular antibonding (de nelegatura), ψ_A si ψ_B sunt functiile de unda care descriu orbitalii atomilor A si B, iar coeficientii c_A si c_B sunt pot fi pozitivi sau negativi, si depind de energia si simetria AO-s. La distante mici intre cei doi atomi, orbitalii lor se suprapun si dau regiuni cu densitate mare de electroni, descrise de noi orbitali moleculari. Stabilitatea moleculei este asigurata de interactia atractiva dintre norul total de electroni si nucleele pozitive ale atomilor moleculei.

Suprapunerea parciala sau totala a orbitalilor atomici, depinde de distanta dintre atomi si de simetria orbitalilor atomici. Deasemenea, suprapunerea poate fi constructiva (sumarea densitatii de electroni) sau distructiva (scaderea densitatii de electroni); orbitalii cu densitate mare de electroni descriu stari de energie mai joasa ale moleculei, numite *stari de legatura*.





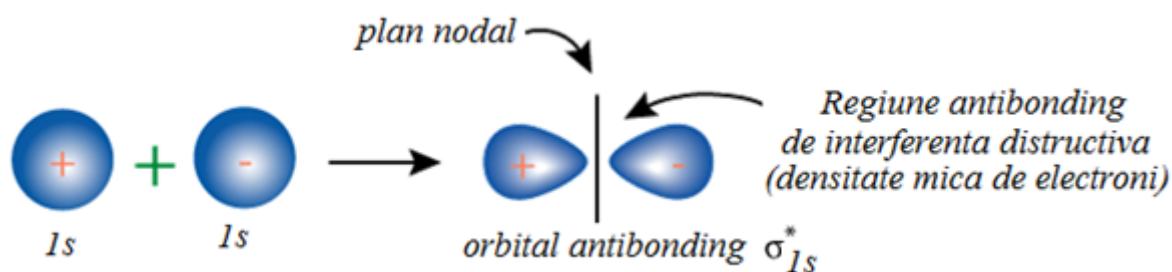
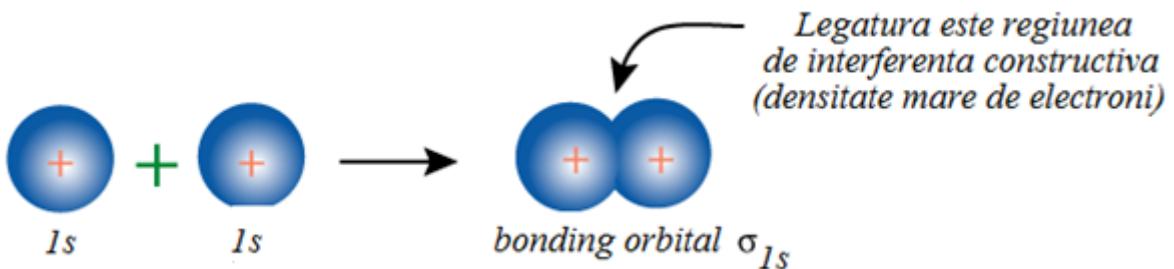
Reprezentarea schematica (unidimensională) a suprapunerii parțiale sau totale, orbitalilor atomilor A și B

- **Tipuri de orbitali moleculari**

- ✓ **Orbitali moleculari bonding**; se obțin prin interacția constructivă a orbitalilor atomici; au energie mai joasă decât a orbitalilor atomici din care provin;
- ✓ **Orbitali moleculari antibonding**; provin din interacția distructivă a orbitalilor atomici; au energie mai ridicată decât a orbitalilor atomici din care provin;
- ✓ **Orbitali moleculari non-bonding**; provin din orbitali atomici care nu interacționează deoarece au simetrie incompatibilă; au aceeași energie ca în atomi.

- **Simetria orbitalilor moleculari σ**

- ✓ **Orbitalul molecular σ** se obține din 2 orbitali atomici s sau 2 orbitali atomici p; are proprietatea de simetrie la rotatia fata de axa nucleelor;
- ✓ **Orbitalul molecular σ^*** se obține din 2 orbitali atomici s sau 2 orbitali atomici p; are proprietatea de simetrie la rotatia fata de axa nucleelor și are un nod în planul perpendicular pe axa nucleelor, la jumătatea acesteia.



Formarea orbitalilor moleculari σ din orbitali atomici σ

Energia moleculei de hidrogen, H_2 , cu 2 electroni pe orbitalul bonding este cu 435 kJ/mol mai scăzuta decat suma energiilor celor 2 atomi, in timp ce energia moleculei cu cei 2 electroni pe orbitalul antibonding este mai mare decat suma energiilor celor 2 atomi.

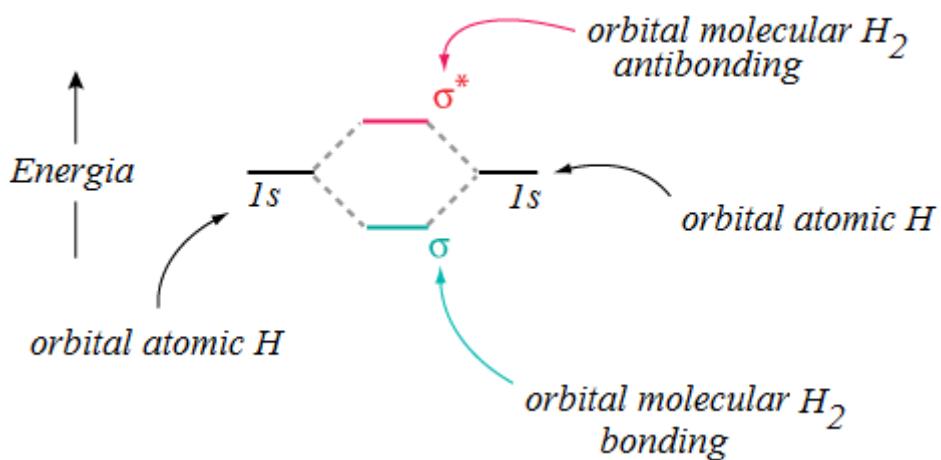
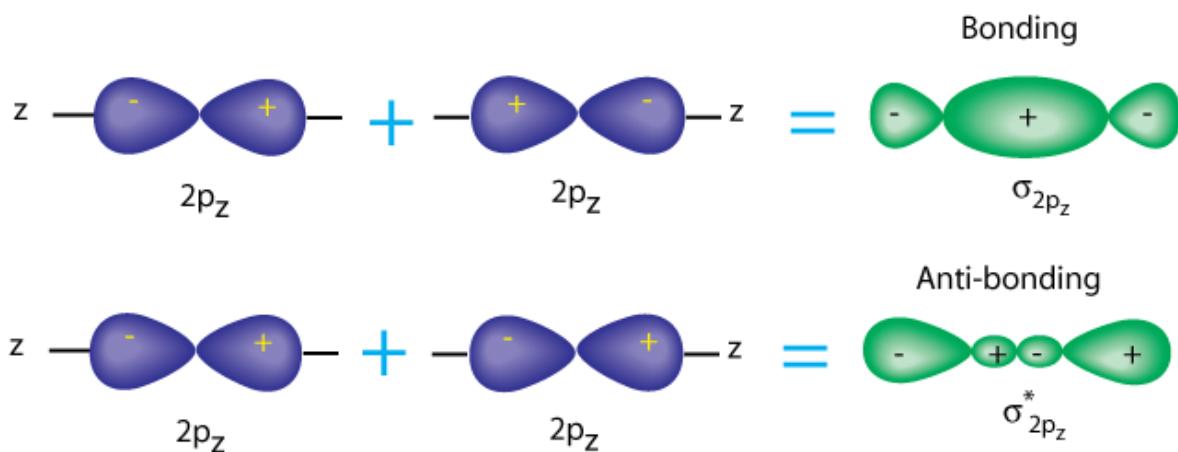


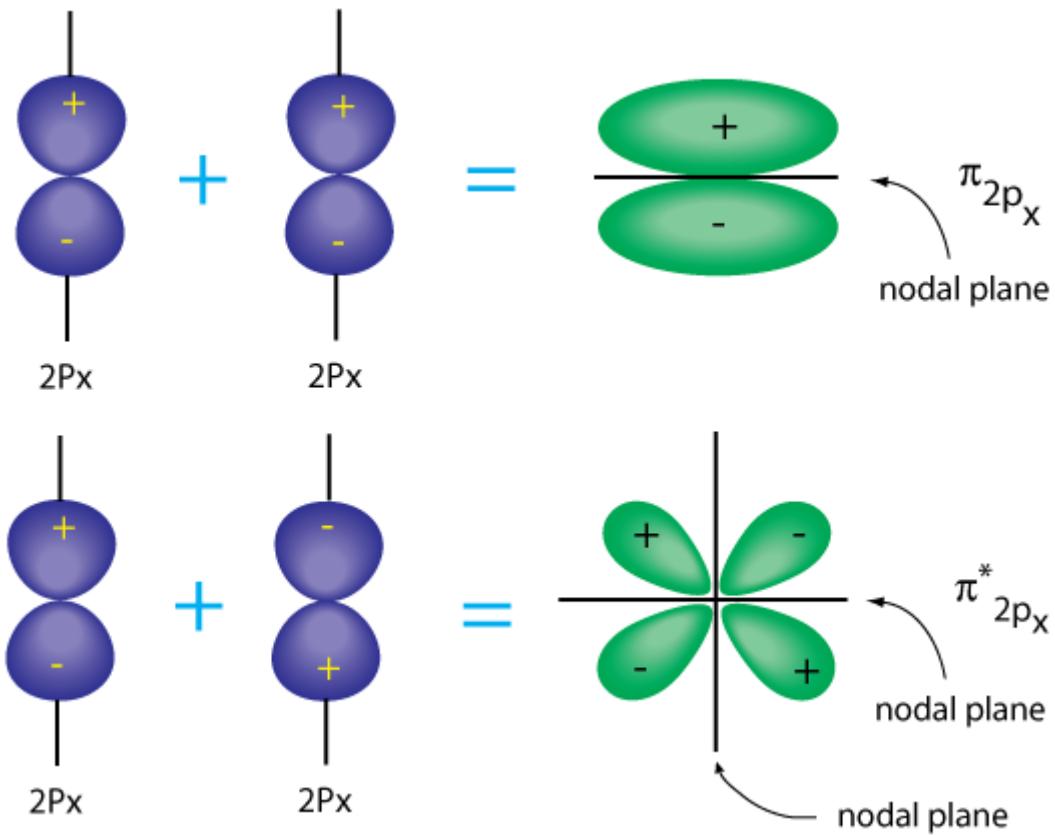
Diagrama nivelelor de energie ale moleculei H_2



Formarea orbitalilor moleculari σ din orbitali atomici p

- **Simetria orbitalilor moleculari π**

- ✓ **Orbitalul molecular cu simetria π** este bonding, se obtine din suprapunerea a doi orbitali atomici p_x sau p_y si nu are simetrie la rotatia in jurul axei nucleelor;
- ✓ **Orbitalul molecular cu simetria π^*** este antibonding ,se obtine din suprapunerea a doi orbitali atomici p_x sau p_y si nu are simetrie la rotatia in jurul axei nucleelor; acesta are un plan nodal mediator axei internucleare si unul care contine axa internucleara.



Formarea orbitalilor moleculari π din orbitali atomici p

❖ Orbitalii moleculari si coeziunea

Un orbital molecular poate fi o legatura intramoleculara (prin suprapunerea orbitalilor atomici), dar si o legatura intermoleculara (prin suprapunerea orbitalilor moleculelor sau atomilor asociati ca baze nodurilor structurii cristaline). Configuratia electronica a cristalului la echilibru este reprezentata prin un set de orbitali moleculari specifici simetriei cristalului. Coeziunea cristalului depinde de modul in care electronii acestuia se distribuie pe aceste orbitali. Astfel, starea de stabilitate a cristalului corespunde ocuparii de catre electroni a unor orbitali moleculari de legatura, cu energii mai joase decat energia atomilor sau a moleculelor separate.

- **Coeziunea cristalelor prin forte fara transfer de sarcina. Legatura van der Waals**

Coeziunea cristalelor este posibila fara suprapunerea orbitalilor atomilor (sau moleculelor) adiacenti, in cazul in care acestia sunt complet ocupati. Coeziunea se realizeaza prin forte datorate fluctuațiilor extinderii spatiale a orbitalilor atomici adiacenți. Deformarea unui orbital complet ocupat se dă învecinatitii celorlalți orbitali complet ocupati: astfel, doi orbitali complet ocupati

nu se pot suprapune, nu se pot apropiat oricat din cauza repulsiei electrice foarte mari. Energia potentiala de interactie dintre distributiile de electroni a 2 atomi adiacenti, poate fi descrisa prin potentialul Born-Mayer:

$$U_{12}(r) = A_{12}e^{-\beta(r-r_o)} > 0$$

Unde r_o reprezinta distanta dintre atomi la echilibru, iar A_{12} , β , sunt parametri specifici perechii de atomi si se determina empiric din date experimentale de compresibilitate si modul de elasticitate. Forta corespunzatoare este repulsiva, are expresia

$$F_{12}(r) = -\frac{\partial U_{12}(r)}{\partial r} = \beta A_{12} e^{-\beta(r-r_o)} > 0$$

Si scade exponential cu distanta. Pentru majoritatea elementelor, energia potentiala de interactie interatomica repulsiva, poate fi exprimata prin functia putere:

$$U_{12}(r) \sim \frac{1}{r^{12}}$$

Pentru coeziunea cristalului, aceste forte repulsive trebuie compensate de forte atractive. Acestea deriva din energie potentiala de interactie de tip dipol-dipol intre cei doi atomi si se numesc **forte van der Waals**.

- ✓ Momentul de dipol indus in atom de sarcinile invecinate (nor de electroni, nucleei):

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

α este polarizabilitatea atomului;

- ✓ Campul electric generat de un dipol \vec{p}_1 :

✓

$$\vec{E}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}_1}{r^3} \right]$$

- ✓ Energia dipolului $\vec{p}_2 = \alpha \vec{E}_1$ in campul \vec{E}_1 :

$$w_{12} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{p}_1}{r^3} \right]$$

Pentru $\vec{p}_1 \parallel \vec{p}_2 \parallel \vec{r}$ si $|\vec{p}_1| = |\vec{p}_2| = p$,

$$w_{12} = -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2p^2}{r^6} = -\frac{C}{r^6} < 0$$

- ✓ Forta de interactie dintre atomi este atractiva si scade cu distanta interatomica:

$$F_{12}(r) = -\left[\frac{\partial w_{12}}{\partial r} \right] = < 0$$

- ✓ Configuratia spatiala stabila (la echilibru) a atomilor, depinde de interactia configuratiilor lor electronice si se realizeaza cand rezultanta fortelelor de interactie este zero. Aceasta deriva din energia totala de interactie:

energia totala de interactie

$$\begin{aligned} &= \text{energia de interactie atractiva} \\ &\quad + \text{energia de interactie repulsiva} \end{aligned}$$

- ✓ Intr-o prima aproximatie, considerand ca efectiva numai interactia cu primii vecini, energia totala a cristalului se obtine ca suma interactiilor perechilor unui atom i cu fiecare din toti ceilalalti j atomi:

$$U_i = \sum_{j \neq i} u_{ij}$$

- ✓ Energia u_{ij} se poate scrie sub forma ***potentialului de interactie Lennard-Jones***:

$$u_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_i}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

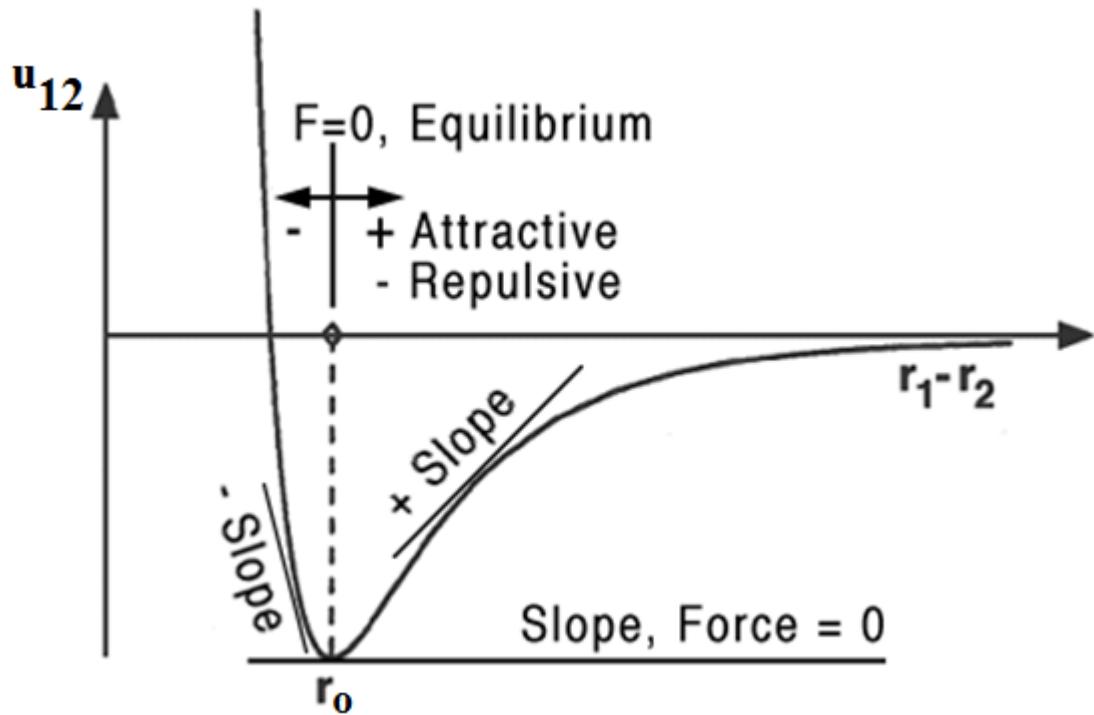
Unde ϵ este valoarea energiei de interactie la distanta interatomica de echilibru, iar σ_i este diametrul mediu al atomului i (sau moleculei i).

$$U_i = \sum_{j \neq i} u_{ij} = 4\epsilon \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma_i}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

- ✓ In cazul simetriei cristaline, $r_{ij} = p_{ij}r$,

$$U_i(r) = \sum_{j \neq i} u_{ij} = 4\epsilon \left[S_{12} \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - S_6 \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right]$$

Unde $S_{12} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12}$; $S_6 = \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6$



✓ La echilibru,

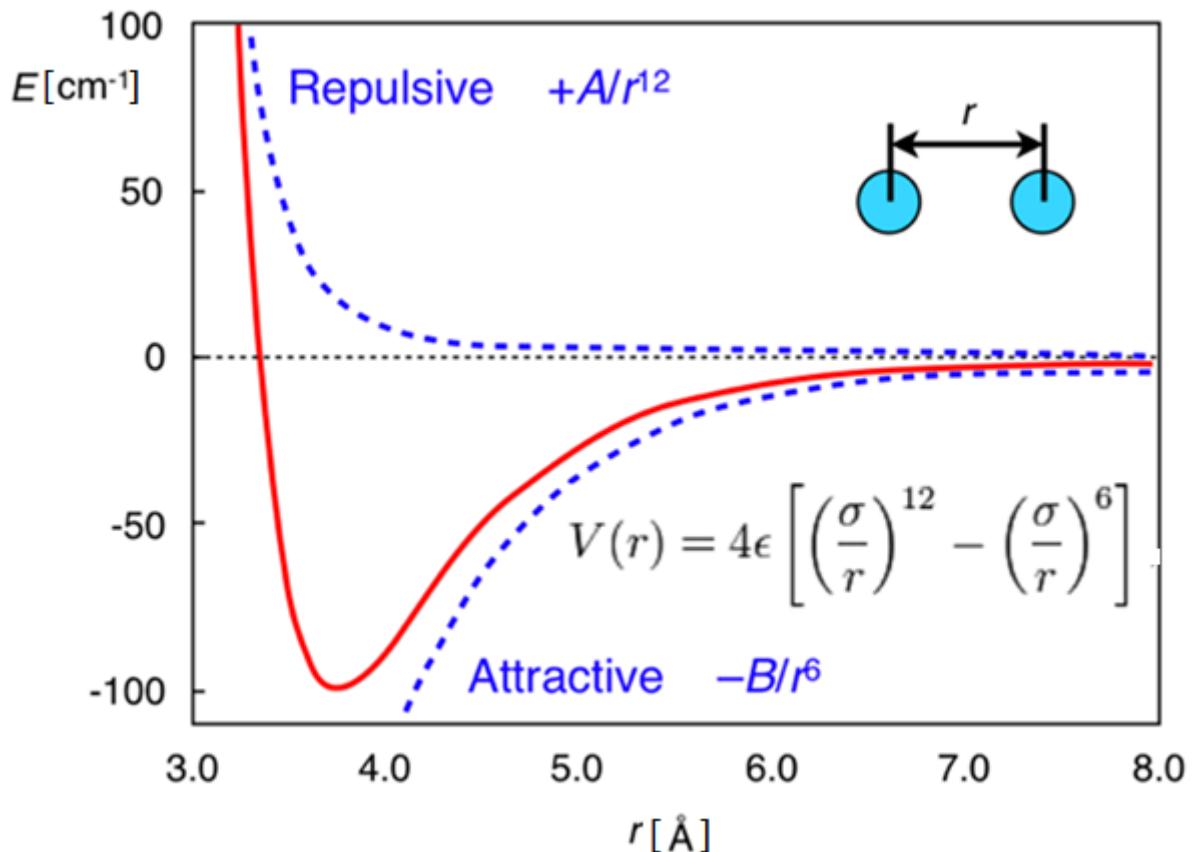
$$F = - \left(\frac{\partial U_i(r)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$$

Se obtine ecuatia:

$$2S_{12} \left(\frac{\sigma_i}{r_0} \right)^{12} - S_6 \left(\frac{\sigma_i}{r_0} \right)^6 = 0$$

✓ A carei solutie este distanta de echilibru r_0 :

$$r_0 = \sigma_i \sqrt[6]{\frac{2S_{12}}{S_6}}; \frac{r_0}{\sigma_i} \approx 1.09$$



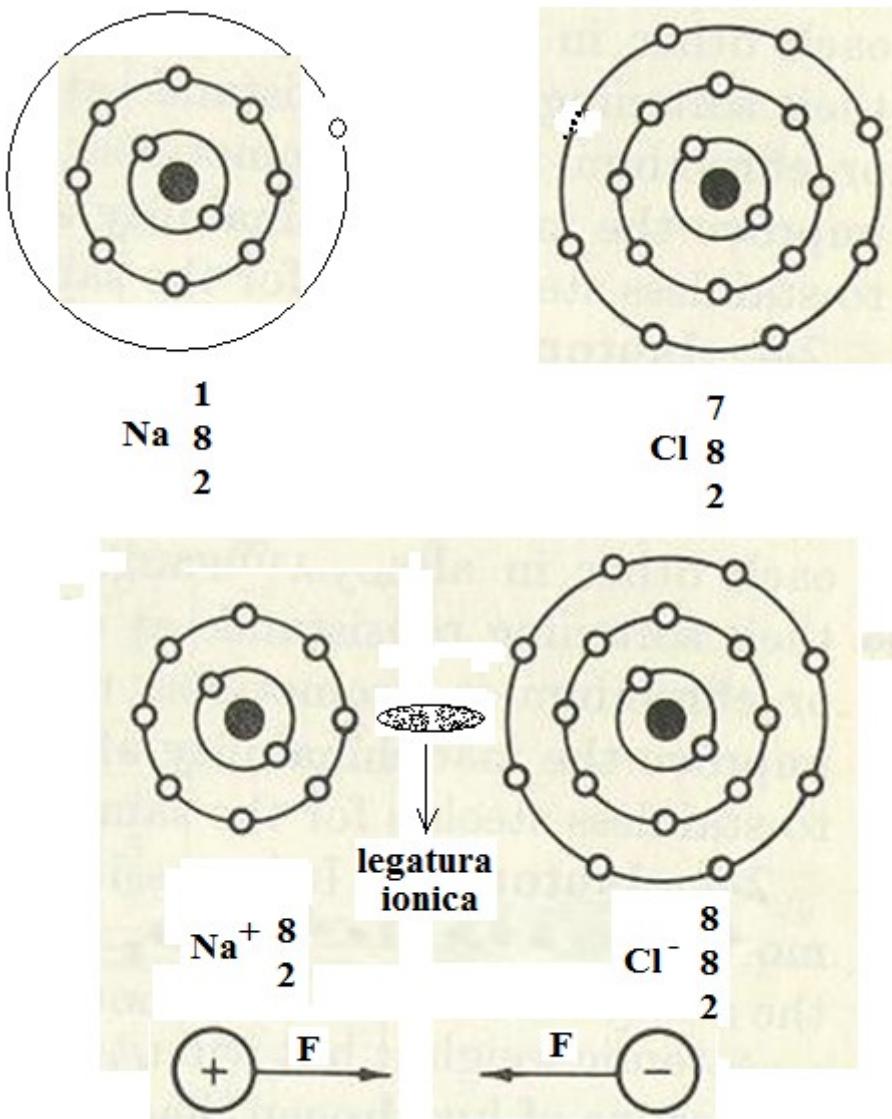
Energia potentiala Lennard-Jones pentru o pereche de atomi de oxigen situati pe doua lanturi peptidice adiacente.

- **Coeziunea cristalului prin interactii cu transfer de sarcina. Legatura ionica**

Daca cei doi orbitali atomici au energii foarte diferite, atunci unul din ei contribuie dominant la orbitalul molecular bonding, iar celalalt la orbitalul molecular antibonding. Situatia este echivalenta cu transferul unor electroni de la atomul mai electropozitiv (cedeaza electroni) la atomul mai electronegativ (primeste electroni). Orbitalii moleculari generati se intind intre cei doi atomi , dar distributia de electroni este asimetrica, cu valori semnificative ale densitatii in vecinatatea atomilor. Acest tip de legatura chimica se numeste legatura ionica iar fortele de coeziune sunt de natura coulombiana.

Exemplu: legatura ionica in cristalul NaCl

- ✓ un electron (nepereche) de la atomul de Na se transfera la atomul de Cl (cu patura exterioara incomplet ocupata);
- ✓ interactia coulombiana dintre ionul Na^+ si ionul Cl^- genereaza o forta atractiva, realizand astfel legatura dintre cei doi ioni.

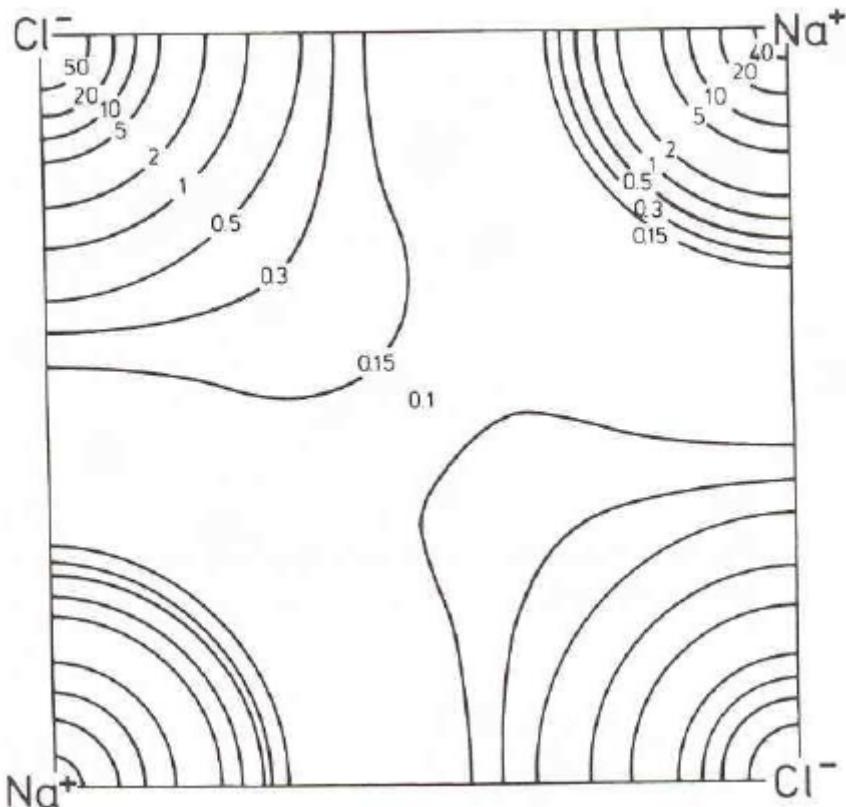


Formarea legaturii ionice in cristalul NaCl

Datorita simetriei structurii cristalului NaCl , forta coulombiana $F(\text{Na}^+ \rightarrow \leftarrow \text{Cl}^-)$ are raza lunga de actiune. Considerand si componenta repulsiva a interactiei, $\sim \frac{B}{r^n}$, energia totala a cristalului poate fi apreciata ca suma energiilor tuturor perechilor distincte de atomi din cristal:

$$E = N_{pairs} \left[-\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right]$$

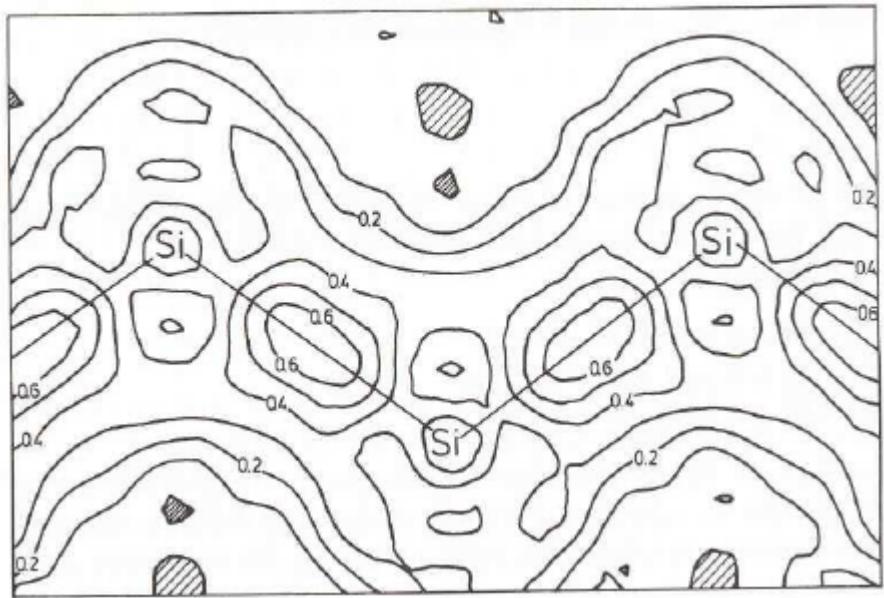
Marimea $A = \sum_{i \neq j} \left(\frac{\pm 1}{p_{ij}} \right)$ se numeste constanta Madelung , iar pentru cristalul NaCl (CFC) are valoarea $A = 1.748$.



Distributia de electroni in cristalul NaCl (sectiune transversala). Cifrele reprezinta, in unitati arbitrar, valoarea densitatii de electroni

- ✓ Daca cei doi orbitali atomici au energii comparabile (sau chiar identice), atunci orbitalii moleculari se realizeaza prin schimb de electroni intr-un proces de hibridizare a orbitalilor atomici. Orbitalii moleculari formati ocupă spatiul dintre atomi, distributia de electroni este de asemenea asimetrica, fiind semnificativa in partea mediana a distantei interatomice. Fortele de coeziune sunt forte cuantice de schimb, iar legatura realizata se numeste covalenta.

Exemplu: cristalul de Si (structura tip diamant)



Distributia de electroni in cristalul de Si (sectiune transversala).