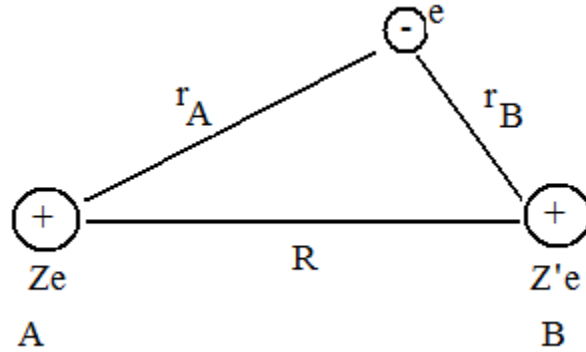


Curs 5

❖ Legatura covalenta



Geometria moleculei AB

- Ecuația Schrödinger pentru electronul în moleculă:

$$H\Psi_{molec} = E\Psi_{molec}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

H este hamiltonianul moleculei, cu principalele contribuții:

- ✓ primul termen reprezintă energia cinetică a electronului;
- ✓ al doilea termen, energia potențială a electronului atomului B în potențialul atomului A;
- ✓ al treilea termen, energia potențială a electronului atomului A în potențialul atomului B;
- ✓ al patrulea termen, energia de interacție electrostatică între nucleele pozitive ale atomilor A și B.
- ✓ E este energia electronului în moleculă, valoare proprie a hamiltonianului electronului :

$$E = \frac{\int \Psi_{molec}^* H \Psi_{molec} d\vec{r}}{\int \Psi_{molec}^* \Psi_{molec} d\vec{r}}$$

- ✓ Ψ_{molec} este funcția de undă care descrie orbitalul molecular, apreciat ca o combinație liniară cu coeficienți reali, a orbitalilor atomici ai atomilor A și B:

$$\Psi_{molec} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$c_A, c_B \in \mathbb{R}$ și se determină din condițiile de stabilitate a moleculei formate.

• **Evaluarea energiei**

$$\begin{aligned}
 (c_A\varphi_A^* + c_B\varphi_B^*) \times |H(c_A\varphi_A + c_B\varphi_B) &= (c_A\varphi_A^* + c_B\varphi_B^*) \times |E(c_A\varphi_A + c_B\varphi_B) \\
 \int (c_A\varphi_A^* + c_B\varphi_B^*) H(c_A\varphi_A + c_B\varphi_B) d\vec{r} &= E \int (c_A\varphi_A^* + c_B\varphi_B^*) (c_A\varphi_A + c_B\varphi_B) d\vec{r} \\
 c_A^2 \int \varphi_A^* H \varphi_A d\vec{r} + c_B^2 \int \varphi_B^* H \varphi_B d\vec{r} + 2c_A c_B \int \varphi_A^* H \varphi_B d\vec{r} &= E \left[c_A^2 \int \varphi_A^* \varphi_A d\vec{r} + c_B^2 \int \varphi_B^* \varphi_B d\vec{r} + 2c_A c_B \int \varphi_A^* \varphi_B d\vec{r} \right] \\
 c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB} &= E \left[c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \right]
 \end{aligned}$$

✓ semnificatia termenilor (atomi identici):

$$\begin{aligned}
 \int \varphi_A^* H \varphi_A d\vec{r} = E_{AA}; \int \varphi_B^* H \varphi_B d\vec{r} = E_{BB}; E_{AA} = E_{BB}; \int \varphi_A^* H \varphi_B d\vec{r} = \int \varphi_B^* H \varphi_A d\vec{r} = E_{AB} \\
 \int \varphi_A^* \varphi_A d\vec{r} = \int \varphi_B^* \varphi_B d\vec{r} = 1; \int \varphi_A^* \varphi_B d\vec{r} = \int \varphi_B^* \varphi_A d\vec{r} = S
 \end{aligned}$$

- ✓ $E_{AA} = E_{BB}$ reprezinta energia electronului in atomul izolat;
- ✓ E_{AB} energia electronului atomului A in potentialul atomului B';
- ✓ S reprezinta integrala de schimb.

✓ Se obtine energia moleculei:

$$E = \frac{c_A^2 E_{AA} + c_B^2 E_{BB} + 2c_A c_B E_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

✓ Coeficientii c_A, c_B se determina din conditia de echilibru-conditia de minim a functiei $E(c_A, c_B)$, $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0; \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$.

Se obtin ecuatiile:

$$\begin{aligned}
 c_A [E_{AA} - E] + c_B [E_{AB} - SE] &= 0 \\
 c_A [E_{AB} - SE] + c_B [E_{BB} - E] &= 0
 \end{aligned}$$

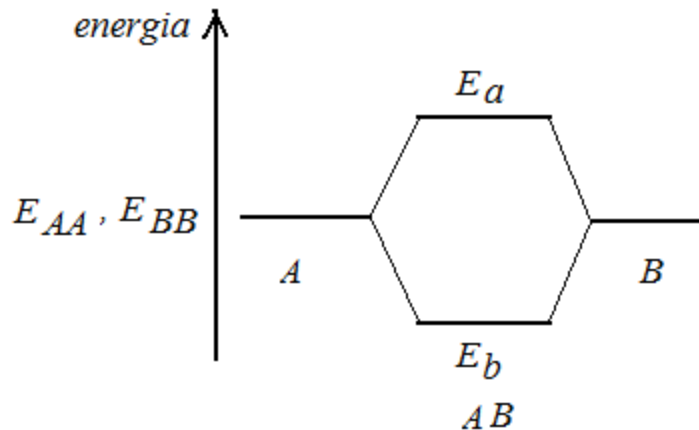
✓ Energiile starilor moleculei se obtine ca solutii ale ecuatiei seculare:

$$\begin{vmatrix} E_{AA} - E & E_{AB} - SE \\ E_{AB} - SE & E_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{1,2} = \frac{E_{AA} \pm E_{AB}}{1 \pm S}$$

✓ Molecula biatomica formata are doua stari energetice:

$$E_{antibonding} = E_1 > E_A (S > 0; S < 1) \text{ si } E_{bonding} = E_2 < E_A.$$



In cazul in care orbitalii atomilor participantii la legatura au alta simetrie decat cea sferica, legatura covalenta prin orbitalii moleculari formati este orientata pe directiile de maxima densitate a sarcinii electronice.

❖ Legatura covalenta a carbonului

● Hibridizarea sp^3

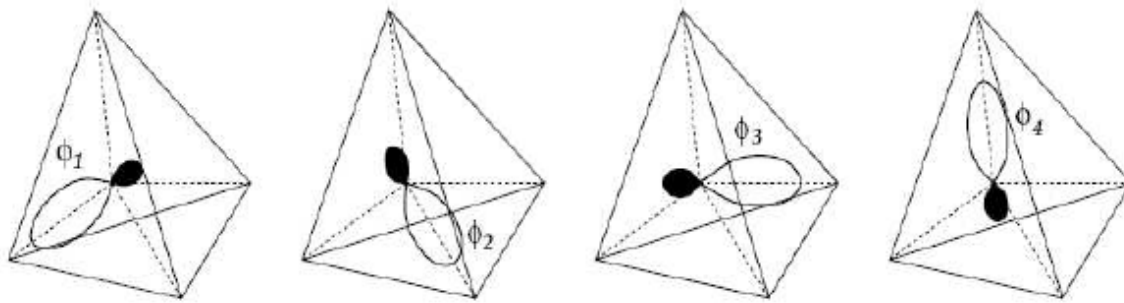
- ✓ Structura electronica a atomului de carbon C: $1s^2 2s^2 2p^2$
- ✓ Orbitali disponibili de tip s, p_x, p_y, p_z descriși de functii de unda $\varphi_s, \varphi_{p_x}, \varphi_{p_y}, \varphi_{p_z}$. Configuratia electronica a unui atom (A sau B), poate fi descrisa prin orbitalii atomici obtinuti prin urmatoarele combinatii lineare de orbitali electronici (1 orbital s si 3 orbitali p):

$$\Phi_1^{A,B} = \frac{1}{2} (\varphi_s^{A,B} \mp \varphi_{p_x}^{A,B} \mp \varphi_{p_y}^{A,B} \mp \varphi_{p_z}^{A,B})$$

$$\Phi_2^{A,B} = \frac{1}{2} (\varphi_s^{A,B} \mp \varphi_{p_x}^{A,B} \pm \varphi_{p_y}^{A,B} \pm \varphi_{p_z}^{A,B})$$

$$\Phi_3^{A,B} = \frac{1}{2} (\varphi_s^{A,B} \pm \varphi_{p_x}^{A,B} \mp \varphi_{p_y}^{A,B} \pm \varphi_{p_z}^{A,B})$$

$$\Phi_4^{A,B} = \frac{1}{2} (\varphi_s^{A,B} \pm \varphi_{p_x}^{A,B} \pm \varphi_{p_y}^{A,B} \mp \varphi_{p_z}^{A,B})$$



Dispunerea spatiala a orbitalilor atomici sp^3 ai carbonului

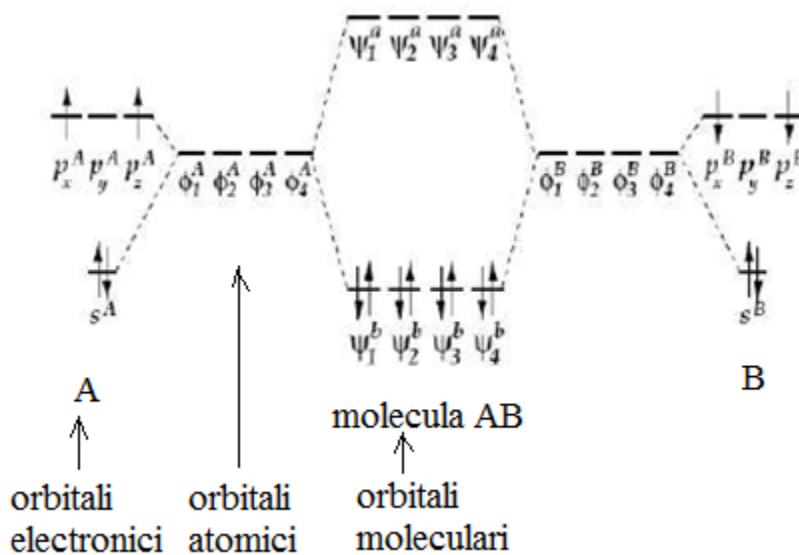
Orbitalii atomici descriu densitati semnificative ale densitatii de sarcina electronica in lungul directiilor catre varfurile unui tetraedru regulat.

Pentru un complex molecular AB, putem descrie configuratia electronica prin orbitalii moleculari construiti ca combinatii lineare ale orbitalilor atomici de acelasi tip,

$$\Psi_i^b = \frac{1}{2}[\Phi_i^A + \Phi_i^B]$$

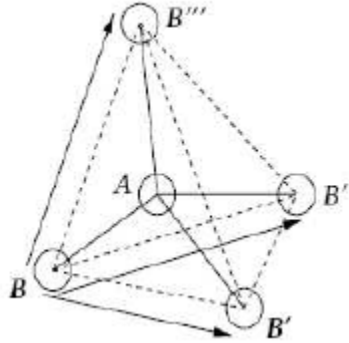
$$\Psi_i^a = \frac{1}{2}[\Phi_i^A - \Phi_i^B]$$

$i=1,2,3,4$ b -bonding si a -antibonding.

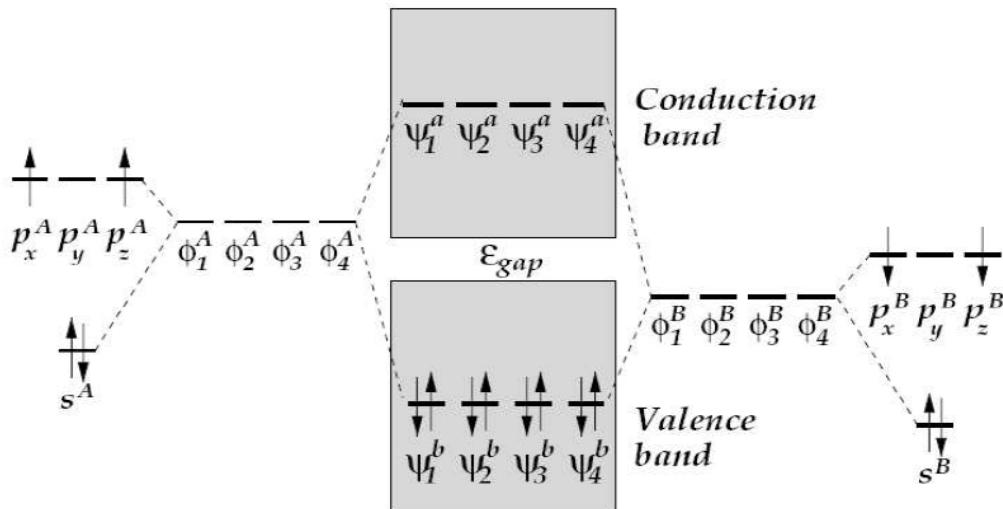


Formarea orbitalilor moleculari din orbitalii atomici sp^3

Distributia electronilor pe orbitalii atomici si pe orbitalii moleculari generati



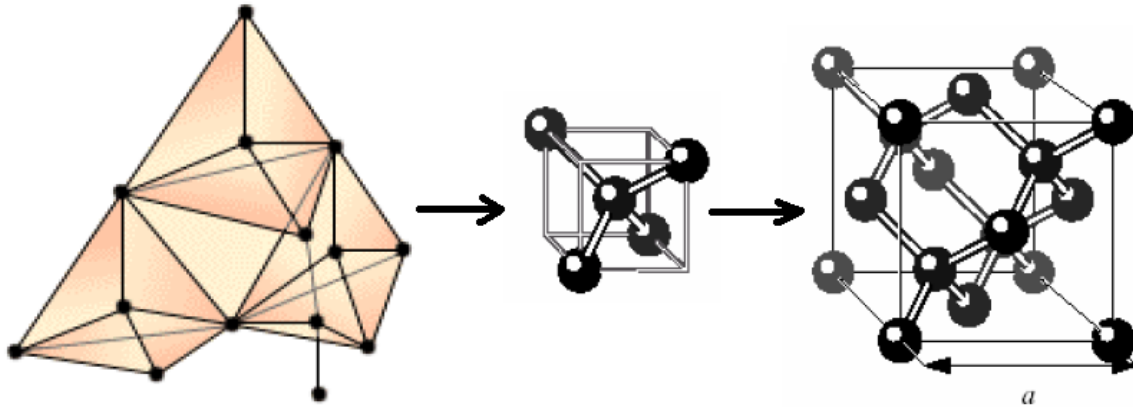
Directiile spatiale, catre varfurile unui tetraedru regulat, ale orbitalilor moleculari ($B \equiv B' \equiv B'' \equiv B'''$)



Formarea benzilor de energie in cristal

In cristal, energia depinde de vectorul de unda \vec{k} ; tinand cont de domeniul de valori distincte ale lui \vec{k} (IZB), nivelele moleculare bonding si antibonding corespunzatoare, se gasesc distribuite intr-o banda de nivele, banda de valenta (bonding) si, respectiv banda de conductive (antibonding), separate printr-un interval de stari energetice nepermise, ϵ_g , numit **banda interzisa**. Structura cristalului de carbon obtinut prin forte de coeziune covalente a orbitalilor atomici sp^3 , este de tip CFC, iar forma de carbon cristalin se

numeste **diamant**. Banda interzisa este $\varepsilon_g = 5.41\text{eV}$, astfel incat diamantul este un izolator.



Formarea cristalului de diamante: legatura covalenta prin orbitali moleculari sp^3 → vecinii de ordinul I → celula elementara CFC

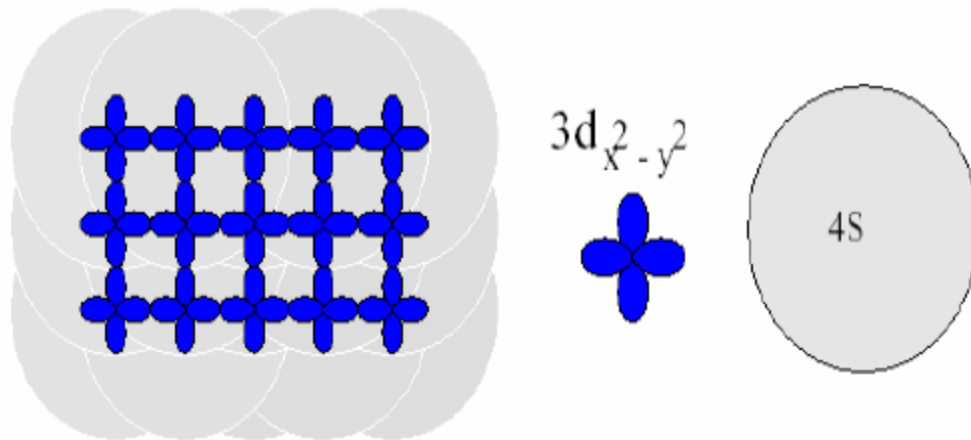
Caracteristici ale cristalelor elementelor C, Si, Ge

Elementul	Ocuparea paturii electronice periferice	Energia legaturii covalente [eV], hibridizare sp^3	Energia benzii interzise [eV]
C	$2s^2 2p^2$	7.3	5.41
Si	$3s^2 3p^2$	4.64	1.15
Ge	$4s^2 4p^2$	3.87	0.74

❖ Legatura metalica

Legatura metalica este un caz limita a legaturii covalente, pentru cazul orbitalilor atomici periferici de tip s.

In cazul atomilor cu patura electronica periferica s, incomplete ocupata (Li $2s^1$, Na $3s^1$, K $4s^1$, Rb $6s^1$, Cs $6s^1$), datorita razei mari a orbitalului sferic s, suprapunerea orbitalilor s ai tuturor atomilor conduce la o configuratie electronica cu densitate mare in toate directiile; se genereaza o mare de sarcina negativa, in care sunt imersate, pe pozitii aproape fixe, miezurile atomice incarcate pozitiv.



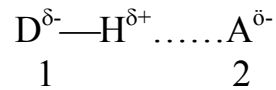
Suprapunerea orbitalilor atomici in cristalul metalului Ni ($3d^8 4s^2$):
 Datorita razei mult mai mici a orbitalilor d, suprapunerea s-d la formarea orbitalilor atomici este foarte mica, si de asemenea, suprapunerea d-d la formarea cristalului, aduce o contributie este foarte mica la legatura metalica

- **Caracteristicile legaturii metalice**

- ✓ este mult mai intensa decat cea covalenta, datorita numarului mare de electroni participanti si datorita extensiei spatiale mari a orbitalilor s;
- ✓ taria legaturii este crescuta prin atenuarea interactiei repulsive ion pozitiv-ion pozitiv, prin ecranarea acestora de catre marea de electroni;
- ✓ structura cristalelor metalice se formeaza prin competitia dintre extinderea functiei de unda electronice si cerinta de umplere optima a spatiului (coefficient de compactizare mare). Structurile cristaline metalice sunt foarte compacte (de tip CFC, HC, CVC);
- ✓ banda de valenta care rezulta din suprapunerea tuturor orbitalilor atomici s din cristal, este numai partial ocupata ($1/2$), nivelele sunt distribuite cvasicontinuu, astfel incat metalele sunt foarte bune conductoare de electricitate si caldura;
- ✓ electronii de valenta din metale sunt aproape liberi;
- ✓ energia de legatura metalica este de $1 \div 5\text{eV}$.

- ❖ **Legatura de hydrogen**

Aceasta legatura este realizata de un atom de hydrogen H (electropozitiv-cedeaza electroni) cu alti doi atomi (electronegativi-cu afinitate pentru electroni, N sau O):



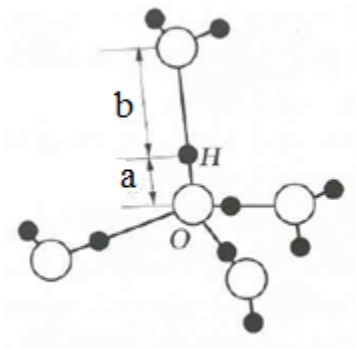
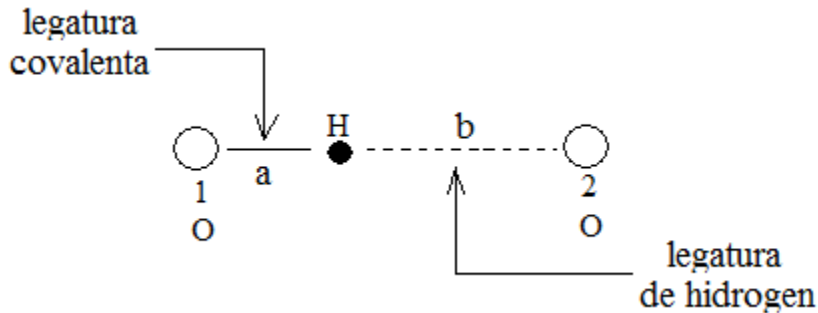
Din punct de vedere al legaturii de hydrogen, atomul 1 este donor (D), iar atomul 2 este acceptor (A).

Intre atomul donor si atomul de hydrogen, trebuie sa existe o legatura covalenta realizata prin suprapunerea orbitalului 1s al hidrogenului cu orbitalii de valenta ai atomului D;

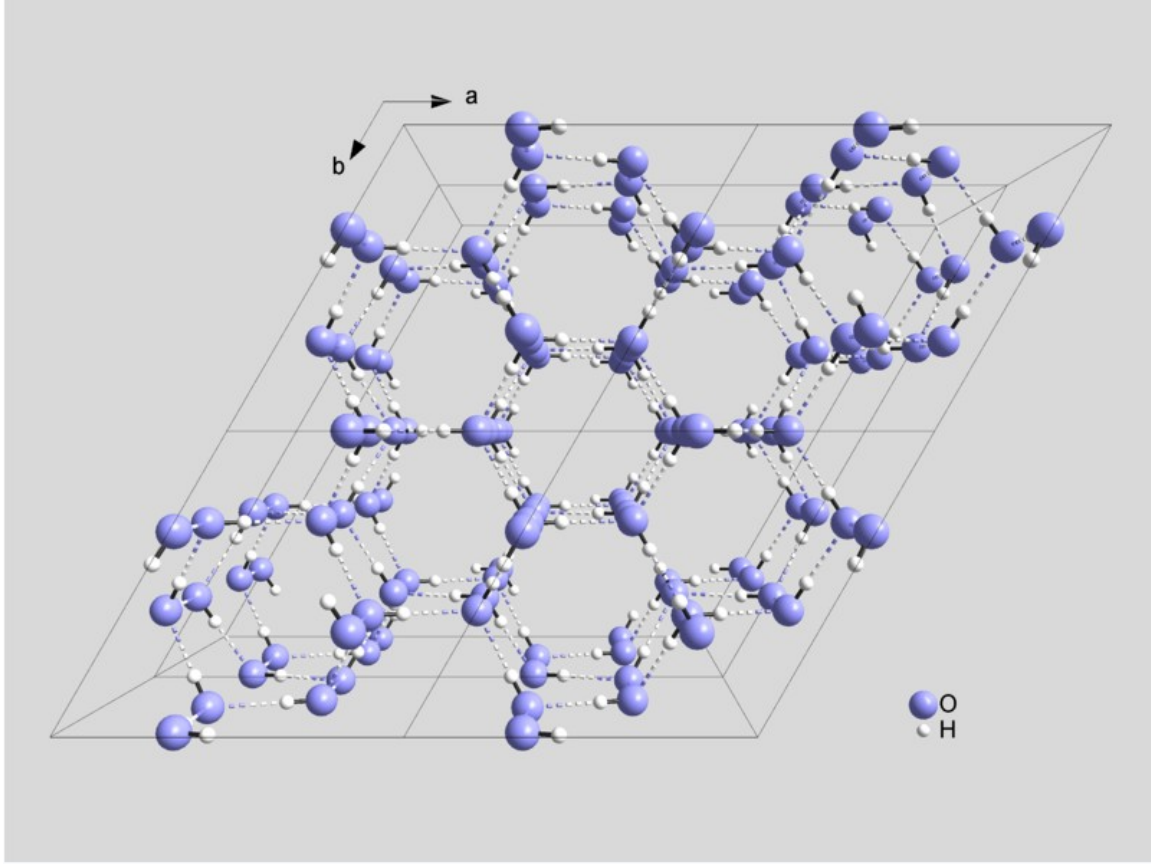
Intre atomul de hydrogen partial ionizat, $H^{\delta+}$ si atomul A, are loc o interactie electrostatica atractiva.

Aceasta legatura se intalneste in apa, gheata, molecule organice, DNA, etc.

In molecula de apa, H_2O , D si A sunt atomii de oxygen din doua molecule invecinate.



Legaturi de hydrogen in apa



Legături de hydrogen in gheata; structura cristalina hexagonala

Tipul de structura cristalina depinde de tipul de legatura care, la randul ei depinde de marimea suprapunerii orbitalilor atomici pe distanta interatomica, a.

Corelatia dintre tipul de legatura si structura cristalului

Tip de legatura	Suprapunerea orbitalilor atomici	Tip de structura	Caracteristici ale atomilor componenti
ionica	foarte mica ($\ll a$)	impachetare fara constrangeri	diferiti
covalenta	mica ($< a$)	determinate de simetria orbitalilor	de acelasi tip (sau tip apropiat)
metalica	foarte mare ($\gg a$)	impachetare compacta	cu orbitali exteriori incomplet ocupati