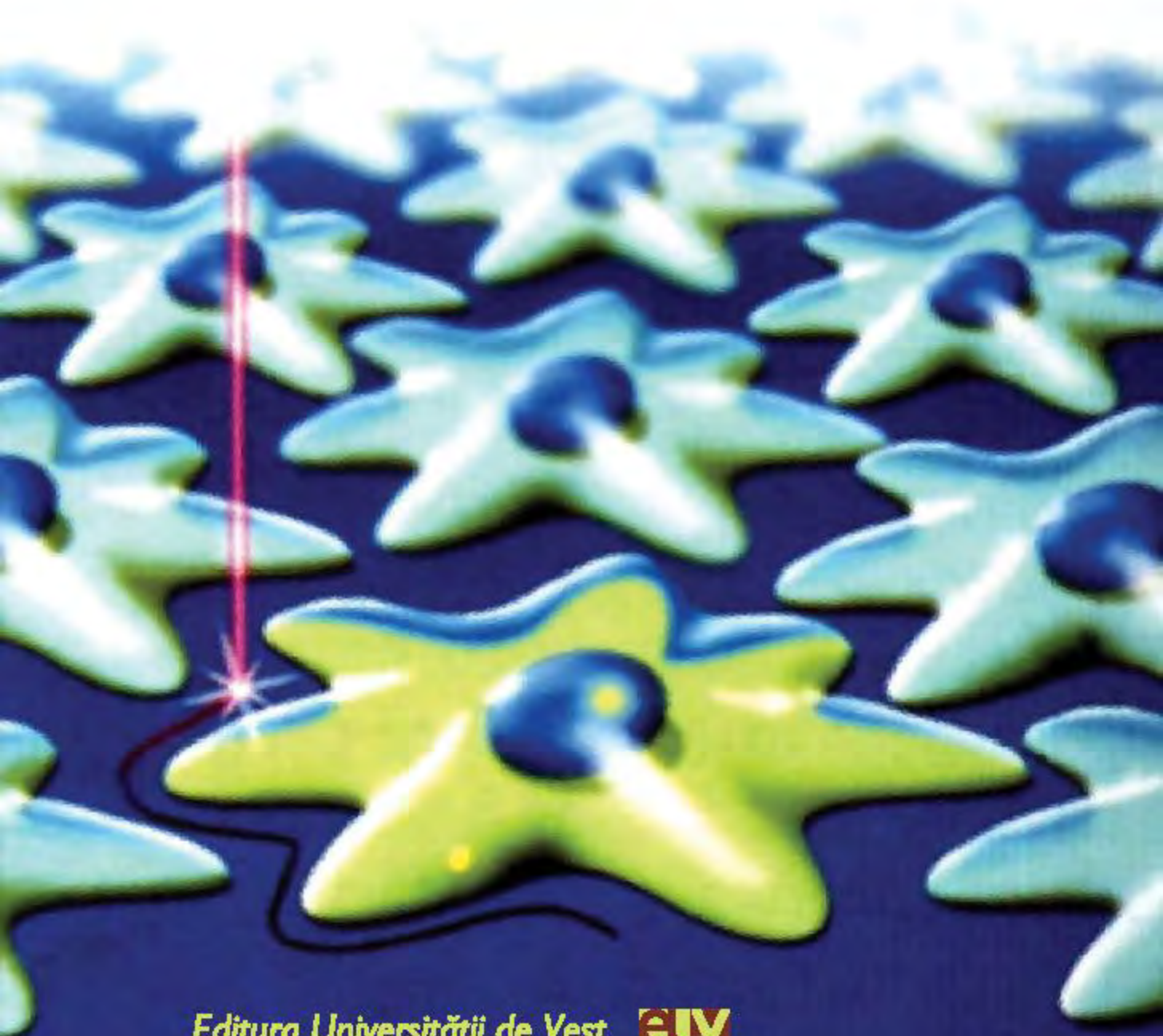
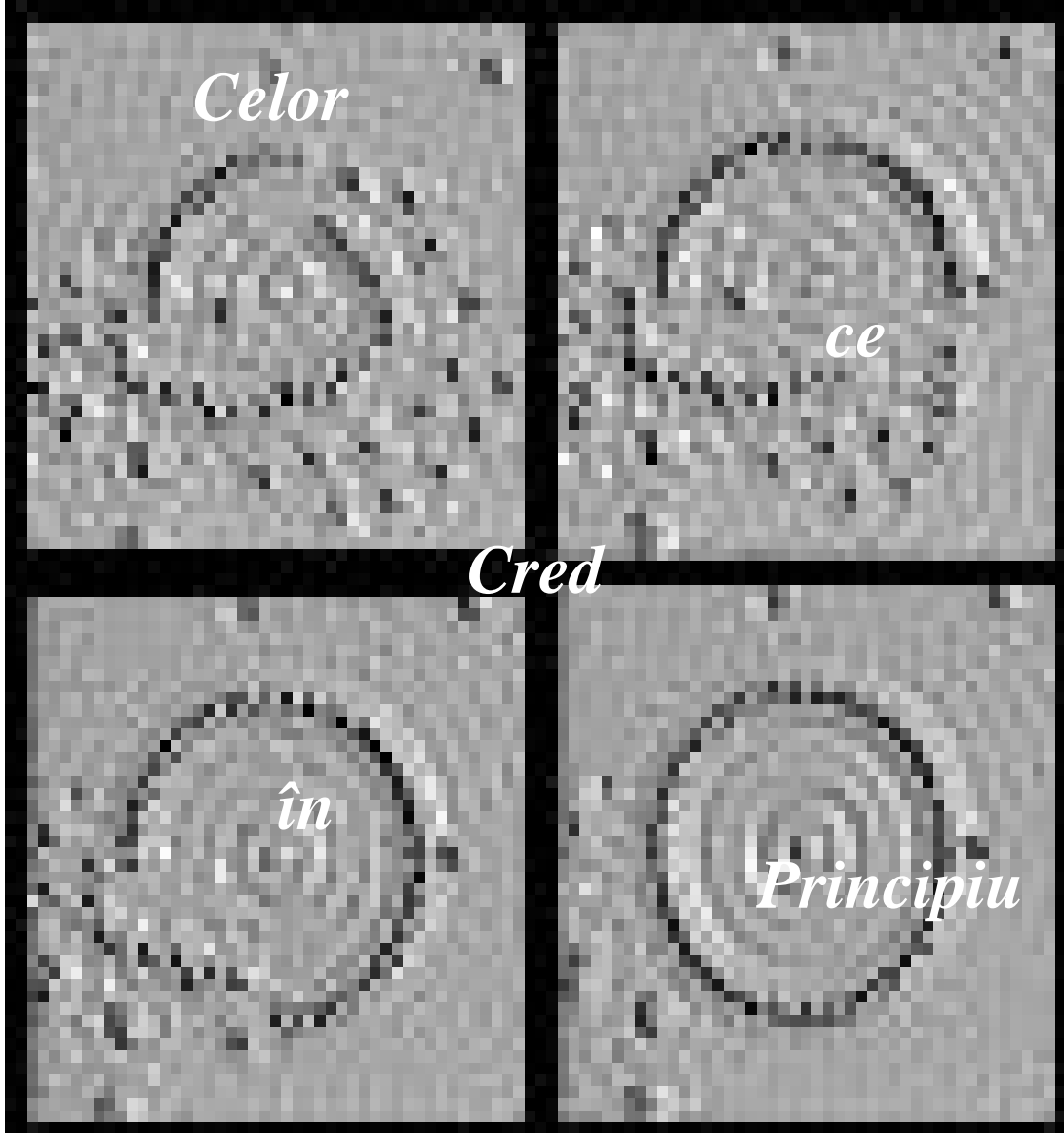


MIHAI V. PUTZ

STRUCTURA NANOSISTEMELOR CUANTICE





Celor

ce

Cred

în

Principiu

Lecție despre cerc

*Se desenează pe nisip un cerc
după care se taie în două,
cu același băț de alun se taie în două.
După aceea se cade în genunchi,
după aceea se cade în brânci.
După aceea se izbește cu fruntea nisipul
Și i se cere iertare cerului.
Atât.*

(Nichita Stănescu)

CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE.....	9
PREFAȚĂ	11
I: PROLOG ÎN CUNOAȘTEREA STRUCTURII MATERIEI	15
1. SIMETRIA, NUMĂRUL ȘI CUANTIFICAREA PROPORȚIILOR.....	17
2. STRUCTURA ELECTRONICĂ A MATERIEI.....	21
2.1. <i>Diferențierea Elementelor.....</i>	21
2.2. <i>Legătura Electronică a Materiei.....</i>	27
2.3. <i>Legătura Metalică și Interacțiile Metal-Ligand</i>	40
II: FUNDAMENTE CUANTICE ȘI DE SIMETRIE ALE MATERIEI.....	55
3. POSTULATELE CUANTICE ALE MATERIEI	57
3.1. <i>Operatori și Funcții de Stare [P1].....</i>	57
3.2. <i>Valori Medii Măsurate [P2]</i>	59
3.3. <i>Seturi de Bază. Comutativitate [P3].....</i>	60
3.4. <i>Ecuatiile Schrödinger [P4]</i>	61
3.5. <i>Aplicații Moleculare ale Ecuatiei Schrödinger.....</i>	63
3.5.1. <i>Spectrul Oscilatorului Armonic în Molecula H₂.....</i>	63
3.5.2. <i>Energia van der Waals în Molecula He₂</i>	64
4. SIMETRIA ȘI GRUPURILE DE SIMETRIE.....	68
4.1. <i>Elemente și Operații de Simetrie.....</i>	68
4.2. <i>Grupurile de Simetrie.....</i>	83
5. SIMETRIA CRISTALINĂ	96
III: DE LA ORBITALII ATOMICI LA CÂMPUL CRISTALIN ȘI DE LIGANZI.....	103
6. ATOMUL CUANTIC	105
7. CÂMPUL CRISTALIN	113
7.1. <i>Originea Separării Orbitalilor Tetralobari.....</i>	113
7.2. <i>Modelul Cuantic al Câmpului Cristalin.....</i>	120
7.3. <i>Orbitali Multi-Electronici în Câmpul Cristalin.....</i>	128
8. CÂMPUL DE LIGANZI	141
IV: DE LA ORBITALII MOLECULARI LA REȚEAUA CRISTALINĂ	151
9. SISTEMELE MOLECULARE ȘI GRUPURILE DE SIMETRIE.....	153
10. LCAO ȘI APROXIMAȚIA MOLECULARĂ HÜCKEL	162
11. TEOREMA BLOCH ȘI ORBITALII CRISTALINI	168
V: SOLIDUL CRISTALIN CUANTIC.....	177

12. CRISTALUL CUANTIC.....	179
12.1. <i>Rețeaua Reciprocă</i>	179
12.2. <i>Modele Cuantice Cristaline</i>	188
12.2.1. Modelul Cuantic al Electronilor Liberi în Cristal	188
12.2.2. Modelul Cuantic al Electronilor Quasi-Liberi în Cristal.....	194
12.2.3. Modelul Cuantic al Electronilor Legați în Cristal.....	200
12.2.4. Modelul Cuantic al Electronilor Strâns-Legați în Cristal.....	205
13. SOLIDUL CUANTIC.....	211
13.1. <i>Distribuția Fermi</i>	211
13.2. <i>Semiconductori și Joncțiuni</i>	219
13.3. <i>Moletronica</i>	231
VI: EPILOG LA CUNOAȘTEREA STRUCTURII MATERIEI	237
14. ÎN LOC DE CONCLUZII, MATERIA ÎNTRE STRUCTURĂ ȘI REPREZENTARE ...	239
BIBLIOGRAFIE TEMATICĂ ȘI NOTE	246
INDEX ALFABETIC SELECTIV	258

CUVÂNT ÎNAINTE



Așa cum autorul precizează dintr-un început, volumul „Structura nanosistemelor cuantice” este rodul unei laborioase și consecvente confruntări între fundamentele teoretice din literatura de specialitate, într-o continuă și consistentă acumulare, și rigoarea, coerența explicațiilor pentru organizarea materiei ca sistem existențial, suport pentru fenomene extrem de complexe, la limita dintre micro- și macro- cosmos!

Viziunea unitară asupra entităților „elementare” implicate în structuri și transformări fizico-chimice rezultă prin abordarea acestora pe baza teoriei cuantice. De la atom la moleculă, la solidul cristalin, proprietățile și comportările în câmp de forțe, în câmp reactant, sunt expuse din perspectiva organizării în sistem cuantic.

Un rol primordial în cunoașterea structurii materiei se atribuie interacțiilor de natură electronică care conduc la „legarea chimică”. Natura și intensitatea acestor interacții determină imensa diversitate chimică a lumii materiale.

Fundamentele cuantice și de simetrie ale structurii materiei sunt premisele reprezentării unui sistem fizic ca prim și indispensabil pas pentru a oferi soluții teoretice viabile, confirmate și validate experimental, pentru „statutul” structural al substanțelor chimice.

De la orbitalii atomici la orbitalii moleculari – tipologia, simetria, energetica și disponibilitatea de interacție – la legătura chimică, sunt prezentate modele și metode cuantice de aproximare semi-cantitativă consacrate ce decurg din aplicarea postulatelor cuantice.

Un loc aparte în carte îl ocupă solidul cristalin cuantic. Această opțiune a autorului pentru ponderea majoră acordată acestei problematici se justifică atât prin complexitatea sa cât și prin actualitatea conferită de aplicațiile spectaculoase din ultimele decenii în domeniul nanomaterialelor. Ea este firesc legată de preocupările domnului dr. Mihai Putz pentru studiul teoretic și experimental al structurii cristaline. Domnul dr. Mihai Putz este unul dintre principalii autori ai tratatului „Cristalografie”, apărut în anul 2005, tot sub egida Editurii Universității de Vest din Timișoara.

Contribuțiile originale ale autorului în domeniul teoriei funcționalei densitate – teza de doctorat și studiile post-doctorale – colaborările cu prof. dr. Hagen Kleinert în Germania (Freie Universität Berlin) și cu prof. dr. Nino Russo în Italia (Università della Calabria), respectiv, îndreptățesc pedepplin demersul cuantic valorificat prin această lucrare.

Așadar, recomand această carte pentru studenți, doctoranzi și specialiști fizico-chimiști preocupați să dobândească cunoștințe teoretice fundamentale pentru cercetări în domeniul științei nanomaterialelor.

O carte cu un discurs științific competent, din care transpare evidenta preocupare a autorului pentru conexiunea între esența științifică și complementele filozofice ale problemelor tratate.

Timișoara
2006, Octombrie

Profesor Dr. Ing. Adrian Chiriac
Departamentul de Chimie
Universitatea de Vest din Timișoara

PREFAȚĂ



Viața, la orice nivel, presupune creație și transformare.

Creația, mult dezbătută și revendicată, de-a lungul timpului, de credințe populare, mistice, teologice, filosofice și artistice – rămâne, în continuare, un mister pentru Știință. Aceasta, pentru că nu s-au putut încă formula un șir de raporturi cauză-efect care să dezvăluie deopotrivă multitudinea și multiplicitatea formelor de manifestare ale existenței, în unitatea vieții.

Pași, chiar importanți, au fost făcuți – însă, iar Fizica – sau filosofia naturală – a ajuns să formuleze un set de principii ce leagă unul de multiplu, punctul material de ansamblul statistic, electronul de foton, unda de corpuscul, atomul în moleculă și în starea condensată, etc. Însă, precum gândirea lui Blaga remarca, ”misterele revelate mistere și mai mari deschid”! Așadar, misterul creației primordiale rămâne în continuare inaccesibil ca legitate cauzală, ”motorul prim” – cum îl numea Aristotel, în pofida necesității existenței sale naturale. Mai mult, Fizica însăși, ca fundament al științelor naturii, stabilește legic principii de inaccesibilitate, cu caracter universal, precum principiul de incertitudine a lui Heisenberg, cel al inaccesibilității temperaturii de zero absolut pe baze adiabatică, sau cel al creșterii ireversibile a entropiei sistemelor deschise, – toate acestea, alături de altele, contribuind la limitarea cunoașterii, dincolo de orice perfectare a observației experimentale sau a gândirii abstracte.

Și totuși, rămâne *Transformarea* asupra căreia Fizica și Chimia au formulat și validat, prin experiment, modele, și implicații, o serie de principii și teorii ce permit înțelegerea comprehensivă a ”mutațiilor” formelor de manifestare ale materiei, de la micro- la macro- univers. Se modelează astfel materia prin fenomenele naturale la care participă, ca secvențe ale propriei evoluții, transformări, de altfel unitare, ale vieții în sens larg. Atunci, în absența unei definiții imuabile a creației se caracterizează viața prin transformările pe care aceasta le incumbă, fenomenele naturale (mecanice, termodinamice, electromagnetice, optice, chimice, biologice, sau în conjuncție sinergetică) se transpun la nivel de principiu prin transformările și interacțiile constituienților de bază ai materiei, în speță la nivelul electronilor și fotonilor.

La acest punct trebuie remarcat că electronii, și particulele cu sarcină electrică în general, sunt răspunzătoare pentru stabilitatea relativă a materiei, în timp ce fotonii și undele de materie descriu și intermediază interacțiile, promovând și catalizând transformările substanței.

Dintre toate formele de organizare ale materiei, starea condensată reprezintă starea complexă de manifestare ce se plasează la limita dintre micro- și macro- cosmos.

De aceea, sistematizarea legităților ce guvernează structurile materiei, de la atom la solidul sub formă cristalină, pe baza ierarhiei electronice cuantic-orbitale, se constituie a fi dezideratul fundamental al acestei lucrări.



Cum se poate modela, reprezenta și evalua sistematic o transformare naturală? Prin simboluri și relații între acestea, sau mai general, prin ecuații. La acest punct devine vitală posibilitatea formulării unei ”probleme” la nivelul unei ecuații. În acest scop, esențial, sunt parcurse două etape. Prima se referă la operația de ”punere între paranteze” a fenomenului sau sistemului studiat. Operația este bine fundamentată ideologic prin curentul filosofic al *fenomenologiei*, dar are și corespondent științific, prin operația carteziană a *analizei*. Astfel, se purcede în cunoaștere prin secvențiere, ”înghețarea” fenomenului sau sistemului de investigat, ca și cum nu ar interacționa cu vecinătatea, sau ar fi complet izolat de mediu. Pentru această situație se formulează ecuația asociată și se caută soluții. Apoi, se trece la relaxarea continuă, perturbabilă, a condițiilor de analiză inițială, rescriindu-se ecuația fenomenului și căutându-se soluțiile corectate. Astfel, separarea, partiționarea, factorizarea, alături de suprapunere, superpoziție, cuplare, sunt etape și procedee fundamentale în analiza calitativ-cantitativă a unui fenomen sau stare naturală.

În consecință, urmând ”visul grec” al cunoașterii principiului, măcar al celui de transformare, uzitarea numerelor, a simbolurilor și ecuațiilor se constituie a fi arsenalul fundamental în formarea și dezvoltarea continuă a cunoașterii științifice.

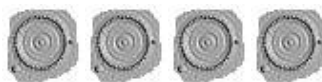


Lucrarea de față este o provocare, deoarece s-a urmărit prezentarea unui material complex, în general dificil și nu de puține ori stufos sau dispart în literatură, într-o manieră unitară, minimală ca întindere însă nu ca profunzime.

Toate capitolele și temele prezente în acest volum au fost în prealabil rafinate de-a lungul a peste șapte ani de intensă colaborare a autorilor, pe teme de cercetare și confruntare academică prin articole și conferințe naționale și internaționale, și prin dezbaterile cu tot atâtea generații de studenți, la curs, seminarii, cercuri studențești și sesiuni științifice. Așadar, prezentul material este departe de a fi o compilație de teme din varii surse bibliografice, ci vine dintr-o viziune predare-cercetare riguros testată și aplicată. Astfel, materialul este organizat astfel încât să poată fi parcurse, riguros, toate etapele fenomenologice de organizare ale materiei, de la cuantificarea radiației electromagnetice, la

undele de materie, orbitalii atomici, moleculari, cristalini, până la energia de coeziune și funcțiile de localizare electronică.

În aceste condiții, materialul de față pledează pentru o viziune unitar-cuantică a legăturii chimice, de la combinațiile de simetrie ale orbitalilor atomici în structura moleculelor până la realizarea benzilor de conducție și valență în starea solidă. S-a dorit ca informația prezentată să poată fi folosită deopotrivă atât în activitățile didactice de predare cât și în cele de cercetare și aprofundare a argumentelor abordate. S-a avut în vedere elaborarea unui discurs ideatic și analitic coerent, dar deopotrivă eșalonat astfel încât să poată fi folosit, în funcție de interesul științific sau didactic, la diverse nivele de abordare cuantică: atomică, moleculară, cristalină, la suprafața și în miezul structurilor solide.



Desigur, câteva observații se impun totuși. Esențial, s-a urmat linia cuantificarea radiației electromagnetice – atomul cuantic – molecula cuantică – cristalul și solidul cuantic, cu dorința de a da informația fundamentală ce caracterizează un anumit sistem cuantic, lărgindu-se discursul analitic pe cât posibil să fie atinse, aplicațiile spectroscopice, magnetice, de investigare a structurii și de caracterizare a legăturii chimice.

Este un fapt deja stabilit că la nivelul substanței supra-atomice, stabilitatea și transformările acesteia sunt guvernate de legăturile chimice, inter-atomice în diverse forme de manifestare, dar fundamentate pe aceeași bază cuantică. În acest fel, localizarea electronică, pe de o parte, și tendința sistemelor electronice de a forma legături, pe de altă parte, se constituie a fi două filoane urmărite în ierarhia cuantică a sistemelor, de la atom la solidul cuantic, de-a lungul întregii lucrări. Aceasta, deoarece s-a considerat că, dincolo de descrierea cuantică a diverselor sisteme naturale, trebuie asigurată și o legătură calitativ-cantitativă între acestea, în virtutea transformărilor și interacțiilor lor reciproce.

O lucrare de o asemenea anvergură trebuie să fie indubitabil condusă de astfel de linii principale de expunere, astfel încât informația de sintetizat sau de comunicat devenind colosală. Și așa, pot fi unii cititori cărora materialul le poate părea prea extins și detaliat, alora li se poate părea nu destul de dezvoltat. La acest punct trebuie precizat că lucrarea a fost concepută primordial pe un schelet didactic, în regim de manual, la care s-au adăugat succesiv și teme colaterale, utile în activitatea de cercetare, în direcțiile teoretice sau experimentale, găsind de cuviință că este rostul oricărui text științific acela de a forma, inițial, dar și de a incita în diverse direcții de cercetare în vederea extinderii sau aprofundării cunoașterii de la un moment dat.

În același timp, fiind o lucrare preponderent de inițiere în domeniul chimiei fizice structurale, s-au prezentat, la fiecare nivel de organizare a materiei, metodele cele mai simple, dar nu simpliste, în caracterizarea unui

sistem cuantic. Astfel, cineva poate remarca faptul că formalismele Hartree-Fock, al matricii densitate sau cel al Funcționalei Densitate, ca metode self-consistente de lucru chimia cuantică, nu au fost introduse în materialul de față. Motivația este de natură didactică pe considerentul că necesitând un aparat matematic ultra-sofisticat, numai pentru introducerea lor s-ar consuma majoritatea orelor alocate predării și seminarizării studenților, îndepărtându-i, pe de altă parte, și de posibilitatea aplicării cantitative cu ușurință a conceptelor calitativ cuantice în caracterizarea unitară a legăturii chimice.

Întrucât legătura chimică este esențial vizată în lucrarea de față, la nivel atomic se poate recurge, din repartiția pe straturi atomice, la analiza proprietăților stratului de valență oferindu-se deja o paradigmă cuantică suficient de acurată pentru dezvoltarea intuiției chimice, într-o primă fază. Pentru sistemele moleculare, în schimb, datorită simetriilor prezente de structura lor atomică de combinare, acestea pot fi elegant tratate, deși cu un preț cantitativ la nivelul aproximațiilor, în contextul grupurilor de simetrie asociate. Aceeași linie s-a urmat și la nivelul cristalului și solidului cuantic, electronii de conducție și suprafața solidului fiind aspectele primordial vizate. Desigur, abordări self-consistente, computaționale, la nivel atomic, molecular și pentru corpul solid pot fi abordate, pe baza bune înțelegeri a materialului de față, într-o etapă ulterioară în procesul de instruire academică, de la master, la doctorat și post-doctorat.

În acest fel, materialul de față poate fi folosit de studenții, cercetătorii și profesorii interesați, într-un mod diversificat, limitat sau extins, integral sau parțial, în funcție de nevoile și posibilitățile curriculare sau individuale și de direcțiile abordate în chimia-fizică cuantică.



Mulțumiri sincere sunt adresate colegilor de catedră care m-au susținut în promovarea proiectului cuantic în predarea chimiei moderne, în special Prof. Dr. Adrian Chiriac pentru profesionala îndrumare și constanta încurajare pe fascinantul drum al chimiei-fizice structurale. Studenților mei din ultimii trei ani le sunt recunoscător pentru stimularea în a redacta în scris multe dintre itemurile de față. Colegei Drd. Ana-Maria Lacrămă îi adresez grațitudinea mea sinceră pentru eforturile depuse în corectarea într-o fază incipientă a manuscrisului. Nu în ultimul rând, autorul ține în mod deosebit să mulțumească Familiei și Celor Dragi – pentru înțelegerea și atmosfera creată de-a lungul multor week-enduri luminoase, nu de puține ori sacrificate, prin discuțiile, deseori monopolizante, legate de capitolele de față.

Timișoara
2006, Toamna

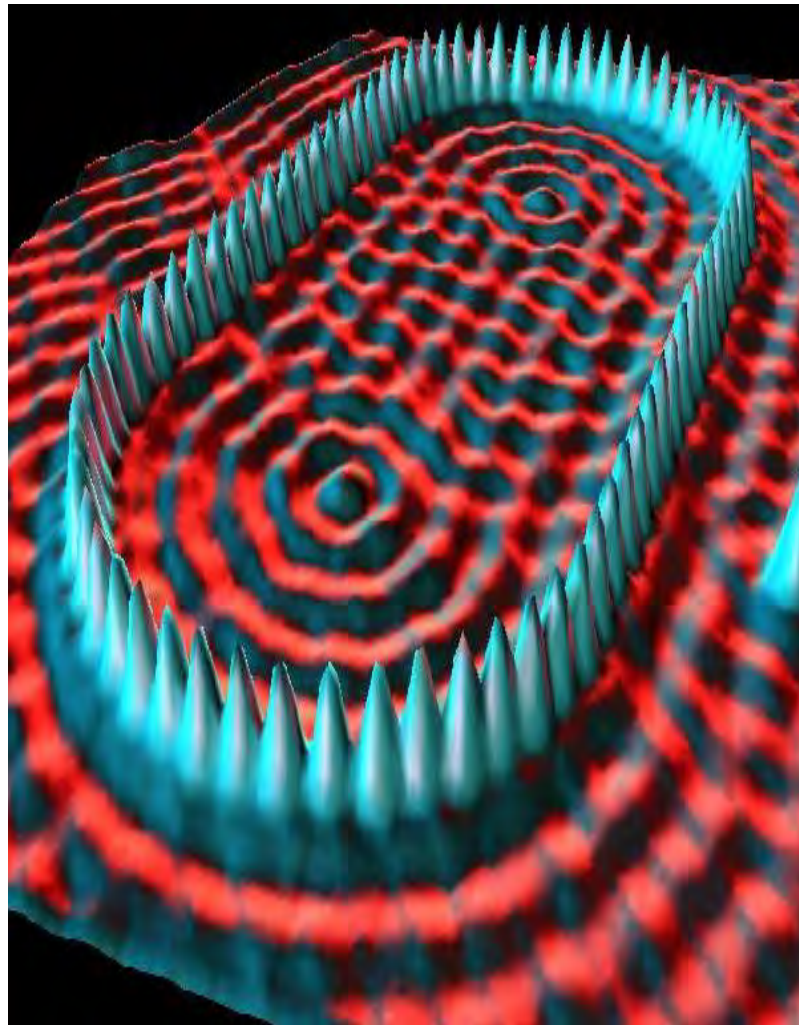
Lector Dr. Mihai V. Putz
Departamentul de Chimie
Universitatea de Vest din Timișoara



I: PROLOG ÎN CUNOAȘTEREA STRUCTURII MATERIEI

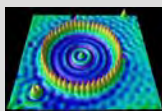
● SIMETRIA,
NUMĂRUL ȘI
CUANTIFICA-
REA
PROPORȚIILOR

● STRUCTURA
ELECTRONICĂ
A
MATERIEI



"...este necesar ca natura să fie vizibilă și tangibilă... și nimic nu poate fi vizibil fără foc sau tangibil fără pământ...."

Platon, Cartea lui Timeus (31B-32C)



1. Simetria, Numărul și Cuantificarea Proporțiilor



Universul este armonie.



Figura 1.1.

Ursa Mare, National Geographic.

Armonie înseamnă proporție.

Proporția determină geometria.

Geometria permite construcția, progresia, evoluția.

Printr-un raționament „divin” Platon (c. 427-347 I.C.) în *Timeus* deduce *proporția geometrică* spunând că: „este necesar ca natura să fie vizibilă și tangibilă... dar dacă universul ar fi fost fără adâncime un singur mediu ar fi fost suficient să lege toată natura ce o conține...prin urmare universul trebuie să fie solid, iar nici un solid nu se poate armoniza doar cu un singur mediu ci cu două medii...dar este imposibil pentru două lucruri să se coreleze în absența celui de-al treilea...iar cea mai armonioasă analogie este când în trei medii cel din mijloc este proporțional cu ultimul precum primul cu cel din mijloc...prin urmare focul față de aer este la fel ca și aerul pentru apă și precum e apa față de pământ”.

Prin urmare, raportul constant: $\text{foc/aer} = \text{aer/apă} = \text{apă/pământ}$ implică în fapt constanta între termenii succesivi ai seriei: foc, aer, apă, pământ, definind astfel proporția geometrică a universului, Figura 1.1.

Pitagora (582?-500? I.C.), vede în *proporția distanțelor astrale* proporția dintre scalele muzicale, definind așa numita *muzică a sferelor*: așa cum „există o geometrie în armoniile sonore, există muzica în spațializarea sferelor”.

Pentru pitagoreici sistemul solar consistă din sfere în jurul unui foc central, fiecare astfel de sferă producând un sunet de o anumită tonalitate în mișcarea lor de revoluție și a căror combinație generează muzica sferelor.

Astronomul Johannes Kepler (1571-1630), 20 de secole mai târziu, scria în a sa lucrare *Harmonice Munde-Armonia Lumii* (1619) cum „vă garantez că mișcarea planetelor are loc în acord cu proporții armonice”.

Ideea proporțiilor armonice a fost aplicată și proporțiilor umane și în construcțiile de edificii, preluând învațatura greacă, de către Vitruvius Marcus Pollio (70?-25 I.H.), inginer în armata împăratului Augustus, în lucrarea sa *De Architectura-Despre Arhitectura*: “în absența simetriei și a proporțiilor nu poate exista nici un principiu în proiectarea vreunui templu, așa cum există relația între membrele corpului uman...Simetria este acordul specific între componentele unei opere și relația dintre diferitele părți ale unei scheme generale în acord cu anumite părți ale sale selectate ca standard”.

Astfel se anticipează conceptul de construcție sau *celulă unitară sau primitivă*, prin a cărei repetare, multiplicare în raport cu anumite proporții și reguli, se poate genera un întreg ansamblu. Simetria înseamnă proporție. Proporția se măsoară prin numere.

Prin urmare, simetria însăși se exprimă prin numere. Acest fapt dă o semnificație unică puterii de simbolizare și cuantificare a structurilor și proprietăților acestora prin numere.

Bunăoară *secretul piramidelor* constă, printre altele, în faptul că sunt construite în acord cu așa numita *proporție (sau rația) de aur* [1].

Aceasta a fost definită de Euclid ca fiind raportul prin care dintre toate posibilitățile de a „tăia” în două o linie dreaptă se selectează acea combinație prin care raportul dintre lungimea întregii linii și a segmentului său cel mai mare este aceeași cu raportul dintre cel mai mare (Φ , prin convenție) și cel mai mic segment (1, prin convenție).

Notația prin litera greacă phi, Φ , se datorează, pe cât se pare, lui Phideas (490-430, I.C.), sculptor și arhitect atenian, cel care a utilizat raportul de aur în construcția Partheonului.

Care este valoarea lui Φ ?

Aplicându-se definiția lui Euclid se obține pentru raportul de aur $\Phi/1 = (1 + \Phi)/\Phi$ echivalența cu ecuația pătratică $\Phi^2 - \Phi - 1 = 0$, a cărei soluție pozitivă este $\Phi = 1/2 + \sqrt{5}/2 \approx 1.618$.

Pentru toate piramidele egiptene, Figura 1.2-stânga, s-a măsurat cum că triunghiul dreptunghic format din jumătate din lungimea bazei (cateta mică), înălțimea în pantă de la bază la vârful piramidei (cateta mare) și lungimea muchiei de la vârful piramidei la colțul respectiv al bazei (ipotenuza) se află în raportul: $1 : \sqrt{\Phi} : \Phi$.

Aceste raporturi au fost mai târziu intensiv studiate de Kepler în construcția triunghiurilor, de unde a rămas că acele triunghiuri ale căror laturi satisfac aceste condiții se numesc *triunghiuri Kepler*. În economie, aceste triunghiuri se mai numesc și *triunghiurile prețului*, construite pe seama raportului preț: câștig [2].

Armonia sunetelor poate fi de asemenea descrisă în termeni de proporții și numere. Celebră a rămas discuția din *Timeus* prin care Platon introduce *media armonică* a două numere ca inversul *mediei aritmetice* a inverselor numerelor de bază.

Se pornește de la monadă, numărul 1, numărul creatorului, care apoi se dublează o dată generând numărul 2, iar apoi i se mai adaugă încă o dată unitatea generând numărul 3; monada-punctul a generat prin translații succesive linia-în sens par sau impar: 2 sau 3; mai departe se formează seriile geometrice în puteri pare și impare în cursul cărora apar numerele 4 și 9 ca reprezentante ale planului, precum și 8 și 27 ca măsuri pentru spațiu.

Aceste șapte numere: 1, 2, 3, 4, 8, 9, 27 sunt așezate în așa fel încât să formeze simbolul grec lambda, Figura 1.2-dreapta.

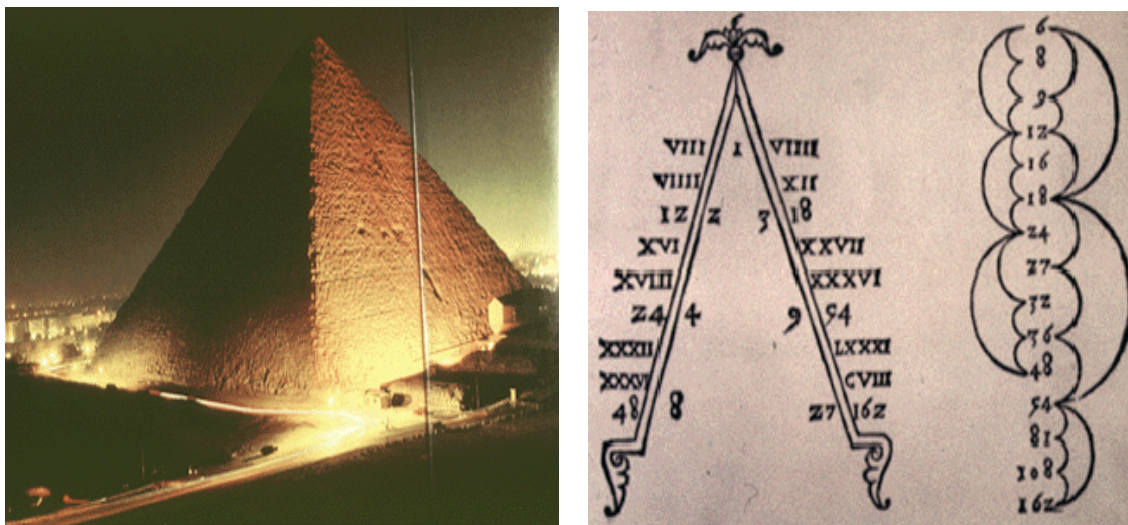


Figura 1.2.

Stanga: Marea Piramidă, *National Geographic*-aprilie 1988; dreapta: *Theorica Musica*, F. Gaffurio, Milano, 1492 [1].

Raportul direct al monadei cu diada, $1/2$, definește *octava* muzicală 1:2, așa cum *media* lor aritmetică $(1+2)/2$ generează inversul *cincimei* 2:3, iar *media* lor armonică $1/((1+1/2)/2)$ generează inversul *pătrimii* 3:4, regăsindu-se astfel la baza armoniilor muzicale *numerele-tetractele sacre* 1, 2, 3, 4 pitagoreice.

În plus, Platon introduce *tonul* ca măsură armonică de bază ca raportul dintre *pătrime* și *cincime*: $(3/4) : (2/3) = 9/8$. De aici, combinarea seriilor diadei (2) și ale triadei (3) generează întreaga scală de tonuri pe o octavă.

Pe fiecare din cele două serii, ale diadei și triadei, se construiesc subseriile combinate, în care rămân constante puterile numărului de pe seria opusă. Astfel, pentru sub-seria lui 2 se obține șirul: $(2^1 3, 2^3, 3^2)$, $(2^2 3, 2^4, 2^1 3^2)$, $(2^3 3, 2^5, 2^2 3^2)$, $2^4 3$, și respectiv pentru sub-seria lui 3 rezultă șirul: $3^1 2, 3^2, (3^1 2^2, 3^2 2, 3^3)$, $(3^2 2^2, 3^3 2, 3^4)$, $3^3 2^2, 3^4 2$, care re-ordonate redau scala tonurilor pe o octavă, Figura 1.2-dreapta.

Remarcabil, Platon a construit această scală folosind doar calcule aritmetice, și nu experimentând cu coarde întinse pentru a nota sunetele clare, precum procedaseră pitagoreicii.

Din nou, puterea numărului în slujba armoniei. Numărul ca măsură a simetriei-și, reciproc, simetria simbolizată, cuantificată prin număr sunt cele două fețe ale cunoașterii umane.

Numerele sunt prin urmare ierarhizate, se succed unele din altele și se combină exprimând realități diferite de manifestare ale naturii căreia îi sunt asociate. În mod analog, simetriile se pot ierarhiza și combina modelând și reprezentând structuri cărora le asociază diferite proprietăți și semnificații.

Simetria, poate legea primordială a naturii, va fi în cele ce urmează mobil și model în tratarea semi-cantitativă a ierarhiei nano-sistemelor cuantice: atomi, molecule, rețeaua cristalină.

2. Structura Electronică a Materiei

2.1. Diferențierea Elementelor



Cea mai mare parte din Univers este compusă din energie și substanță.

Energia este capacitatea de a produce lucru mecanic, dezvoltarea de forțe pentru a produce mișcări și schimbări.

Substanța este caracterizată de *masă* și ocupă un spațiu determinat, fiind divizibilă în entități cu proprietăți chimice și fizice distincte, *elementele* și *atomii*.

Elementele sunt substanțe ce conțin un singur tip de atomi-izotopi (de exemplu izotopii atomului de carbon: C) ce pot prezenta sub diferite forme (în cazul carbonului: diamant, grafit sau fulerene).

Filosofii greci Leucip și Democrit au fost primii care au propus *atomismul*, teoria care așează atomii la fundamentul Universului, fiind admise ca unități de materie indivizibile.

Astăzi, de la lucrările lui Enrico Fermi (1901-1954) încoace, știm că atomul e la rândul său divizibil, în *nucleu* (protoni și neutroni) și *electronii* ce gravitează în jurul nucleului, iar când se divide (în exploziile nucleare prin fisiune, de exemplu) degajă o cantitate enormă de energie.

Fiecare atom are cel puțin un proton.

Protonii sunt particule încărcate cu sarcină electrică pozitivă ($+1e$, [3]) și se găsesc în centrul atomului (în nucleu).

Elementele diferă între ele prin numărul de protoni; de exemplu Hidrogenul are 1 proton, Heliul are 2 protoni, și așa mai departe. *Numărul atomic* indexează numărul de protoni dintr-un atom, fiind o caracteristică unică asociată fiecărui element.

În afară de protoni, nucleul atomic mai conține și particule neutre ca sarcină electrică dar cu masa aproape egală cu cea a protonilor: *neutronii*.

Unii cercetători acceptă neutronii la rândul lor ca fiind particule compuse, dintr-un proton și particule ca și electronii, ceea ce explică sarcina neutră și masa totală, puțin peste cea a protonului (1 unitate de masă atomică, 1 u.m.a. [4]), ce caracterizează neutronii.

Masa protonilor și a neutronilor la un loc generează *masa atomică*, denumită și *greutatea atomică*.

Atomii unui element care se diferențiază între ei prin numărul de neutroni pe care-i posedă, menținând numărul atomic-numărul de protoni-constant, se numesc *izotopi*. Ca importanță practică, prin analiza proporțiilor de izotopi

rămase în țesuturile mumificate sau în oase, se poate determina dieta generațiilor umane din trecutul îndepărtat.

În detectarea proceselor biochimice, sau în datările arheologice izotopii au de asemenea o importanță majoră.

În plus, anumiți izotopi sunt *radioizotopi*, adică se transformă spontan în alte elemente (sau izotopi ai acestora) generând radioactivitatea (unde electromagnetice cu lungimi de undă specifice).

Prezența radioizotopilor permite o mai ușoară identificare a tipului acestora tocmai prin înregistrarea radiațiilor provenite de la materialele care îi conțin.

Exemple de izotopi radioactivi sunt Carbon-14 (^{14}C) sau deuteriul (Hidrogen-2, ^2H), pe când ^{12}C și ^1H sunt izotopi stabili ai elementelor de carbon și hidrogen, respectiv.

Electronul este cea mai mică particulă stabilă a atomului: sunt necesari aproximativ 1800 electroni pentru a egala masa unui proton [5].

Electronii orbitează în jurul nucleului cu o viteză apropiată de viteza luminii, și ocupă așa numiții *orbitali atomici*-aria din jurul nucleului unde electronii au cea mai mare probabilitate statistică de apariție.

Sarcina electrică negativă ($-1e$) și numărul egal cu cel al protonilor dintr-un atom, asigură așa numita *neutralitate atomică*. Oricum, mulți atomi există în *stări atomice ionizate*, în care pot avea mai mulți sau mai puțini electroni decât numărul de protoni asociat.

De exemplu atomii de fier, Fe, au 26 de protoni în total. Totuși, unii atomi de Fe prezintă doar 23 de electroni (se numesc cationii Fe^{3+}), iar alții au doar 24 de electroni (cationii Fe^{4+}). În natură sunt cca. 93 de atomi stabili. În laborator (prin reacții nucleare) se pot obține și noi elemente cu număr atomic mai mare ca 93, dar dintre aceștia foarte puțini se găsesc într-o formă abundentă în Univers.

Cu aproximativ 15 miliarde de ani în urmă nu exista nimic altceva decât un punct infinitesimal de mic în care era concentrată toată energia și care curba tot spațiul actual, printr-o gravitație infinit de mare. Universul Actual a apărut din acel „punct zero” printr-un eveniment denumit Big-Bang (Marea Explozie).

La început erau doar atomii de hidrogen, care sunt în bună parte aceia care se găsesc și astăzi.

Prin expansiunea continua ce a urmat Marii Explozii Universul s-a răcit continuu, astfel norii de hidrogen s-au condensat, prin forța gravitațională, devenind Stele.

În Figura 2.1-stânga este înfățișat acest proces în formarea constelației (mulțime de mai multe stele) Orion Nebula, așa cum a fost preluată de telescopul Hubble.

Mai exact, în această parte de imagine se înregistrează formarea de noi stele, stelele tinere, prin colapsarea gravitațională a prafului întrestelar, fiind cea mai nouă constelație înregistrată. Culoarea observată este datorată emisiilor de

unde electromagnetice (din spectrul vizibil: cu lungimi de undă de la radiația ce corespunde culorii roșii până la cea corespunzătoare culorii violet) ce rezultă prin tranzițiile electronice între diverșii orbitali atomici și moleculari.

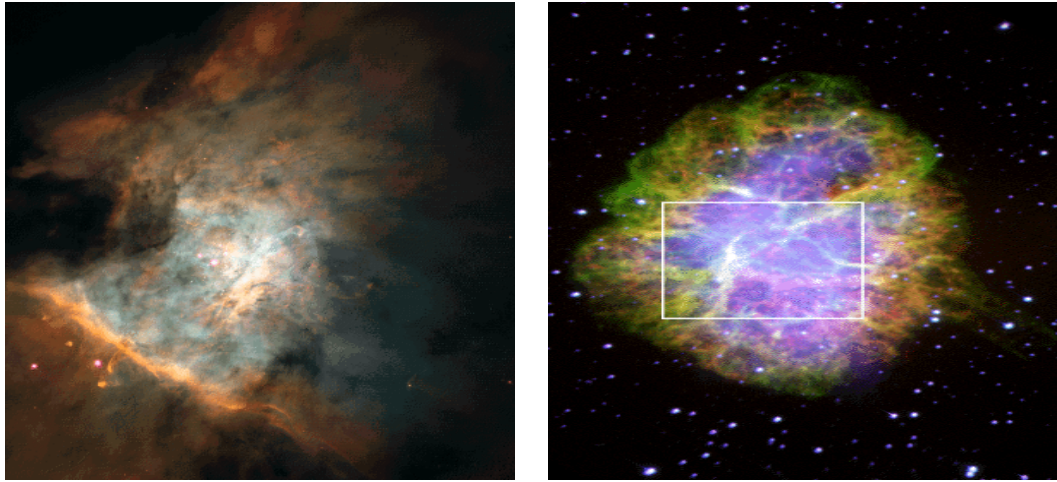


Figura 2.1.

Stânga: Constelația Orion Nebula, dreapta: steaua neutronică Crab Nebula, așa cum au fost înregistrate de telescopul Hubble (California) [6].

În schimb, în Figura 2.1-dreapta s-a înregistrat de către același telescop Hubble o rămășiță de stea care a explodat ca o supernova, Crab Nebula. Acest eveniment a fost raportat prima dată în analele chineze și amero-indiene în jurul anului 1054.

Nici o mărturie europeană a acestei explozii nu a fost găsită până în acest moment. În centrul Crab Nebulei se distinge așa numita stea neutronică, neutronii rămași în urma colapsului gravitațional total, iar radiațiile emise de steaua neutronică excită electronii din materia înconjurătoare generând din nou efectul vizibil de iluminare a prafului cosmic.

Pe măsură ce stelele cresc, prin atragerea gravitațională a prafului cosmic înconjurător, devin suficient de mari pentru a-și crește presiunea interioară. Această presiune enormă determină atomii de hidrogen să fuzioneze între ei.

Cea mai importantă reacție care are loc este transformarea hidrogenului în heliu, într-o notație elementară ne-nucleară: $H \rightarrow He$, a se vedea și Tabelul 2.I.

Acest proces continua până la formarea fierului în interiorul stelelor, după care procesul nu mai poate continua, deoarece cu apariția fierului crește din interior atracția gravitațională care generează în ultimă instanță colapsul final al stelei, ca supernova.

Soarele nostru, de exemplu, nu a ajuns încă la vârsta la care produce Fe în interiorul său. Tabelul 2.I sintetizează aceste procese în termenii masei soarelui nostru (M_{\odot}) și a temperaturii (în unități Kelvin, K) necesare apariției reacțiilor tipice de fuziune.

Tabelul 2.I.

Schema stadiilor reacțiilor de fuziune nucleare, și de transformare a elementelor, din interiorul stelelor, în funcție de masa lor (raportată la cea a soarelui nostru M_S) și respectiv la temperatura absolută din interiorul stelelor (în grade Kelvin, K) [6].

Stadiul	Masa	Temperatura	Producția de Nuclee
1	M_S	10^7 K	H \rightarrow He
2		10^8 K	He \rightarrow C,O
3		5×10^8 K	C, O \rightarrow Si
4	$>30M_S$	5×10^9 K	Si \rightarrow Fe

Compoziția Sistemului Solar Nebula prin prezența elementelor mai grele chiar decât Fe indică faptul că un sistem solar se formează din „materialul reciclat” de la stelele precedente ce au explodat ca supernove.

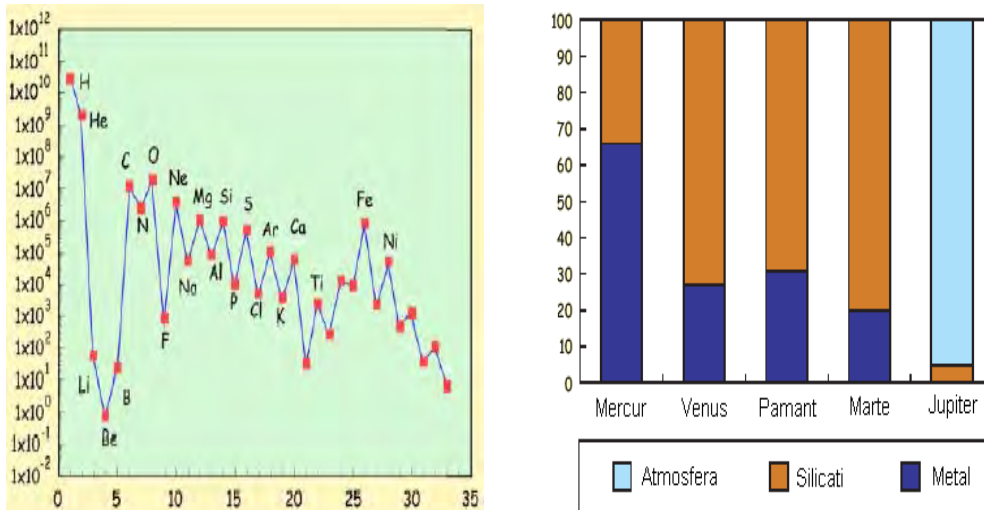


Figura 2.2.

Stânga: abundența (relativă) a elementelor în Univers, dreapta: diferențierea planetelor sistemului nostru solar în funcție de abundența (relativă) a atmosferei, silicaților și metalelor [6].

În Figura 2.2-stânga este ilustrată abundența relativă a elementelor sistemului periodic în Univers.

Se remarcă cum 99.9% din elementele din Univers sunt H și He, scala abundenței fiind una quasi-logaritmică, și în plus H este de 10 ori mai abundent decât He. În Figura 2.2-dreapta este înfățișată generic diferențierea planetelor sistemului nostru solar în funcție de abundența atmosferei, a silicaților (produșilor cu Si) și a altor metale.

În orice caz, planetele sunt formate din materiale foarte rare. Dintre acestea amintim cele care prezintă afinitate pentru oxigen (*litofile*): Si, Al, Ti, Cr, Mn, Fe^{3+} , elemente alcaline, metalele (cristale) alcaline, elemente rare; cele

care prezintă afinitate pentru sulf, pe lângă afinitatea pentru oxigen (*calcofile*): Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Sb, Mo, Fe²⁺; aliajele cu fer metalic (*siderofile*): Fe, Ni, Pt, Ir, Os, Re, Au, Rh.

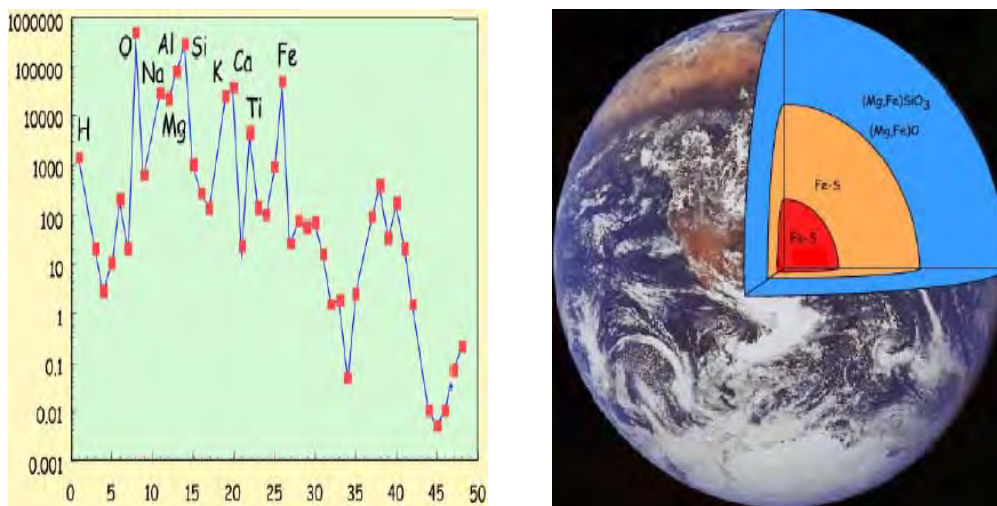


Figura 2.3.

Stânga: abundența (relativă) a elementelor din Crusta Pământului; dreapta: diferențierea Pământului în miezul metalic și mantaua oxido/silicată [6].

Compoziția Pământului prezintă un înalt grad de evoluție chimică, față de cel al stelelor, în special prin diferențierea elementelor H și He, foarte volatile. În Figura 2.3-stânga este prezentată în schimb abundența relativă a elementelor din crusta Pământului.

Se observă cum elementele cele mai abundante sunt cele de O și Si, de fapt oxizii și silicații formați la nivelul crustei, Figura 2.3-dreapta, elementele siderofile rămânând în special în miezul metalic, pe când în manta și în crustă diferențiindu-se litofilele, elementele de K, Na, Al și B.

La nivelul crustei înseși elementele s-au diferențiat între crusta oceanică și cea continentală. În orice caz, se poate face o clasificare a silicaților la nivelul crustei, după cum este prezentat în Tabelul 2.II.

Trebuie remarcat cum, formarea planetelor și a Pământului implică combinații complexe de metale și nemetale, în formă condensată. Studiul acestora este prin urmare de primă importanță.

În plus, extracția lor le permite folosirea pentru producerea de materiale cu proprietăți deosebite (mecanice, electrice, magnetice, optice, catalitice, etc) cu un mare impact în industrie și viața cotidiană.

Redăm în continuare câteva din motivele care le fac utile, și exemple [7].

Proprietățile mecanice le fac utile în producția de aliaje metalice, de exemplu Ti, pentru industria aeronautică; pentru construcții: cimentul, Ca₃SiO₅; în industria ceramicii: BN, SiC; ca lubrifianți: grafitul, MoS₂; ca materiale abrazive: Diamantul, cuarțul (SiO₂).

Tabelul 2.II.

Clasificarea compuşilor silicaţi de la nivelul crustei Pământului [6].

Tectosilicati (63% din volumul Crustei)	
Clasa Plagio	$(Ca, Na)(Al, Si)AlSi_2O_8$
Clasa Orto	$KAlSi_3O_8$
Quartz	SiO_2
Filosilicaţi, silicaţii planari (5% din volumul Crustei)	
Biotite	$K(Mg, Fe)_5(AlSi_3)O_{10}(OH, F)_2$
Muscovite	$KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
Clorite	$(Mg, Fe)_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$
Lanţuri de silicaţii (Pyroxene si Amfibole) (16% din volumul Crustei)	
Ortoproxene	$(Mg, Fe)SiO_3$
Augite	$Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$
Hornblenda	$NaCa_2(Mg, FeAl)_5[(Al, Si)_4O_{11}]_2(OH)_2$
Inosilicaţi (3% din volumul Crustei)	
Olivine	$(Mg, Fe)_2SiO_4$

Proprietăţile electrice le permit folosirea ca şi conductori metalici: Cu, Ag...; ca şi semiconductori: Si, GaAs; ca şi superconductori: Nb₃Sn, YBa₂Cu₃O₇; ca şi electroliţi: LiI în bateriile pacemaker; ca şi piezoelectrozi: α - cuarţul în ceasuri.

Proprietăţile magnetice le permit utilizarea în tehnologia înregistrărilor audio şi video: CrO₂, Fe₃O₄.

Proprietăţile optice le fac utile pentru producerea pigmentilor necesari picturilor: TiO₂; pentru televiziunea color: Eu³⁺ în Y₂O₃ produce culoarea roşie în TV ; pentru efectul laser: Cr³⁺ în Al₂O₃ în laserul cu rubin; pentru alte efecte fizice: dublarea frecvenţei luminii produsă la trecerea luminii prin LiNbO₃.

Proprietăţile catalitice ajută în industria petrolieră, Zeolitul ZSM-5 (un aluminosilicat) în rafinarea petrolului prin reacţia: metanol → octan. *Alte funcţionalităţi*: Oxigenul ca senzor: ZrO₂/CaO în soluţie solidă. Şi multe altele.

2.2. Legătura Electronică a Materiei



Deoarece electronii se mișcă cu viteze apropiate de cele ale luminii [8], electronii combină într-o formă unică energia cu substanța.

Ca masă, electronii nu contribuie semnificativ la masa atomilor. Ca energie în schimb, ei sunt aceia care primesc sau eliberează din *energia de legătură atomică*, energia ce ține stabil sistemul nucleu + electroni.

Mai mult, datorită aranjărilor în atomi pe nivele energetice discrete, separate și cuantificate, acest schimb energetic se face în mod discret, prin cuante de energie numite *fotoni*, proporționale cu diferența energetică dintre diferitele nivele atomice [9].

Când atomul primește energie din exterior, în funcție de energia purtată de cuantele de energie incidentă, *fotonii absorbiți*, se vor excita acei electroni care primind această energie pot „sări” pe un alt nivel sau orbită atomică, Figura 2.4.

Orice excitare electronică este urmată de o dezexcitare, prin care electronul revenind pe orbita inițială (sau pe o alta liberă, mai apropiată) eliberează la rândul său, de data aceasta în exterior, diferența de energie dintre acele orbite sub formă de *fotoni emiși* [10].

Un orbital este de asemenea și spațiul în care un electron se găsește 90% din timp. Numărul de electroni maxim admiși într-un orbital este 2, și aceștia având *spini* (momente de rotație în jurul axelor proprii) cu numerele de spin $\frac{1}{2}$ astfel încât funcția orbitală totală (coordonate-spin) să fie de tip asimetric (din punct de vedere matematic) conform *Principiul lui Pauli* [11].

Orbitalii deopotrivă o *energie caracteristică, proprie*, asociată *nivelului energetic*, dar și o formă specifică.

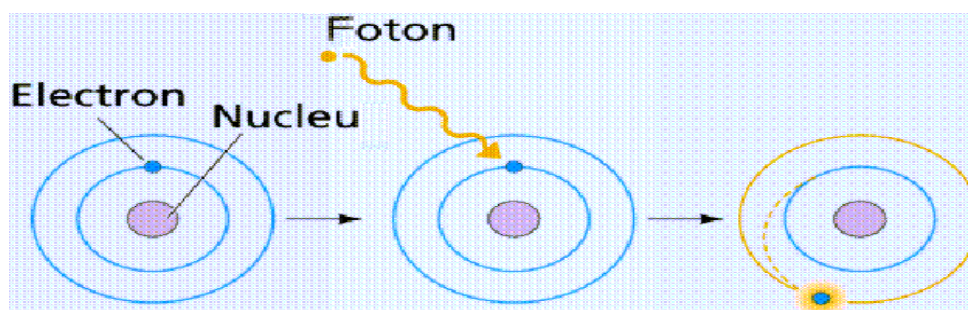


Figura 2.4.

Excitarea unui electron în atom, prin primirea de cuante energetice prin fotoni, și „saltul” între orbitele atomice.

Cei mai apropiați orbitali de nucleu sunt de formă sferică, reflectând echi-probabilitatea de orbitare a electronilor în jurul nucleului, și se numesc *orbitali s*.

Alt tip de orbitali sunt cei cu lobi alungiți într-una din direcțiile carteziane din cele asociate unui sistem de referință centrat în nucleu, numiți *orbitalii p*; aceștia pot fi la rândul lor de tipul p_x , p_y , sau p_z în funcție de direcțiile x , y , sau z în lungul cărora electronii ce populează spațiul respectiv au probabilitate maximă de orbitare, Figura 2.5.

Din Figurile 2.4 și 2.5 se observă că ceea ce este asociat cu *orbitele* circulare „Bohr” reprezintă în fapt o înfățișare circulară a nivelelor energetice succesiv cuantificate în atom – Figura 2.4, pe când *orbitalii* din Figura 2.5 intră în structura nivelelor energetice din Figura 2.4 fiind de fapt asociate subnivelelor energetice din nivelele energetice dintr-un atom.

Majoritatea nivelelor energetice atomice, mai denumite și *straturi atomice*, sunt indexate prin literele K, L, M, N,... (dinspre nucleu în exterior) sau respectiv prin numere: 1, 2, 3, 4,... .

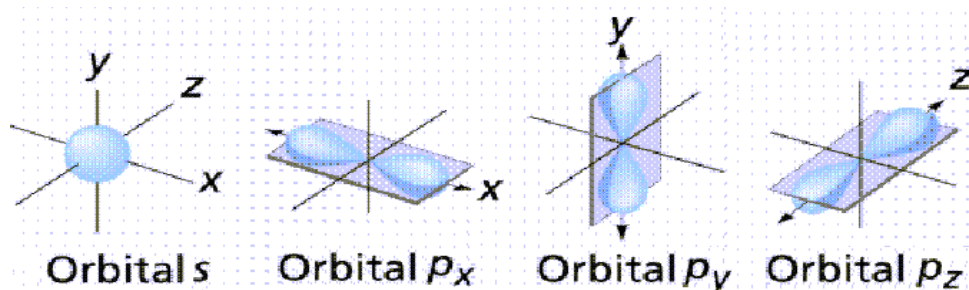


Figura 2.5.

Orbitalii atomici s și p și geometria lor într-un sistem cartezian centrat pe nucleu.

Această convenție împreună cu cea asociată tipurilor de orbitale ce aparțin unui strat (având deci aceeași energie proprie) permite caracterizarea unei structuri electronice în atom prin configurația acestuia: dispunerea electronilor pe straturi și în interiorul straturilor pe diferite orbitale.

De exemplu, o configurație de tipul $1s^2 2s^2 2p^1$, spune ca atomul respectiv (Borul, B) are 2 straturi energetice (K și L, sau 1 și 2) pe care, în mod detaliat, electronii sunt dispuși astfel: 2 electroni (maximum) în primul strat K pe un orbital de tipul s, iar în stratul următor L sunt organizați 2 electroni pe un orbital de tipul s și un electron pe un orbital p.

Trebuie menționat că înafara orbitalilor s și p, reprezentați în Figura 2.5, în configurația electronică a atomilor se pot ocupa și *orbitalii d* (de 5 tipuri, fiecare tip putând fi ocupat la maxim de câte 2 electroni, conform Principiului lui Pauli, în total orbitalii d putând fi ocupați cu maxim 10 electroni) în cazul perioadelor 4 și 5 ce conțin metalele tranzitionale, și *orbitalii f* (cu 7 tipuri, cu maxima ocupare de 14 electroni) în perioadele 6 și 7 care conțin elementele Lantanide și Actinide.

În afara Principiului Pauli care interzice popularea unui orbital cu mai mult de 2 electroni având numere de spin opuse (numit astfel și *Principiul de*

Excluziune), care este însă regula de ocupare electronică pe straturile atomice, altfel spus, până când electronii se așează în orbitalele aparținând unui același strat, sau, *când se termină de populat cu electroni un strat atomic*? A fost descoperit de chimiștii secolului XIX cum că elementele chimice dintr-o grupă de elemente tind să apară într-o *formă elementară* Figura 2.6, aprioric tendinței de combinare în molecule.

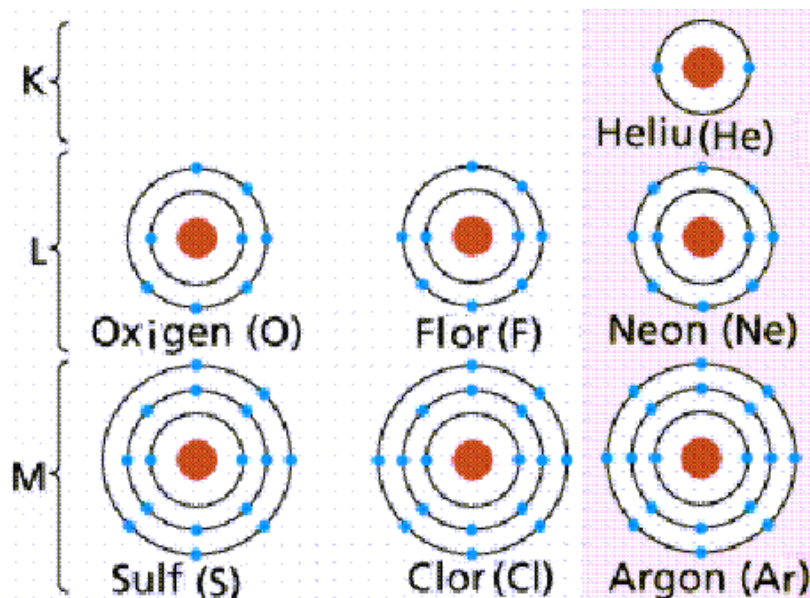


Figura 2.6.

Diagrama atomice ilustrând completarea straturilor electronice exterioare (straturile de valență) în diverse sisteme atomice.

A fost apoi descoperit, la începutul Secolului XX - de către Gilbert Newton Lewis, un adevărat „Newton” al chimiei moderne!, că această formă elementară a elementelor corespunde ocupării straturilor atomice cu 2 electroni (ca în cazul He) sau cu maxim opt electroni (Ne, Xe, Ra, Kr) [12].

Prin urmare s-a desprins *regula dubletului sau a octetului*, care spune că un strat electronic este complet când este ocupat cu 2 sau 8 electroni, altfel spus atomii tind să se combine pentru a atinge, în ultimul strat electronic-numit strat de valență, structura unui Gaz Nobil (mai numite și gaze Rare sau Inerte).

Cu regula dubletului sau a octetului tot sistemul periodic poate fi rescris în termeni de configurație electronică. Prin urmare numărul de electroni care poate fi cedat sau acceptat este specific fiecărui element.

Mai mult, această regulă stabilește numărul și tipul de *legături chimice*, altfel spus numărul și modul de schimb electronic între sistemele atomice pentru a atinge o structură completă, de tipul gazelor rare. Această regulă se aplică ultimativ chiar pentru descrierea sistemelor biologice.

Atomii gazelor nobile, deși au configurație completă de octet pot forma totuși legături chimice, sub influența *legăturilor van der Waals*, legături slabe *dipolare*.

Un dipol apare atunci când centrul sarcinilor negative dintr-un sistem electronic nu coincide cu centrul sarcinilor pozitive, creându-se astfel o polarizare electrică. În atomii gazelor nobile, la orice moment de timp se găsesc mai mulți electroni de o parte a nucleului decât în direcția opusă, creându-se astfel dipoli.

Când mai mulți astfel de dipoli sunt aduși împreună apar forțe slabe (forțe dipolare, van der Waals le-a descoperit în gaze-premiul nobel în 1910 în Fizică pentru „stabilirea ecuației de stare pentru gaze și lichide”) între capetele încărcate cu sarcini electrice opuse din dipolii învecinați. La temperaturi de doar câteva zeci de grade Kelvin, aceste forțe se pot „îngheța” și rezultă cristalele gazelor nobile [13].

Legăturile ionice, spre exemplu, sunt formate când atomii ating structura de dublet sau octet în stratul de valență devenind *ioni*, adică primind sau cedând electroni. Un exemplu ilustru, este cazul clorurii de sodiu (sarea de bucătărie).

Clorul aparține grupei VIIa ce prezintă 7 electroni de valență (în ultimul strat), deci cu tendință de a achiziționa încă unul pentru a avea o configurație similară Ar, cel mai apropiat gaz nobil; sodiul (Na- *natrium* în latină) în schimb, având un singur electron de valență tinde să-l cedeze cu ușurință pentru a rămâne cu o configurație electronică cum e cea a Ne, din nou cel mai apropiat gaz nobil.

Astfel, Na și Cl se combină în molecula de clorură de sodiu, NaCl. De precizat însă, și acest lucru nu este trivial, că molecula NaCl nu apare în natură ca o simplă moleculă formată din 2 atomi, Cl și Na, care schimbându-și reciproc câte un electron devin 2 ioni, anionul Cl^- și cationul Na^+ . Molecula NaCl este de fapt un *cristal*. Cristalele sunt ansambluri de atomi (sau molecule) de același tip sau de tipuri diferite (numite *baze*) care se dispun în forme geometrice specifice (numite *substraturi sau latice*).

Ceea ce rezultă este o *structură* (baza care ocupă un substrat: baza+substrat) care multiplicată (la infinit) generează cristalul real (Figura 2.7-dreapta).

În Figura 2.7-stânga este prezentată laticea clorurii de sodiu, unde baza este formată de ionii Cl^- și Na^+ iar substratul este un cub. Cea mai mică unitate geometrică a unei latice este *celula unitate* (a se vedea detaliul din Figura 2.7-stânga); aceasta corespunde acelei regiuni a laticei care prezintă și prezervă în toată structura (și deci în tot cristalul) modul de combinare a bazei pe substrat.

În cazul NaCl, într-o celulă unitate, fiecare ion pozitiv de sodiu este înconjurat de 6 ioni negativi de clor.

Prin urmare se observă că molecula NaCl, chiar dacă stoechiometric implică reprezentarea moleculei prin 2 ioni, la nivel de structură este de fapt mult mai complexă, fiind un cristal. În orice caz, legăturile ionice sunt relativ

slabe și tind să *disocieze* (să se rupă) în apă, producând soluții ce conțin deopotrivă ioni componenți.

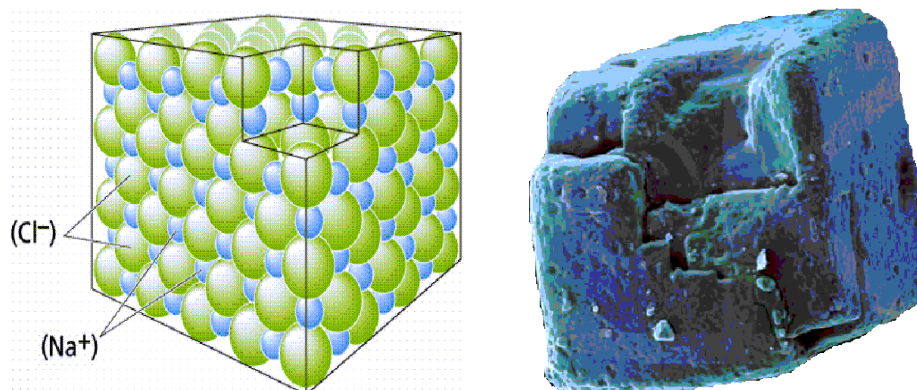


Figura 2.7.

Stânga [14]: rețeaua ionică a cristalului NaCl; dreapta [15]: mostra din cristalul real NaCl.

Legătura covalentă apare când atomii își pun în comun electronii de valență. Deoarece electronii se mișcă foarte repede, ei pot fi cu ușurință împărțiți de orbitale atomice învecinate, completând și abandonând în același timp straturile de valență ale atomilor implicați în legătura covalentă, numite *orbitale de legatură*.

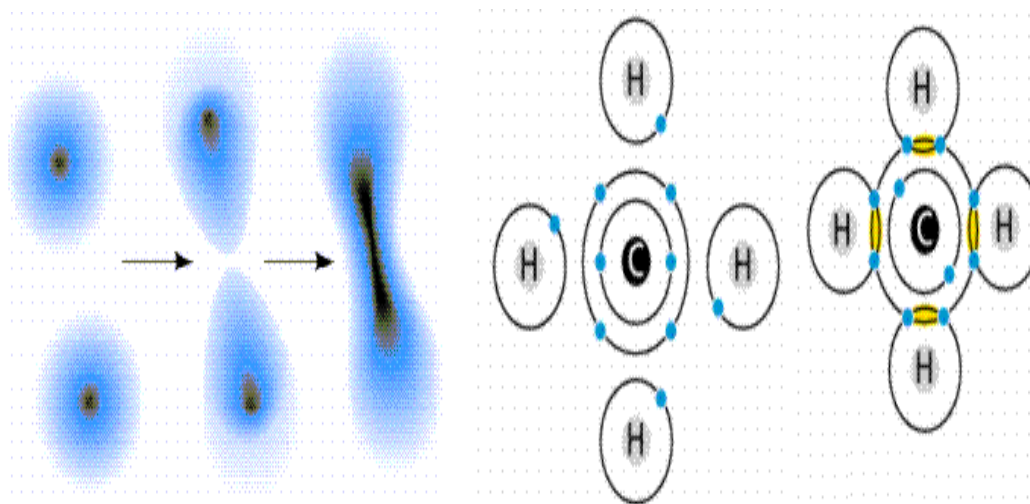


Figura 2.8.

Stânga: paradigma legăturii covalente; dreapta: schematizarea legăturilor covalente în molecula de metan CH_4 [14].

O analogie plastică se poate face între un electron din legătura covalentă și un copil care aparține la ambii părinți, dar care practic își împarte timpul în care se află în grija unuia sau a altuia. Într-o legătură covalentă, prin urmare,

electronii de legătură formează un *nor electronic* ce înconjoară nucleele atomice ce se unesc într-o moleculă (Figura 2.8-stânga).

Atomul de carbon (C), de exemplu, se găsește în grupa IVa din sistemul periodic și prin urmare are 4 electroni (exact jumătate din configurația de octet, fiind singurul nemetal cu această proprietate!) în stratul de valență. Poate astfel pune în comun până la 4 electroni în legături covalente (de regulă cu atomi de H, O, N sau alți atomi de C).

În combinația exclusivă cu hidrogenul, de exemplu, carbonul formează 4 legături covalente cu 4 atomi de hidrogen, fiecare din această legătură satisfacând principiul de configurație completă în stratul de valență: fiecare atom de hidrogen înregistrează configurația de dublet (precum He) în timp ce atomul de carbon își realizează configurația de octet (precum Ne), Figura 2.8-dreapta [16].

Proprietățile de valență unice ale carbonului, prin care poate participa deopotrivă în legături covalente simple, duble sau triple, îi permite formarea unor lanțuri (chiar infinite) de legături (Figura 2.9-stânga înfățișând gliceraldehida, un lanț zaharos format pe un schelet de 3 atomi de carboni) sau de inele covalente (Figura 2.9-dreapta în care sunt înfățișate Riboză și Dezoxiriboză, zaharuri formate pe un schelet de 5 atomi de carbon).

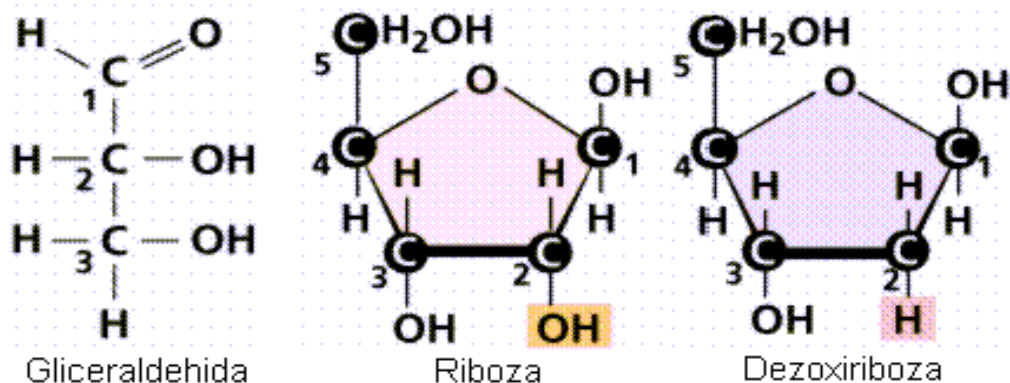


Figura 2.9.

Zaharuri cu legături de carbon: în stânga pe un lanț de legături covalente (gliceraldehida), iar în dreapta sub formă de inele de legături covalente (riboza și dezoxiriboză) [14].

În unele cazuri, electronii sunt orientați mai mult spre un atom din cadrul unei legături covalente, datorită diferențelor de *electronegativitate* dintre atomii legăturii (capacitatea unui atom de a atrage electroni în cadrul unei molecule); în acest caz legătura se spune că este *covalent polară*.

Un exemplu clasic este apa (H_2O); datorită faptului că oxigenul are o electronegativitate (afinitate) mai mare decât hidrogenul, electronii din molecula de apă sunt mai mult orientați spre atomul de oxigen, ceea ce face ca atomii de hidrogen (de la capătul moleculei) să fie încărcăți ușor pozitiv.

Acest efect de polarizare a unei legături covalente generează un alt tip de legătură și anume *legătura de hidrogen*.

Fiind generate de capetele unor molecule covalente polare, legăturile de hidrogen sunt destul de slabe fiind bazate pe atracția electrostatică dintre un capăt polarizat pozitiv al unei molecule și un alt capăt polarizat negativ dintr-o altă moleculă.

Deși aceste legături de hidrogen sunt slabe la nivel individual, atunci când se manifestă între un mare număr de molecule polare devin destul de puternice ca să imprime o formă tridimensională a ansamblului de molecule. Un exemplu deosebit de important în acest sens îl constituie regiunile polare din *acizii nucleici* (Timina T, Adenina A, Citozina C, Guanina G), componente de bază în structura ADN (acizii dezoxiribonucleici), și care sunt legate prin legăturile de hidrogen (numite și *punți de hidrogen*) formând lanțuri de macromolecule (sau *biopolimeri*), Figura 2.10.

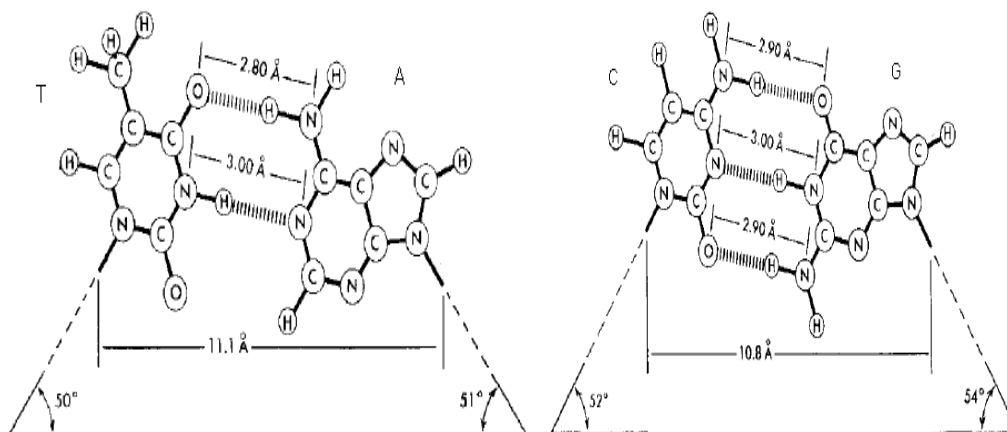


Figura 2.10.

Cuplarea bazelor nucleotide în ADN (în stânga: Timina T cu Adenina A, iar în dreapta Citozina C cu Guanina G) prin intermediul legăturilor de hidrogen [17].

Moleculele de ADN, astfel rezultate, sunt moleculele care formează “lumea vie” încapsulând informația necesară procreerii, *codul genetic* [18]. Ori de câte ori un organism se reproduce, fiecare urmaș primește o „copie” a moleculelor de ADN din molecula „mamă”.

Structural, moleculele de ADN sunt polimeri gigantici, compuse din unități numite *nucleotide*; fiecare astfel unitate conține un zahăr, un fosfat și o bază.

Zahărul din ADN este dezoxiriboza (a se vedea Fig. 2.9 dreapta), iar bazele sunt cele 4 enumerate mai sus și reprezentate în Figura 2.10, cuplate în perechi (A cu T și C cu G) prin intermediul legăturilor de hidrogen.

Având în vedere indexarea pozițiilor atomilor de carbon în dezoxiriboză (Figura 2.9-dreapta) se va spune că un lanț ADN începe în poziția 3' și sfârșește în poziția 5'.

Deoarece în lungul unui lanț grupa hidroxil (OH) din poziția carbon 3' se atașează grupei fosfat din poziția carbon 5' a următoarei baze, aceste poziții "5' către 3'" și "3' către 5'" sunt cele care indică și polarizarea lanțului.

Acest lucru este important, în polimerizare de exemplu, când polimerizarea *enzimelor* (catalizatori organici) se face exclusiv de la 5' la 3' în lungul lanțului ADN.

Bacteriile, cele mai mici celule vii, de exemplu, au un singur lanț principal de ADN care se auto-copiază când celulele se replichează. Într-o celulă pot exista și mici molecule circulare de ADN numite *plasmide*; acestea înoată în *citoplasmă* (fluidul interior al celulelor) și pot fi schimbate între celule. În *eukariote* (următoarea generație de celule vii, după bacterii) se găsesc diverse părți de molecule ADN în nucleul central, care se separă când celula se divide printr-un proces numit *mitoza*.

Prin copiere se poate crea o singură copie a *genomului* (întreaga secvență de ADN) și atunci organismul este *haploid*, sau două copii – organism *diploid*, respectiv mai multe copii – organism *poliploid*.

În pregătirea reproducerii sexuale (reproducerea de la doi părinți) celulele haploide sunt produse din precursorul diploid printr-un proces numit *meioza*.

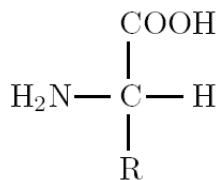
Eventual, unele celule haploide se pot uni pentru a forma o nouă celulă diploidă (*singamie*) care păstrează jumătate din genomul fiecărui diploid ancestor. Când în urma reproducerii apar versiuni diferite ale aceleiași *gene* (secvențe tipice de ADN), efectul acestora se va media, sau o singură versiune va fi cea dominantă.

O altă funcție fundamentală a moleculelor de ADN este aceea de codare a formării *proteinelor*. Proteinele sunt elemente deosebit de importante ale sistemelor biologice având rol de structură și de control.

Funcția de control a proteinelor este îndeplinită de enzime și *hormoni proteinați* (mesageri biochimici cu rol în reglarea metabolismului organelor și a corpului). Structural, proteinele asigură *conexiunea filogenetică* (înrudirea, ierarhia evolutivă) între toate corpurile vii.

Toate corpurile vii, chiar și *virușii* (particule purtătoare de secvențe genetice ce pot infecta și afecta structura ADN a altui organism), folosesc combinații dintre aceleași 20 unități de bază ale proteinelor, numite *aminoacizi*.

Un aminoacid generic,



prezintă o grupă amino la un capăt (NH₂) și o grupă carboxil (COOH) la celălalt capăt, în jurul unui atom central de carbon (numit *carbon alfa*, C_α).

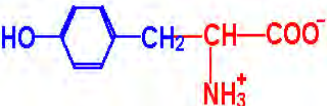
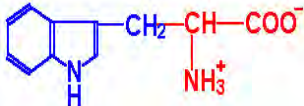
Componenta R se referă la o grupă variabilă de radicali (grupele -R) și care prin particularizare generează întreaga clasă de aminoacizi cu diversele lor proprietăți, Tabelul 2.III.

Tabelul 2.III.

Aminoacizii și proprietățile lor [19].

Amino-Acid	Simbol	Structura	Polaritate	Greutate	Clasa
Aminoacizi cu grupările R Alifatică și IminoAcizi					
Glicina	Gly - G		Non-polar	75	II
Alanina	Ala - A		Non-polar	89	II
Prolina	Pro - P		Non-Polar	115	II
Valina	Val - V		Non-Polar	117	I
Leucina	Leu - L		Non-polar	131	I
Izoleucina	Ile - I		Non-polar	131	I
Aminoacizi nearomatici cu grupările R Hidroxil					
Serina	Ser - S		Polar	105	II
Treonina	Thr - T		Polar	119	II

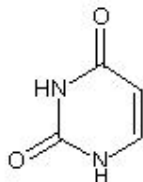
<i>Aminoacizi cu grupările R conținând Sulf</i>						
Cisteina	Cys - C		Polar	121	I	
Metionina	Met- M		Polar	149	I	
<i>Aminoacizi Acidici și Amidele lor</i>						
Acid Aspartic	Asp - D		Negativ	133	II	
Asparagina	Asn - N		Polar	132	II	
Acid Glutamic	Glu - E		Negativ	147	I	
Glutamina	Gln - Q		Polar	146	I	
<i>Aminoacizi Bazici</i>						
Arginina	Arg - R		Pozitiv	174	I	
Lisina	Lys - K		Pozitiv	146	II	
<i>Aminoacizi cu Inele Aromatice</i>						
Histidina	His - H		Inel Aromatic	155	II	
Fenilalanina	Phe - F		Inel aromatic	165	II	

Tirosina	Tyr - Y		Inel Aromatic	181	I
Triptofan	Trp- W		Inel Aromatic	204	I

Moleculele de ADN nu codează în nici o proteină în mod direct. În schimb, generează o structură similară numită ARN (*acid ribonucleic*) sau mARN (mesager ARN), prin intermediul unei enzime (polimearaza ARN).

Acest proces (ADN → mARN), corespunde *transcripției* mesajului genetic, care este transmis citoplasmei pentru *translația* lui în *ribosomul* celulei (un complex multiproteic). O moleculă de ARN este asemănătoare cu una ADN, dar cu riboză în locul dezoxiribozei (Figura 2.9) pentru gruparea zaharoasă, iar Timina (T) este înlocuită cu o nouă bază, Uracilul (U).

Uracilul,



ca și Timina poate forma o pereche de baze cu Adenina prin intermediul legăturilor de hidrogen (Figura 2.10), dar îi lipsește grupa metil.

Motivul acestei diferențe între Timina și Uracil constă în faptul că Timina se formează din Uracil prin metilație, proces energetic relativ scump pentru o celulă. Așadar Uracilul este preferat de o celulă pentru replicație.

În schimb, în ceea ce privește încodarea genetică Uracilul este înlocuit de Timină, pentru ca altfel s-ar produce mutații incorecte în codul genetic datorită similitudinii prin care Uracilul poate înlocui Citosina.

Prin urmare, Uracilul este „ieftin” pentru replicație (în RNA) dar nu este preferat în încodarea genetică, deoarece ARN-ul nu durează în mod necesar un timp îndelungat.

Revenind la aminoacizi și proprietățile lor, ariile lor polare determină atât cuplarea lor în lanțuri de aminoacizi (*polipeptide*) cât și deformarea acestor lanțuri până la o formă tridimensională compactă, ce asigură funcția specifică a proteinei formate.

Prin urmare, primul pas în formarea proteinelor din aminoacizi constă în *legatura peptidă*.

Aceasta este un alt tip de legătură covalentă și apare prin eliminarea apei între doi aminoacizi (reacția e din nou promovată de diferența de polaritate între

grupa carboxil a unui aminoacid și grupa amino a celuilalt), numită și *reacție de condensare*, Figura 2.11.

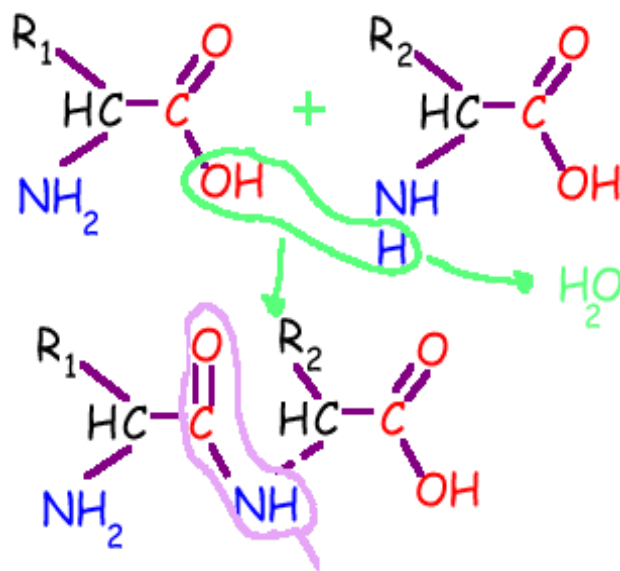


Figura 2.11.

Formarea unei legături peptidice între doi amino acizi [20].

Prin intermediul unor astfel de legături peptidice aminoacizii sunt legați între ei formând *lanțuri de polipeptide*, ceea ce formează *structura primară* de organizare a proteinelor.

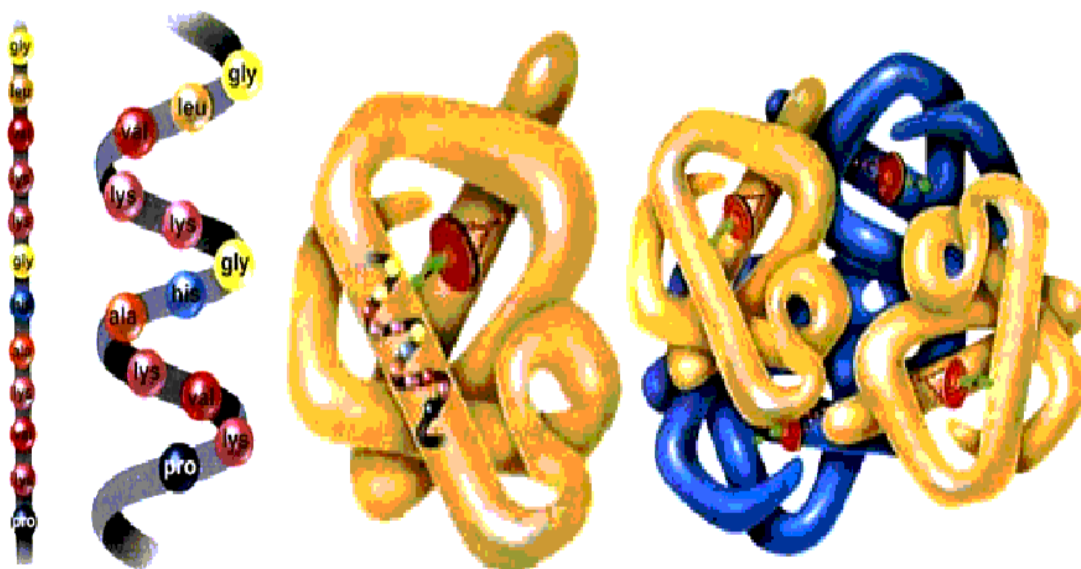


Figura 2.12.

Nivelele de structură ale unei proteine, de la stânga la dreapta: primară, secundară, terțiară, și cuaternară [21].

Aceste lanțuri tind să se deformeze în sensul atragerii regiunilor polare (legătura de H între grupele R) din aminoacizii structurilor primare, căpătând o formă spiralată-*structura secundară* a proteinelor [21].

Structura secundară se împachetează în continuare datorită legăturilor (sau repulsiilor) ce apar între grupele R, formând *structura terțiară* a proteinelor.

La rândul lor, structurile terțiare se pot asocia între ele, de fapt mai multe lanțuri de polipeptide, formând așa numita *structură cuaternară* a proteinelor, Figura 2.12.

Multe proteine, *hemoglobina* de exemplu, sunt formate din unul sau mai multe lanțuri de polipeptide, prezentând o structură quaternară.

Proteinele structurale, *colagenul*, de exemplu, cu o varietate de funcții în organismele vii: în tendoane, păr sau coarne, – se prezintă ca o repetiție regulată a structurii primare.

Tabelul 2.IV.

Codul genetic standard: proiectarea combinațiilor de câte 3 baze ARN (din cele 4 posibile) în cei 20 amino acizi (vezi Tabelul 2.III) [22].

Prima Poziție (sfârșitul 5')	A Doua Poziție				A Treia Poziție (începutul 3')
	U	C	A	G	
U	UUU:Phe	UCU:Ser	UAU:Tyr	UGU:Cys	U
	UUC:Phe	UCC:Ser	UAC:Tyr	UGC:Cys	C
	UUA:Leu	UCA:Ser	UAA:Stop	UGA:Stop	A
	UUG:Leu	UCG:Ser	UAG:Stop	UGG:Trp	G
C	CUU:Leu	CCU:Pro	CAU:His	CGU:Arg	U
	CUC:Leu	CCC:Pro	CAC:His	CGC:Arg	C
	CUA:Leu	CCA:Pro	CAA:Gln	CGA:Arg	A
	CUG:Leu	CCG:Pro	CAG:Gln	CGG:Arg	G
A	AUU:Ile	ACU:Thr	AAU:Asn	AGU:Ser	U
	AUC:Ile	ACC:Thr	AAC:Asn	AGC:Ser	C
	AUA:Ile	ACA:Thr	AAA:Lys	AGA:Arg	A
	AUG:Met	ACG:Thr	AAG:Lys	AGG:Arg	G
G	GUU:Val	GCU:Ala	GAU:Asp	GGU:Gly	U
	GUC:Val	GCC:Ala	GAC:Asp	GGC:Gly	C
	GUA:Val	GCA:Ala	GAA:Glu	GGA:Gly	A
	GUG:Val	GCG:Ala	GAG:Glu	GGG:Gly	G

Care este însă legătura intimă între proteine și ADN sau ARN? Răspunsul consta în structura primară a proteinelor, care ca și secvență de aminoacizi este direct corelată cu secvența informațiilor în ARN, care sunt în schimb o copie a informațiilor din moleculele de ADN.

Modificări în structura primară a proteinelor afectează structura lor tridimensională și funcția lor. Modul în care o secvență ARN este asociată cu un anumit amino acid, altfel spus, modul prin care fiecare secvență de 3 baze ARN *selectează* un anumit amino acid din mediul înconjurător, este fundamental pentru formarea proteinelor în structura primară, cu toate consecințele structurale și funcționale pe care le poartă.

Aceste reguli compun așa numitul *cod genetic standard*, Tabelul 2.IV, și sugerează că viața pe Pământ este descendenta unei singure originale structuri vii.

Modificările care au loc la nivelul ADN-ului unei celule, sunt transmise (prin intermediul ARN-ului) la nivelul structurii primare în proteine, iar de aici la nivelul structurilor secundare și terțiare, afectând în final funcția și controlul acestor proteine în organism.

O *mutație* înseamnă orice schimbare în secvența bazelor ADN. Cele mai multe mutații sunt dăunătoare, puține sunt neutre, -și foarte puține sunt benefice și contribuie la reproducerea cu succes a organismelor.

În orice caz, mutațiile sunt scânteia care generează variația speciilor și în final evoluția și selecția naturală [23-26].

2.3. Legătura Metalică și Interacțiile Metal-Ligand



O alta legătură fundamentală a structurii materiei o constituie *legătura metalică*. Aceasta este specifică stării corpurilor solide și apare prin alăturarea atomilor în structuri compacte (clusteri sau cristale).

Legătura metalică se deosebește de legăturile dintre atomii din molecule, în cazul legăturii metalice fiind necesar un mare număr de atomi, în timp ce pentru formarea unei molecule – și doi atomi sunt suficienți.

Ce fel de legătură este, totuși, legătura metalică, și în ce raport se află cu legătura ionică și covalentă?

Se poate spune că *legătura metalică* este o *legătură covalentă nesaturată*, în sensul în care electronii de valență sunt foarte slab legați de atomii din legătura metalică.

În alte cuvinte, *unda asociată* [27] acestor electroni este foarte difuzată (răspândită) în spațiul legăturii, nefiind special concentrată între atomii legați, precum în legătura covalentă, Figura 2.8-stânga.

Consecința acestei dispersii ondulatorii care rezida în conductibilitatea electronică mărită pe care legătura metalică o prezintă.

Acest lucru poate fi imediat înțeles în virtutea *Principiului de Incertitudine (Principiul lui Heisenberg)*, care spune că dacă Δx este incertitudinea în localizarea spațială a unei particule (deci și electronul), aceasta

este invers proporțională cu incertitudinea în determinarea impulsului (sau vitezei) particulei, ΔP .

Prin urmare fiind unda asociată electronilor de valență din legătura metalică distribuită într-un spațiu larg, Δx este la rândul său larg, și rezultă în baza principiului de incertitudine o scădere în ΔP , adică în energia de mișcare a electronilor de valență, energia cinetică.

Micșorarea energiei cinetice a electronilor din legătura metalică, reduce așadar posibilitatea mișcărilor dezordonate ale electronilor permițând ordonarea acestora, facilitând transportul de sarcini electrice și de căldură.

Aceste caracteristici de conductibilitate electrică și termică fac ca legătura metalică cristalină să fie diferită de legătura ionică în cristale (de exemplu, ca în structura NaCl, a se vedea Figura 2.7).

Pe măsură ce numărul electronilor de valență dintr-un element sau într-o legătură metalică crește, cu atât crește legătura acestora cu nucleul sau sistemul de nuclee la care le aparțin, implicând o mai precisă localizare a lor și deci mărind caracterul covalent al legăturilor posibile sau formate.

Astfel de exemple sunt metalele tranzitionale, Fe($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$), Co ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$), Ni($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$),..., ce prezintă și un caracter parțial covalent în legăturile lor, pe lângă cel metalic.

Trecerea de la legătura covalentă în cea metalică se înregistrează în cel mai evident mod în grupa IVA: C are o tendință aproape completă de a forma legături covalente (a se vedea lanțul peptidic, de exemplu), în schimb la Si și Ge domină caracterul metalic al legăturilor pe care le formează; Sn se prezintă în două forme cristaline- una dominant covalentă, celaltă dominant metalică-, iar Pb formează legături aproape complet metalice.

Dar cum se formează o structură metalică?

Fie, ca exemplu, atomul de potasiu. Fiecare atom de potasiu are câte un electron necuplat în orbitalul 4s pe stratul de valență.

Când doi atomi de potasiu se unesc într-o legătură atunci cei doi electroni necuplați în atomii de potasiu izolați formează o legătură cu doi electroni având direcții (momente) de spin opuse, în virtutea Principiului lui Pauli.

Dar tot în virtutea acestui principiu este interzisă eventualitatea ca prin aducerea unui al treilea atom de potasiu în legătura primilor doi, acesta din urmă poate contribui cu electronul sau de valență în orbitalul de legătură al primilor doi, $4s^2$, pentru că acesta este deja complet.

Al treilea electron, provenit de la al treilea atom de potasiu va ocupa (și va forma totodată) sub-nivelul 4p, foarte apropiat energetic de starea 4s, astfel neîntrându-se în conflict cu Principiul de Excluziune.

Extinzând acest scenariu la atomi de potasiu aduși succesiv în legătura precedentă se formează cristalul de potasiu, cu o structură cubică centrată, în care fiecare atom de potasiu este înconjurat de alți 8 (!) atomi de potasiu, structura prezentându-se ca o rețea cu atomii de potasiu deveniți ioni pozitivi

de potasiu „scufundată într-o mare” de electroni quasi-legați, electronii din legătura metalică formată.

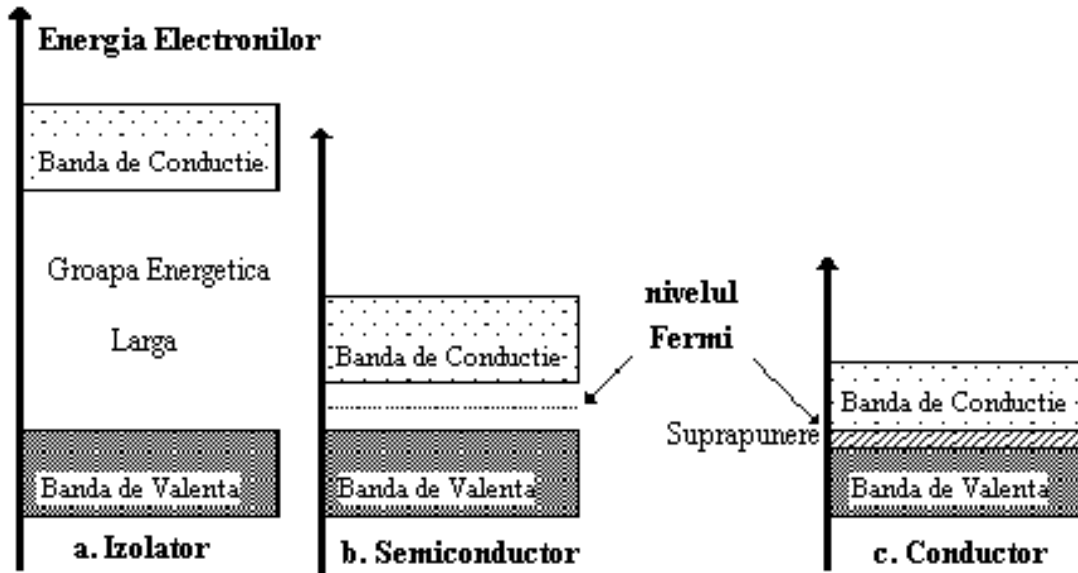


Figura 2.13.

Schematizarea benzilor energetice în solide și clasificarea lor în funcție de lărgimea energetică între aceste benzi [28].

Datorită alăturărilor atomice din legătura metalică, nivelele energetice ale atomilor constituienți se unifică generând *benzi energetice* (multe nivele energetice foarte apropiate ca energie, chiar suprapuse, practic unite) în solidul format.

Două sunt benzile energetice fundamentale, formate în corpurile solide: așa numita *bandă de valență* (banda electronilor quasi-legați de atomii de la care provin) și *banda de conducție* (banda electronilor liberi).

Diferența energetică între aceste benzi energetice în solid determină tipul de solid format.

Astfel solidul va fi de tip *izolator* dacă benzile sunt larg separate energetic, *semiconductor* când benzile sunt separate, dar suficient de apropiate pentru a permite saltul electronilor din banda de valență în cea de conducție la excitări termice peste 0K, – și *conductor* cazul în care banda de valență și cea de conducție prezintă o regiune de suprapunere, Figura 2.13.

O caracteristică deosebit de importantă în analiza proprietăților chimice și fizice ale corpurilor solide o constituie așa numitul *nivel Fermi*.

Nivelul Fermi corespunde energiei, dincolo de care electronii din banda de valență nu pot trece, la 0K. Peste limita temperaturii de zero absolut o anumită fracțiune din electronii bandei de valență poate trece (fiind excitați termic) în cea de conducție, populând-o după o lege probabilistică, așa numita *funcție Fermi* sau *statistica Fermi-Dirac*, Figura 2.14.

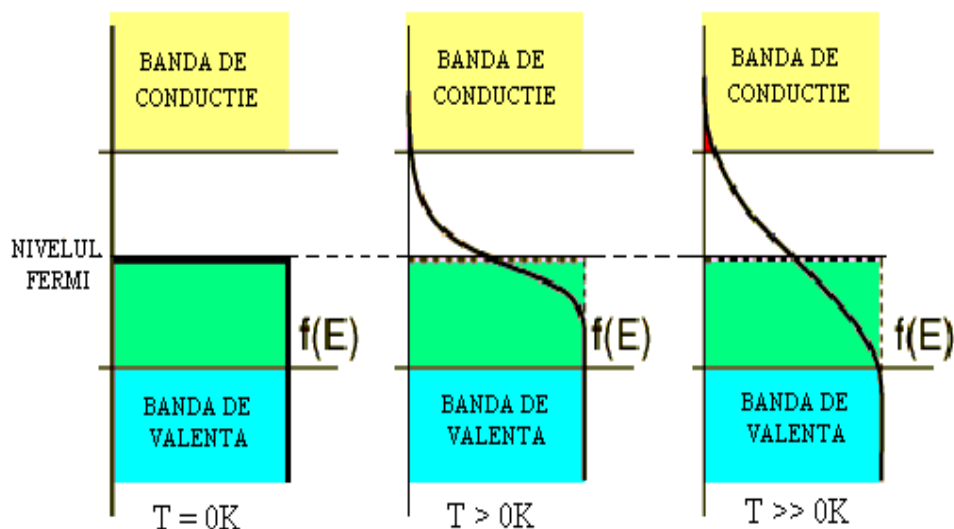


Figura 2.14.

Funcția Fermi, $f(E)$ -linia îngroșată, și popularea cu electroni a benzilor de valență și de conducție (regiunea de sub curbă) în cazurile temperaturii $0K$, peste $0K$ și mult peste $0K$, de la stânga la dreapta, respectiv [28].

În realitate, benzile electronice în solid nu sunt regulate, așa cum schematizat a fost reprezentat mai sus; tocmai de aceea nivelul Fermi va fi indicatorul care separă aceste benzi, Figura 2.15-dreapta.

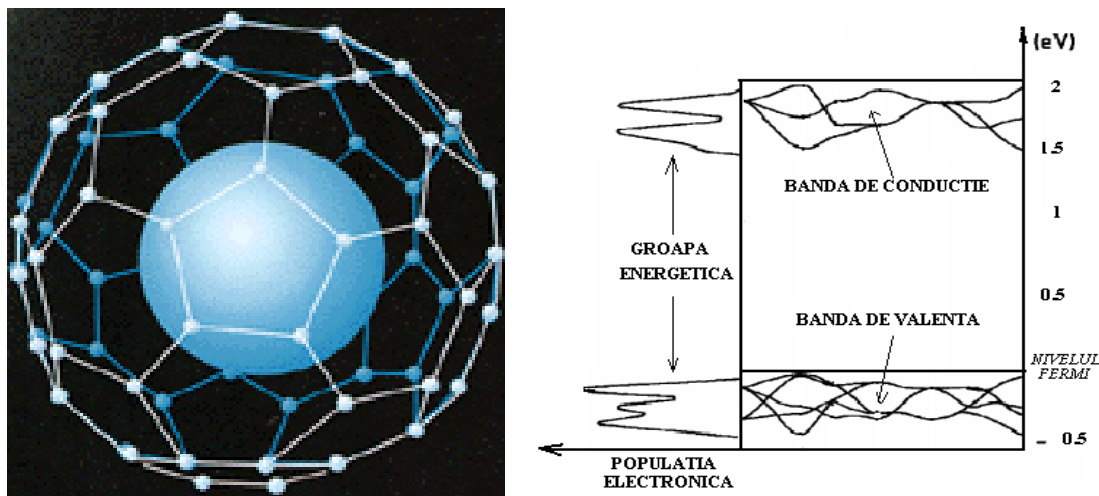


Figura 2.15.

Stânga: cușca clusterului C_{60} , „Buckminsterfullerene”, conținând un metal; dreapta: densitatea de populație electronică reală și nivelele energetice în benzile de conducție și de valență pentru clusterul C_{60} [29].

Cu exemplul din Figura 2.15 s-a introdus un compus fundamental al chimiei moderne, pentru că este bazat pe legăturile carbonului, precum lanțurile

polipeptidelor, – fullerenele. Acest lucru are un mare impact în combinarea structurilor biologice cu cele metalice, generându-se o adevărată „chimie a carbonului”. În orice caz, merită să ne oprim asupra acestui tip de compus, cluster, metalic.

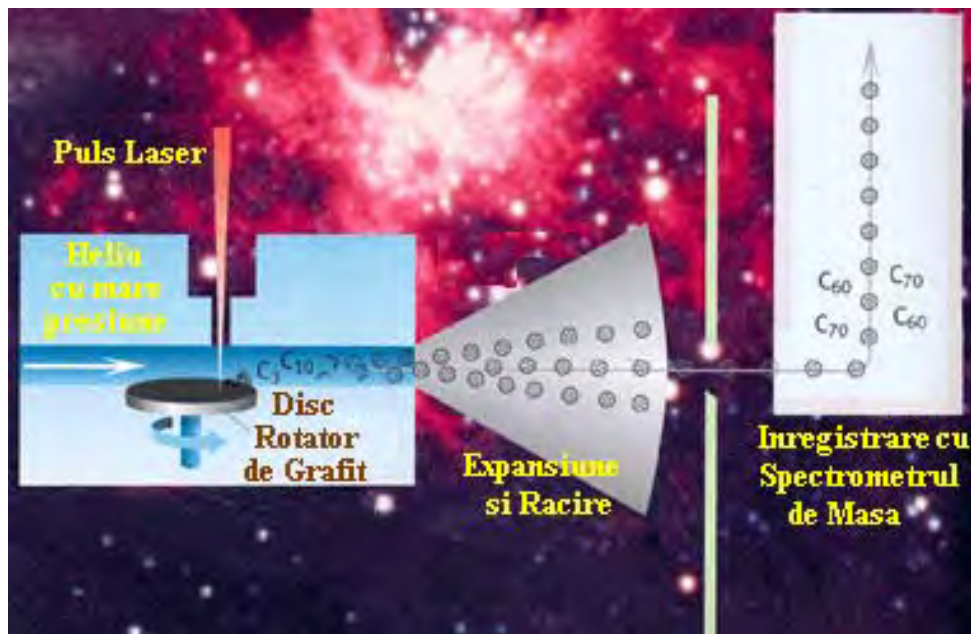


Figura 2.16.

Schițarea aparatului Dr. Richard E. Smalley prin care a format clusteri de Carbon (C_{60} și C_{70}) prin evaporarea grafitului sub impulsuri laser sub presiunea unui jet de Heliu [30].

Descoperirea fullerenele are însă o rădăcină și mai adâncă, cea astronomică.

Sir Harry W. Kroto, în anul 1985, cerceta dacă nu cumva lanțurile de carbon detectate spectrometric (prin radiațiile emise și înregistrate) provenite din stelele gigantice roșii nu pot fi obținute și în laborator, pe Pământ.

În lungul unei săptămâni de lucru intensiv, în toamna anului 1985 în Huston (SUA), Robert Curl, Harold Kroto și Richard Smalley au efectuat un experiment, Figura 2.16, prin care au anunțat un neobișnuit rezultat: *elementul Carbon poate exista și în forme sferice foarte stabile.*

Împreună cu tinerii colaboratori J. R. Heath și J. C. O'Brien, folosind grafitul, Curl, Kroto și Smalley au reușit să obțină clusteri de carbon conținând în principal 60 sau 70 atomi de carbon. Foarte interesant, aceste structuri s-au dovedit a fi stabile.

A apărut imediat întrebarea: *Poate exista atomul de carbon și în alte forme decât cele consacrate de grafit și de diamant? Evidența experimentală spune că Da. Atunci, cum sunt constituiți acești clusteri?*

Ideea structurii acestor noi compuși de carbon a venit, din nou, într-un mod neașteptat. Cei trei au fost inspirați de construcția arhitectului **Buckminster Fuller** pentru proiecția cupolei Expo67 de la Montreal, Figura 2.17-dreapta, care conținea hexagoane și un mic număr de pentagoane pentru a reprezenta spațiul curb.

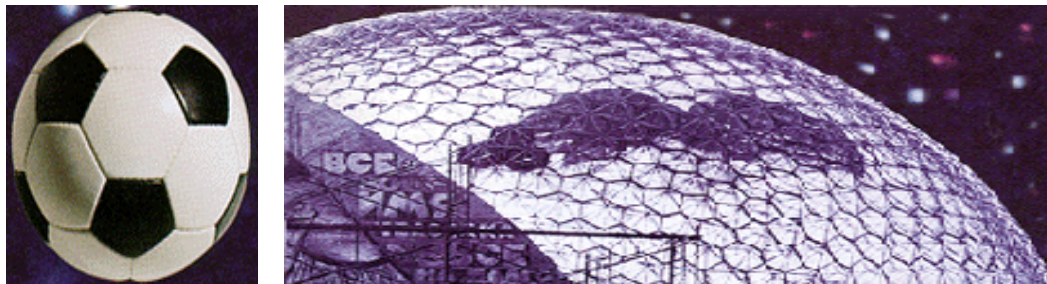


Figura 2.17.

Stânga: o minge de fotbal european; dreapta: cupola expoziției mondiale din 1967 din Montreal „Expo67” așa cum a proiectat-o arhitectul **Buckminster Fuller** [29].

Astfel a venit ideea asumării structurii clusterului C_{60} ca fiind formată din 12 pentagoane și 20 hexagoane, întocmai ca o minge de fotbal european: Figura 2.17-stânga, denumind noua structură *buckminsterfullerene*. În anul 1996, Robert F. Curl, Jr. (Rice University, Houston, USA), Sir Harry W. Kroto FRS (University of Sussex, Brighton, UK), și Richard E. Smalley (Rice University, Houston, USA), au primit Premiul Nobel în Chimie „pentru descoperirea fullerelenelor” [30].

Clusterul C_{60} are densitatea 1.72 g/cm^3 și un diametru molecular de cca. 7Å și poate cu ușurință accepta electroni și deveni ion negativ. Permite introducerea de metale sau gaze nobile în cușca formată, Figura 2.15-stânga, formând astfel noi materiale supraconductoare (banda de conducție în Figura 2.15-dreapta este suficient de populată electronic), sau folosirea acestor clusteri pentru crearea a noi compuși organici sau de materie polimerică.

Cu metalele alcaline, de exemplu potasiul, C_{60} poate forma un material cristalin supraconductor (conduce în jur de 19K) construit cu ionul triplu negativ C_{60}^{3-} și cu trei ioni pozitivi de potasiu: K_3C_{60} , Figura 2.18-sus.

Deoarece C_{60} poate accepta și apoi dona electroni într-un mod reversibil, această proprietate îl face ideal ca și catalizator în procesele chimice în care trebuie folosite metale scumpe și/sau toxice.

Prin modificarea metodei de obținere a fullerelenelor se pot obține cele mai mici tuburi din lume, nanotuburile (1nanometru: $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$, adică a suta milioana parte dintr-un metru!) în varianta circulară sau liniară, Figura 2.18-jos, cu proprietăți unice, electrice și mecanice, deosebit de utile în industria electronică (high-tech).

În ultima decadă mai mult de o mie de noi compuși pe bază de fulerene au fost sintetizate, și peste o sută de brevete au fost omologate, dar a căror producție a rămas încă suficient de scumpă pentru o largă comercializare.

Esențială în studiul legăturilor metalice sau al *interacțiilor metal-ligand* [31] (cum sunt cele ilustrate în combinația K_3C_{60} mai sus) este metoda de investigare a acestora și a proprietăților manifestate.

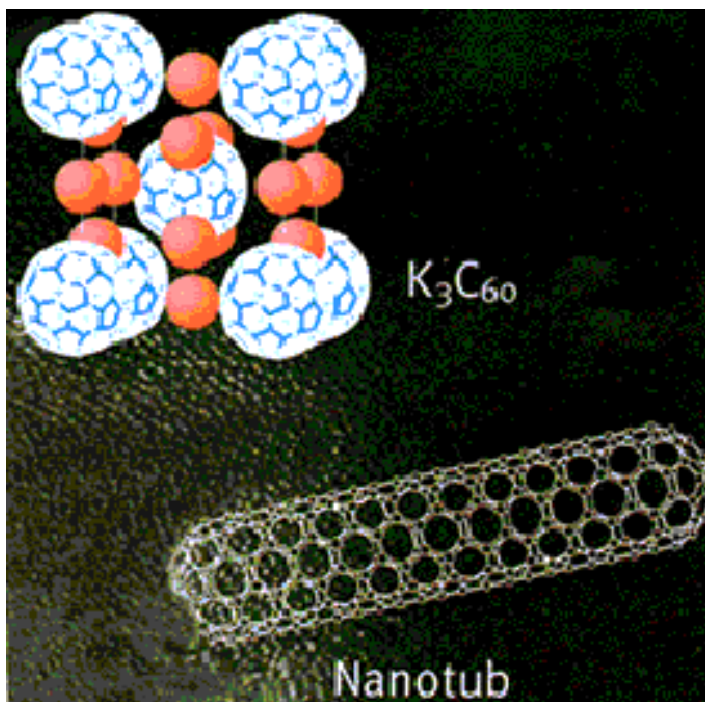


Figura 2.18.

Compuși ai fulerenei C_{60} : cristalul K_3C_{60} (sus) și o mostră dintr-un nanotub (jos) [29].

În mod special, structura și legăturile materiei, sunt investigate folosind radiațiile materiei, și cel mai des *Radiațiile X*.

Acestea au o lungime de undă (intervalul spațial între două locații cu aceeași intensitate, amplitudine, ale undelor asociate) foarte mică, de ordinul Ångströmilor ($1\text{Å}=10^{-10}$ m, de o mie de milioane de ori mai mic decât 1 metru!)- de același ordin de mărime cu distanța legăturilor chimice.

Datorită acestei caracteristici fundamentale, radiațiile X sunt foarte penetrabile și reprezintă un instrument unic pentru a investiga detaliile moleculare la nivel atomic. Radiațiile X sunt la rândul lor emise prin dezexcitări adecvate (între nivelele electronice adânci în atom, aproape de nucleu, liniile K, vezi Figura 2.6) ale unor materiale specifice (Cu, Ag,...) când acestora li se transmite energia necesară excitărilor preliminare (prin bombardarea materialului – montat ca anod – cu electroni emiși prin incandescența catodului și apoi accelerați printr-o diferență de potențial adecvată între catod și anod).

Odată cu advenul erei sincrotronice (cu apariția unor instalații uriașe, circulare sau liniare, în interiorul cărora sunt accelerați electronii, care ca orice sarcini electrice accelerate emit radiații electromagnetice, iar funcție de accelerarea lor se pot obține și radiații X – unde electromagnetice cu lungimi de undă foarte mici) s-au diversificat radical și aplicațiile și posibilitățile de investigare a structurii materiei folosind aceste radiații X, cu o mare energie și intensitate.

Prin urmare, s-au mărit numărul experimentelor ce se pot realiza *in situ* (în poziția originală) și în experimentele de interfață electrochimică, incluzând metoda EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure: determinarea structurii prin absorbția razelor X extinse, adică adânci), metoda XSW (X-ray Standing Waves: razele X staționare, adică rezonante) și difracția pe suprafețe [32].

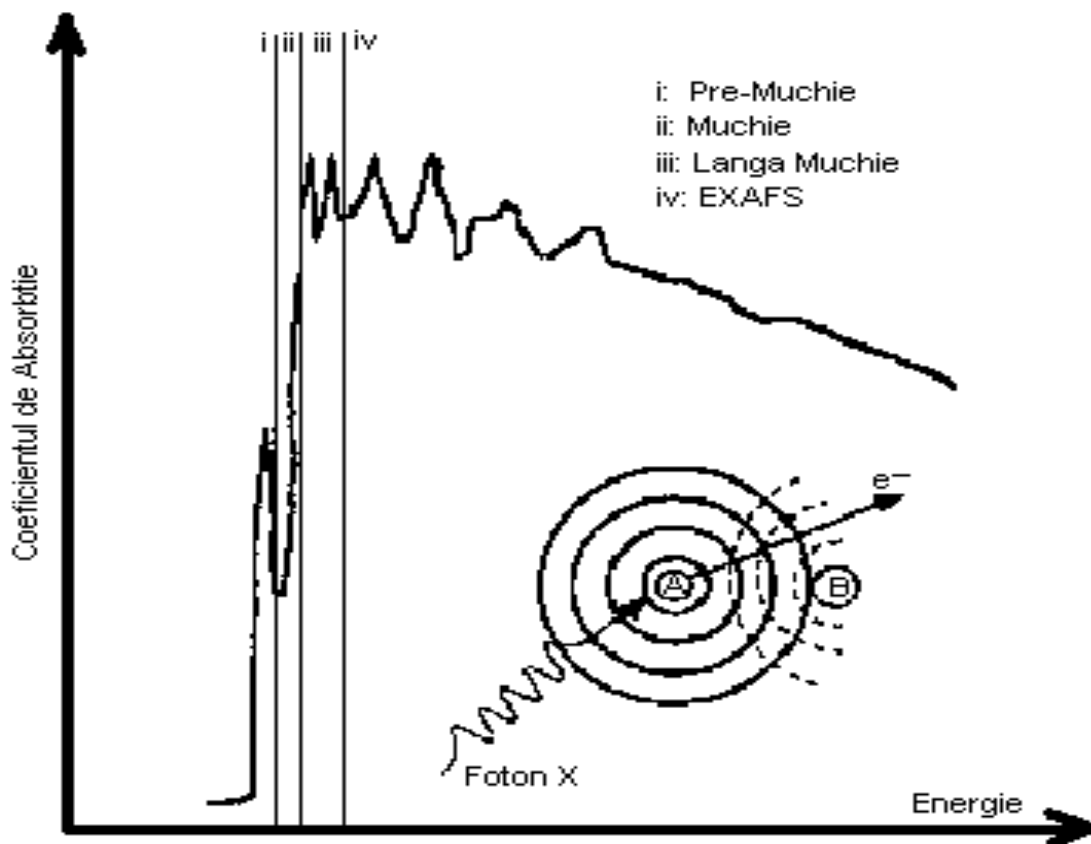


Figura 2.19.

Reprezentarea diferitelor regiuni în spectrul de absorbție al razelor X. Este redată de asemenea și schema formării EXAFS prin interferența undei asociate fotoelectronului emis de atomul A sub influența fotonului X (cercurile concentrice în linie continuă) cu unda împrăștiată înapoi provenită de la atomii învecinați (atomul B de exemplu) ciocniți de fotoelectron. Pe abscisă este reprezentată energia fotonilor X incidenti, în eV [32].

În mod particular, EXAFS se referă la modulația (forma) razelor X absorbite dincolo de o *muchie de absorbție* (o linie K de exemplu), se manifestă prin magnitudini cu aproximativ 15% mai mici decât cele din vecinătatea saltului de muchie (absorbția exactă a liniei K, de exemplu), și într-un interval energetic ce acoperă cca. 1000 eV [33] de după muchie (întreg spectrul de absorbție se întinde între 200 și 3500 eV), Figura 2.19.

Din punct de vedere experimental, EXAFS presupune măsurarea *coeficientului de absorbție* (al materialului investigat) sau a unui parametru corelat cu acesta, în funcție de energia fotonului X incident.

Coeficientul de absorbție este o măsură a probabilității ca fotonul X incident să fie absorbit de atom și, prin urmare, depinde de starea inițială și finală a electronului ciocnit.

Starea inițială a electronului este foarte bine determinată de nivelul energetic al acestuia în atom. Starea finală este reprezentată de electronul ionizat (expulzat, denumit fotoelectron) ce poate fi reprezentat ca o undă emergentă (care pleacă) din centrul atomului absorbant (atomul A din Figura 2.19).

În apropierea acestui atom ionizat fotoelectronul eliberat poate fi împrăștiat înapoi de alți atomi învecinați (aflați precum atomul B în Figura 2.19, dar nu la mai mult de 5 Å de atomul ionizat, EXAFS fiind sensibil doar pentru distanțe foarte mici).

Prin suma undelor asociate fotoelectronului eliberat (de atomul A în Figura 2.19) cu cea a fotoelectronului împrăștiat înapoi (de atomul B în Figura 2.19) iau naștere oscilațiile, interferența EXAFS.

Frecvența acestor oscilații va depinde de distanța dintre atomul absorbant de fotoni X și vecinii săi cei mai apropiați, *vecinii de primul ordin*, dând astfel o primă informație de structură!, în timp ce amplitudinea oscilațiilor va da informații despre *numărul și tipul acestor vecini*, o altă informație de structură!!.

Foarte important, acest tip de analiză în raze X, EXAFS, se poate aplica la orice formă de materie, dând informații asupra distanțelor, numărului și tipului de atomi constituenți.

Descrierea anterioară a efectului EXAFS implică aproximația împrăștierii uni-electronice (când în urma iradierii cu raze X rezultă un singur fotoelectron), și pentru când acest fotoelectron are o energie suficient de mare ca să poată fi reprezentat analitic prin unde plane (cu aceeași formă oscilantă, și amplitudine, de la $-\infty$ la $+\infty$).

Din acest motiv analiza EXAFS este considerată pentru energii mai mari de 50eV peste muchia de absorbție în spectrul de absorbție, Figura 2.19. Și celelalte regiuni de absorbție în raze X din Figura 2.19 dau informații foarte importante despre structură.

De exemplu, în *regiunea pre-muchie* se înregistrează maxime de absorbție (numite și peak-uri, sau vârfuri locale de absorbție) ce corespund excitărilor în stări legate (stări orbitale permise în atomii și între atomii materialului iradiat)

cea ce dă informații asupra locației orbitalilor, simetriei structurii și configurației electronice.

În regiunea muchiei se obțin informații asupra sarcinii efective a atomului absorbant. Poziția și sarcina atomului pot fi corelate pentru a determina starea de oxidare a absorbantului.

În fine, în regiunea lângă muchie (mai denumită și XANES: X-Ray Absorption Near-Edge Structure, determinarea structurii prin absorbție de raze X lângă muchia de absorbție) unda asociată fotoelectronului are un impuls foarte slab, ceea ce invalidează ciocnirea uni-electronică, și aproximația în unde plane. Prin urmare, în această regiune, trebuie considerată aproximația în unde sferice (unde care se diminuează pe măsura propagării, până la zero – la infinit), precum și împrăștierea multiplă.

Aceasta înseamnă că electronul este foarte difuzat în mediul înconjurător atomului care l-a emis, cu consecința înregistrării în spectrul de absorbție a unei informații structurale foarte bogate despre materialul respectiv.

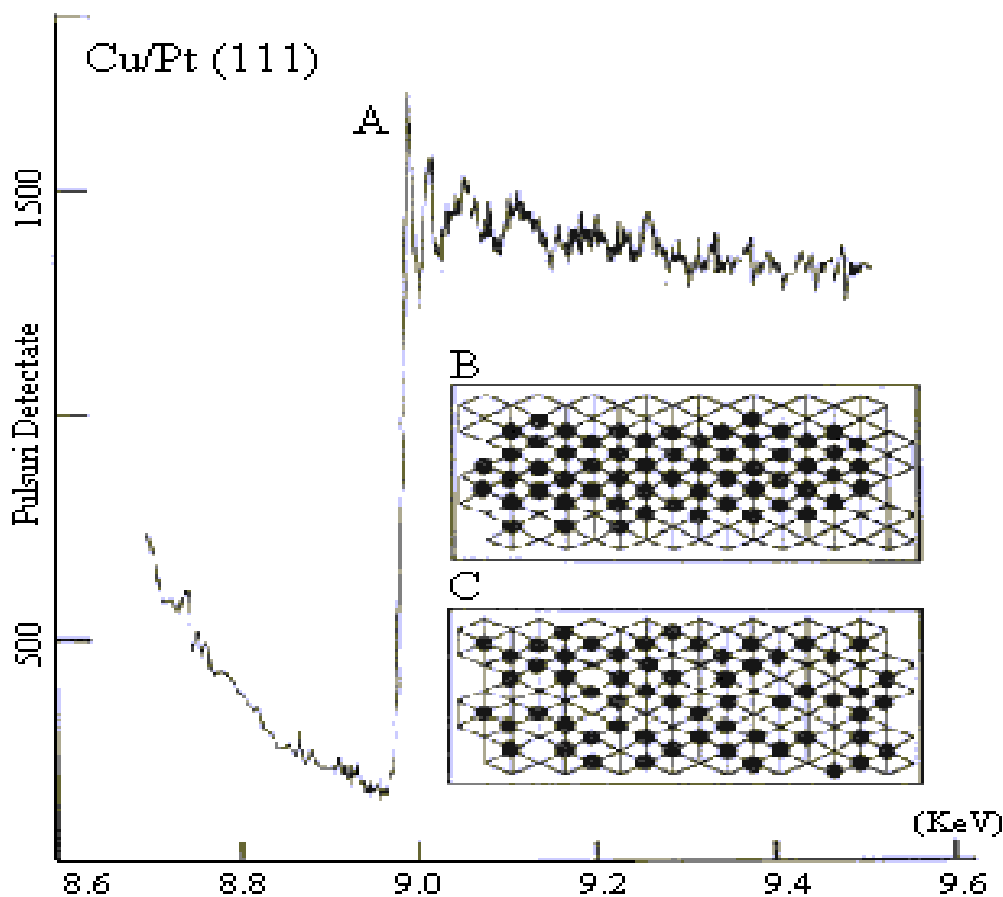


Figura 2.20.

Spectrul de fluorescență detectat la absorbția in situ a razelor X de către atomii de Cu depuși pe fața (111) a electrodului de Pt, și modelele structurale investigate (B și C) [32].

Ca exemplu din electrochimia suprafețelor, sunt studiile de depunere a unui strat metalic pe un electrod dintr-un material diferit, sub o diferență de potențial (tipic de sute de milivolți).

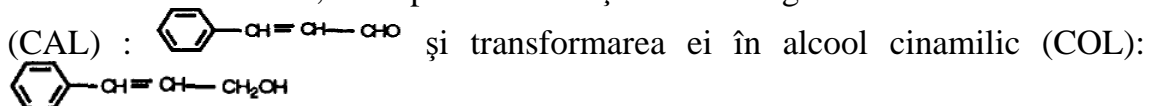
Aceste tehnici permit controlul depunerilor pe suprafețe, de la fracțiuni de strat până la stratul întreg, fiind denumite UPD – Under Potential Deposition – depunerea sub potențial, pe când pentru mai multe straturi depuse suprapus sunt necesare diferențe de potențiale superioare – Bulk Deposition (depunerea de structură, în sensul mai multor straturi).

Exemple de astfel de sisteme studiate sunt Cu/Au(111), Ag/Au(111), Pb/Ag(111), Cu/Pt(111)/I, pentru ultimul sistem fiind redat în Figura 2.20 spectrul de fluorescență detectat *in situ* prin absorbția de raze X de o jumătate de strat ce cupru pe fața (111), față ce unește 3 colțuri diagonale opuse într-un cub, din monocristalul Pt, folosit ca electrod, în vapori de iod [32].

În regiunea EXAFS din spectru, de după regiunea A din Figura 2.20, se disting clar cinci oscilații definite. Din analiza datelor (transformarea Fourier a frecvențelor EXAFS) s-a determinat distanța Cu – Cu ca fiind 2.85Å, foarte apropiată de distanța Pt – Pt în planul (111), ceea ce sugerează cum Cu a ocupat golurile cu simetrie trigonală (în multiplu de 120° la rotație) pe suprafața de Pt. În plus, s-a determinat cum numărul mediu de vecini cei mai apropiați de Cu este șase.

Aceste informații sugerează ca semistratul de Cu ce acoperă suprafața de Pt (111) este reprezentat mai degrabă de un cluster ordonat de atomi de Cu (reprezentarea B din Figura 2.20) decât de o depunere aleatoare (*random deposition*) cu atomii de Cu ocupând poziții larg separate pe suprafața de Pt (reprezentarea „C” din Figura 2.20).

Un alt exemplu de utilizarea informațiilor spectrelor de raze X, de data aceasata din cataliză, îl reprezintă reacția de hidrogenare a cinamaldehydei



Pentru alegerea condițiilor în care un catalizator, de exemplu Ru/ZrO₂, poate eficientiza reacția CAL → COL, s-a înregistrat spectrul radiațiilor X difractate (împrăștiate) de acest catalizator în starea amorfă (solidă dar neperiodică, ordonată doar la distanțe mici) și în starea cristalină (solidă și periodică, ordonată la distanță), reduse (depunerea de Ru pe suprafața de ZrO₂) la diferite temperaturi, Figura 2.21-stânga [34].

Se observă cum doar în cazul Ru/ZrO₂ cristal, redus la 973K, apare în spectre contribuția atomilor de Ru dispuși (crescuți pe substratul de ZrO₂) în planul (111).

Acest sistem este tipic pentru interacțiile metal-ligand. Interacția dintre Ru și ZrO₂ poate modifica creșterea epitaxială a particulelor metalice, de la creșterea cu margini rotunde – la creșterea în plane, ceea ce permite selectarea

planelor cu indice scăzut, cum este cel (111), ca fiind cele specifice eficientizării producerii COL, Figura 2.21-dreapta [34].

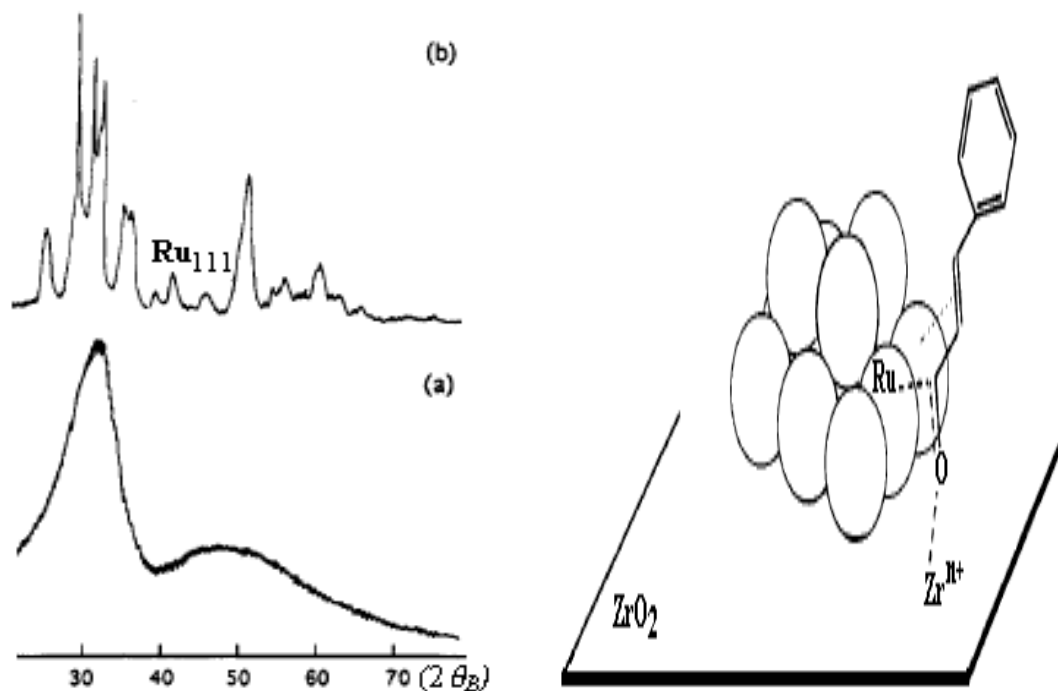


Figura 2.21.

Stânga: spectrul difracției (împrăștiilor) la unghiul $2\theta_B$, θ_B -unghiul Bragg, a razelor X de către catalizatorii (a)-Ru623/ZrO₂ (amorf) și (b)-Ru973/ZrO₂(cristal); dreapta: hidrogenarea cinamalhidei, prin „atașarea” grupei carbonil la locațiile Zrⁿ⁺ din substratul catalitic [34].

Trecând la registrul biomoleculilor, interacțiile metal-ligand se transpun în proprietățile pe care aceste biomolecule le capătă în prezența complexilor metalici.

Lanțul peptidic, poate constitui un ligand pentru grupările funcționale metalice, transportându-le prin membranele celulare, sau spre secvențe de ADN/ARN creând noi funcționalități în structurile proteinelor pe care le generează.

Astfel, inserțiile metalice în biopolimeri acționează ca adevărați agenți anticancer sau pentru stimularea *recunoașterii* (cuplării) moleculare la nivel biologic. Semnificativ, liganzii peptidici permit formarea metalopeptidelor prin inserția regulată de complecși metalici, Figura 2.22, dezvoltând ulterior un rol important în formarea de proteine antitumorale și în recunoașterea (combinarea) selectivă a secvențelor de ADN și ARN.

În plus prezența centrilor metalici în biopolimeri adaugă acestora capacitatea de a participa la reacții de oxido-reducere (redox), proprietate care

lipsește acestor structuri în absența inserțiilor metalice, din nou cu consecința selectării și orientării spre combinații genetice antitumorale.

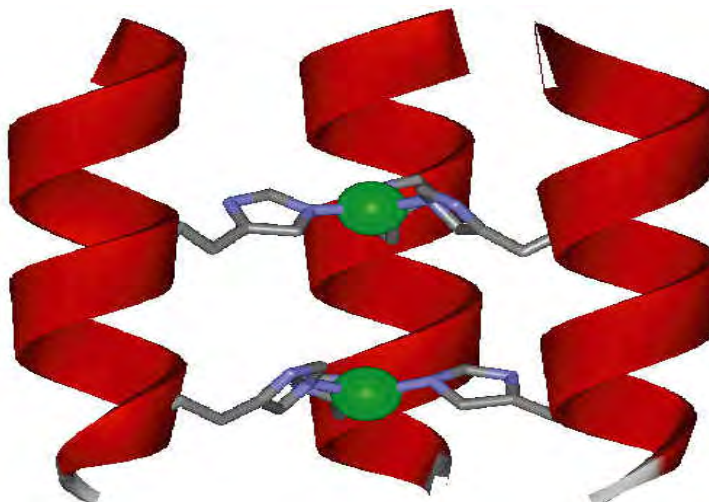


Figura 2.22.

Prototipul inserției metalice (reprezentările sferice) în lațurile de polipeptide, formând metalopeptidele, în stucturile proteinelor [14].

În final trebuie discutat aspectul determinării structurilor proteinelor. Corpul uman, de exemplu, conține diferite proteine (de ordinul miilor) îndeplinind diferite roluri și funcțiuni metabolice, vitale vieții.

Dar tocmai funcția și rolul acestor proteine sunt determinate de structura acestora, de compoziția moleculară și forma spațială 3D pe care o prezintă. Prin urmare, determinarea structurii proteinelor este o întreprindere fundamentală pentru înțelegerea metabolismului corpurilor vii, și pentru a proiecta (sintetiza) noi proteine cu rol reglator sau corector în ciclul metabolic.

Singura metodă completă care poate să indice întreaga structură moleculară a unei proteine este cea cristalografică, folosind datele furnizate de difracția cu raze X.

Oricum, pentru a investiga o structură proteică cu metoda raxelor X, aceasta trebuie mai întâi cristalizată, „înghețându-i” astfel legăturile și structura.

Acesta este cel mai greu pas, din punct de vedere experimental, optimizarea procesului de creștere a cristalelor proteice.

Aceasta deoarece cristalul trebuie să prezinte o ordine internă la distanță, adică să fie periodic, orice dezordine generând în spectrul de raze X un amestec de intensități provenite de la diferiți componenți structurali, și care în absența ordinii structurale nu pot fi individualizate și interpretate cu precizie. NASA (The National Aeronautics and Space Administration-Agenția Națională Aeronautică și Spațială, SUA) din anul 1985 a lansat chiar un program de creștere în spațiu a proteinelor, prin care, folosindu-se lansările spațiale de

sateliți și condițiile de micro-gravitație specifice spațiului cosmic, se pot efectua cu precizie experimente PCG (Protein Crystal Growth, Creșterea de Cristale Proteice) [35].

După creșterea cristalului proteic urmează supunerea acestuia la un experiment de difracție cu raze X, în urma caruia se înregistrează mii de spoturi de difracție dispuse într-o geometrie asociată geometriei structurii spațiale a proteinei analizate. Interpretarea acestor spoturi se face aplicându-le proceduri geometrice și matematice specifice, iar procesarea datelor se face cu ajutorul programelor de calcul numeric.

Ceea ce rezultă este structura reală a proteinei, tipul de molecule, distanța dintre legăturile formate, unghiurile la care sunt dispuse unele față de altele, putând fi în final reprodusă și forma spațială 3D, Figura 2.23.

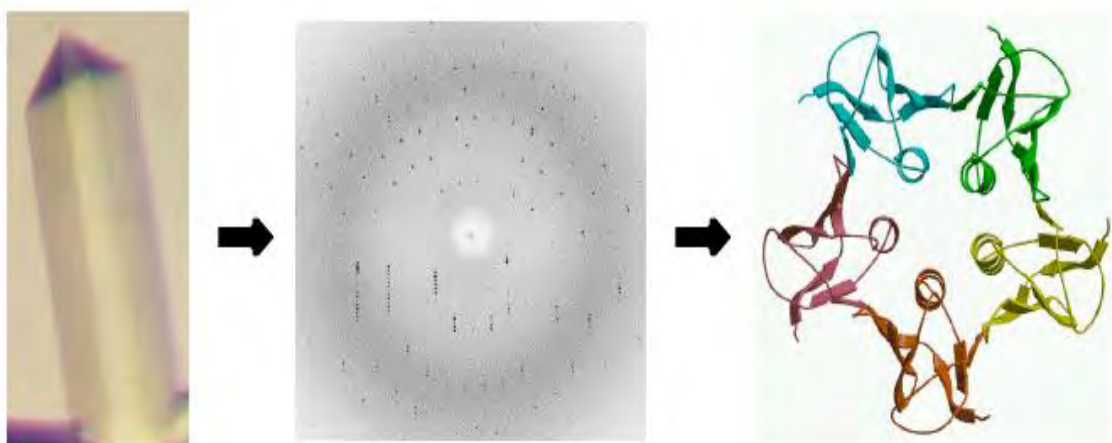


Figura 2.23.

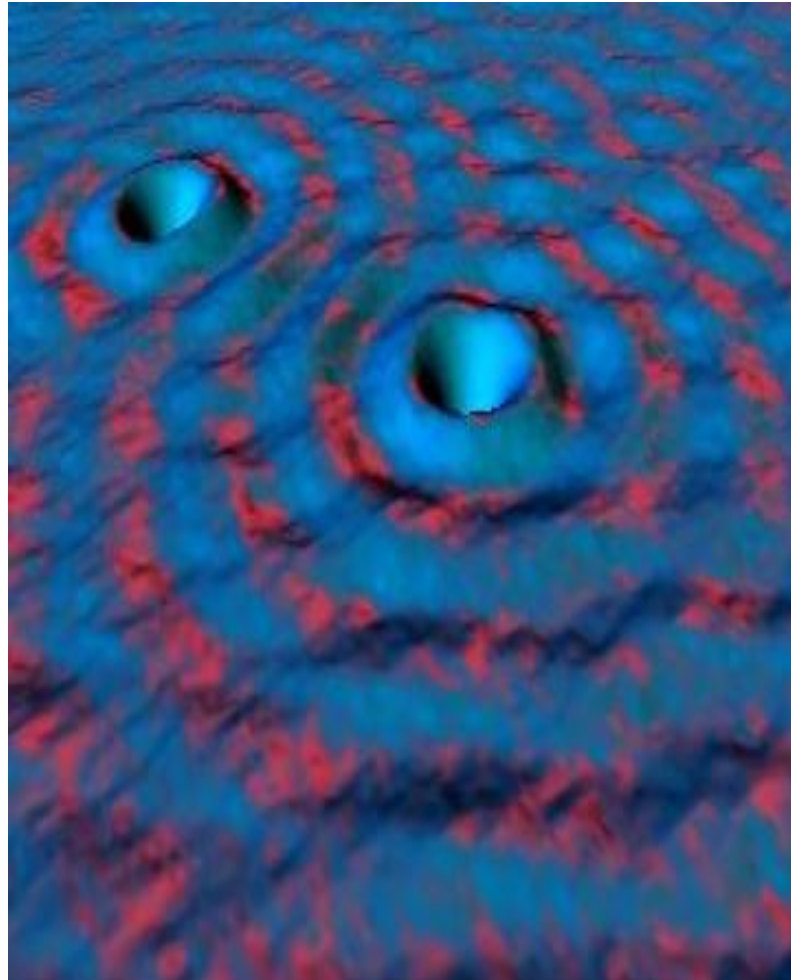
Schematizarea determinării structurii unei proteine: cristalizarea proteinei (în stânga), efectuarea experimentelor cu raze X și înregistrarea figurii de difracție (în mijloc: fiecare spot provine de la o serie de atomi sau grupe de atomi dispuse identic sau în plane precise), și în final interpretarea (prin măsurări geometrice pe figura de difracție) și determinarea structurii de bază a proteinei (în dreapta) identificând structura care s-a cristalizat în mod repetat, cu tipul de atomi sau de grupe funcționale, și dispunerea lor geometrică în spațiul 3D [14, 35].

Întregul proces poate dura de la câteva luni până la câțiva ani. Însă, din rezultate se poate înțelege funcția și rolul respectivei proteine în ciclul metabolic, și eventual se poate decide modul în care ar trebui modificată această funcție și structura de bază – de exemplu printr-o inserție metalică – pentru a se satisface necesități concrete de reglare și acțiune metabolică.



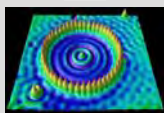
II: FUNDAMENTE CUANTICE ȘI DE SIMETRIE ALE MATERIEI

- POSTULATELE
CUANTICE
ALE
MATERIEI
- SIMETRIA ȘI
GRUPURILE
DE SIMETRIE
- SIMETRIA
CRISTALINĂ



*"Și Cela a aranjat totul prin măsură, și
număr și proporție..."*

Cartea Înțelepciunii a lui Solomon



3. Postulatele Cuantice ale Materiei



Din nou Gilbert Newton Lewis (1933): „Nu poate fi nici un dubiu în faptul că *mecanica cuantică* poartă întreaga soluție a problemelor chimiei”! Structura materiei prin urmare, cu starea solida inclusă, precum și transformările ei își găsesc explicația logico-matematică și fizică în formalismul mecanicii cuantice. Secțiunile de față sunt dedicate introducerii elementare, dar fundamentale, a bazelor reprezentării cuantice a materiei.

Se pornește de la reprezentarea unui sistem fizic (atom, moleculă, substanță, corp macroscopic) în evoluție (temporală), ca un *sistem dinamic*.

Se pune apoi problema *măsurării* proprietăților acestui sistem.

Mecanica clasică prescrie o deplină cunoaștere a proprietăților sistemului dacă acestea pot fi măsurate *în toate instanțele* sau la oricare moment al evoluției sale.

Mecanica cuantică este însă o teorie mai generală ce nu cere ca la repetiția unui experiment pentru măsurarea unei proprietăți fizice (lungime, viteză, energie, etc.) aceasta să se reproducă *exact* cu aceeași valoare la orice măsurătoare.

Mecanica cuantică este o *teorie statistică* prin excelență. Experimente celebre în difracția de electroni precum ale lui Davidson și Germer, Thomson, și Rupp, precum și cele în fascicule moleculare ale lui Rabi au confirmat pe deplin validitatea descrierii (măsurării) cuantice (statistice) a materiei [36].

În mecanica clasică abordarea statistică este văzută ca un instrument convenabil de caracterizare a evoluției unui sistem, prin mărimi precum probabilitatea, densitatea, etc.

În mecanica cuantică au sens fizic *doar* mărimile mediate, valorile medii măsurate. În aceste condiții, care sunt legile dinamice ale teoriei cuantice?

Se vor sintetiza în așa numitele Postulate ale mecanicii cuantice. În continuare este redată o prezentare a acestora fără a se detalia excesiv aparatul matematic.

3.1. Operatori și Funcții de Stare [P1]



Legătura fundamentală între mecanica clasică și cea cuantică este realizată prin conceptul de *operatori*. Aceștia simbolizează procese, operații, prin care o mărime sau funcție (măsurabilă) se transformă în altă mărime sau în altă funcție.

De exemplu, rădăcina pătrată $\sqrt{\quad}$ când „operează” asupra funcției f o transformă într-o altă funcție: \sqrt{f} . Este clar așadar cum formalismul cuantic, din start, se bazează pe elemente capace să reprezinte un sistem în evoluție, în schimbare, dinamic, de unde imaginea statistică apare ca naturală în urma acestor operații.

Primul postulat al mecanicii cuantice se referă așadar la „principiul de corespondență” prin care funcțiile și mărimile clasice (coordonată, impuls, energie, moment cinetic) devin operatori, elementul de legătură (de corespondență) fiind constanta Planck redusă $\hbar = h/(2\pi)$, din cea universală h . Lista acestor corespondențe este redată în Tabelul 3.I.

Tabelul 3.I.

Corespondențele mărimilor clasice (stânga) cu operatorii cuantici asociați (dreapta).

Marime clasică	Semnificație	Operatorul cuantic asociat
$f(x)$	Orice funcție de poziție, de coordonată, precum potențialul $V(x)$	$f(x)$
p_x	Componenta pe (axa) x a impulsului (la fel pentru axele y și z)	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \bullet$
E	Hamiltonianul (reprezentant al energiei totale a sistemului) în varianta independentă de timp	$\frac{p_{op}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bullet + V(x)$
E	Hamiltonianul în varianta dependentă de timp	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bullet$
L_z	Componenta pe axa z a momentului cinetic unghiular (orbital sau de azimut ϕ)	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \bullet$

În Tabelul 3.I toate simbolurile \bullet semnifică „aplicarea” respectivului termen *asupra* oricărei alte funcții cu care se cuplează în continuare.

Se remarcă de asemenea cum doar funcția de coordonată își păstrează calitatea de funcție și nu devine operator (sau se multiplică cu operatorul identitate care lasă invariantă oricare altă funcție căreia i se aplică în continuare).

Acești operatori, și un operator în general \hat{O} , au remarcabila proprietate de a *selecta* dintre toate funcțiile de stare (funcțiile care descriu stările) în care se poate găsi un sistem dinamic acelea care *asigură cu exactitate aceleași valori* măsurate la repetarea unui experiment, în pofida statisticității generale (cuantice) a unui proces de măsurare.

Aceste funcții de stare speciale se numesc *eigen-funcții* (în limba Germană: *eigen=propriu*) ale sistemului, notate arbitrar cu f , iar valorile măsurate ce le corespund se numesc *eigen-valori*, notate arbitrar cu α . Așadar, un operator \hat{O} asociază funcției proprii f valoarea proprie α prin intermediul așa numitei probleme de eigen-valori:

$$\hat{O} \bullet f = \alpha f \quad (3.1)$$

și care în limbajul operatorial se citește după cum urmează: „la acțiunea operatorului \hat{O} asupra eigen-stării f se măsoară eigen-valoarea α asociată”.

3.2. Valori Medii Măsurate [P2]



În situația generală în care funcția de stare $f(x, y, z, t)$, în general complexă, nu corespunde unei eigen-funcții, aplicarea operatorului $\hat{O} \bullet f$ nu produce aceeași valoare măsurată la repetarea unui același experiment, ceea ce se măsoară nefiind o eigen-valoare a sistemului, ci o valoare măsurată mediată $\langle \alpha \rangle_{\hat{O}}$.

Aceasta, fiind de asemenea un număr, se obține din ecuația (3.1) procedându-se la substituția $\alpha \rightarrow \langle \alpha \rangle$, multiplicându-se la stânga noua ecuație cu funcția complex conjugată f^* și efectuându-se medierea sub forma integralei peste întreg intervalul spațio-temporal stabilit, rezultând valoarea:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\int f^* (\hat{O} \bullet f) d\tau}{\int f^* f d\tau} \quad (3.2)$$

De notat cum elementul de volum spațio-temporal $d\tau$ este definit ca produsul dintre variația elementară temporală dt și elementul de volum spațial $dv = dx dy dz$, care pentru un sistem compus din N particule devine $3N$ dimensional, numindu-se *spațiul de configurație*.

Din compararea ecuațiilor (3.2) și (3.1), se observă cum valoarea medie măsurată $\langle \alpha \rangle$ se identifică cu eigen-valoarea α dacă este satisfăcută condiția ca numitorul din (3.2) să fie identic cu unitatea, definind *condiția de normalizare*:

$$\int f^* f d\tau = 1 \quad (3.3)$$

Altfel spus, eigen-funcțiile f ce generează eigen-valorile α la orice măsurare (aplicare a operatorului \hat{O}) trebuie să fie *normalizabile*. Mai mult, această condiție implică faptul că eigen-funcțiile tind la zero când spațiul tinde la infinit, de exemplu pe direcția x : $f(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, ceea ce în continuare implică „confinarea” sistemului într-un spațiu fizic finit prin intermediul eigen-funcției f .

Această idee are și un substrat meta-fizic în relație cu faptul că eigen-funcția f are rol de undă-asociată sistemului (chiar corpuscular) pe care-l reprezintă.

Interpretând în continuare ecuația (3.3) în sens de probabilități este clar cum se poate interpreta mărimea $f^*(x, y, z, t) f(x, y, z, t)$ ca fiind *probabilitatea relativă* cu care sistemul se găsește la coordonatele (x, y, z) la momentul t .

Alternativ, dar de o deosebită importanță fenomenologică, legătura între ecuațiile (3.1) și (3.2), ale eigen-valorilor și valorilor medii măsurate, se poate stabili prin *teorema variațională a mecanicii cuantice*: funcțiile de stare f pentru care variația valorii medii măsurate este zero, $\delta\langle\alpha\rangle=0$, sunt eigen-funcții și satisfac ecuația (3.1). Reciproca este de asemenea valabilă.

3.3. Seturi de Bază. Comutativitate [P3]



Deoarece toate valorile măsurate sunt reale, operatorii permisi de ecuația generală (3.2) trebuie să satisfacă *relația de hermiticitate*:

$$\int f^*(\hat{O} \bullet f) d\tau = \int f(\hat{O} \bullet f)^* d\tau \quad , \quad (3.4)$$

acești operatori fiind denumiți *observabile*.

O teoremă importantă a observabilelor spune că eigen-funcțiile spațiale (adică staționare, ce nu depind de timp) f_1, f_2, \dots pentru orice operator hermitian staționar (pentru care operatorul Hamiltonian staționar din Tabelul 3.1 este un caz tipic) formează un *set complet ortogonal* de funcții, denumit și *set de funcții de bază*.

Aceasta înseamnă că orice altă funcție de stare spațială g se poate scrie (dezvolta) ca o combinație liniară de funcțiile de bază:

$$g = \sum_i a_i f_i \quad (3.5)$$

cu a_i numiti coeficienți Fourier.

O altă proprietate operatorială importantă prescrie cum doi operatori, fie \hat{O}_1 și \hat{O}_2 , pot avea toate eigen-funcțiile comune (altfel spus și le pot „împrumuta” reciproc) dacă satisfac *condiția de comutativitate*, adică:

$$\left(\hat{O}_1 \hat{O}_2 - \hat{O}_2 \hat{O}_1 \right) \cdot f = 0 \quad (3.6)$$

oricare ar fi funcția de stare f .

Această teoremă este deosebit de utilă când se tratează operatori ce comută cu Hamiltonianul unui sistem, și pentru operatorii care pot asuma toate stările staționare ale sistemului ca eigen-funcții, și deci ca funcții de bază.

3.4. Ecuațiile Schrödinger [P4]



O modalitate elegantă de a introduce ecuația de mișcare a particulelor cuantice, numită – la nivel nerelativist – ecuația Schrödinger, constă în exploatarea corespondențelor clasic-cuantice din Tabelul 3.I. Astfel, pentru conservarea energiei toatale a unei particule aflate sub acțiunea unui potential extern $V(x)$ se obține echivalent:

$$-\frac{P^2}{2m} + E - V(x) = 0 \quad (\text{forma clasică}) \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} & \updownarrow \\ & -\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \frac{1}{2m} + [E - V(x)] = 0 \quad (\text{forma cuantică}) \quad (3.8) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + [E - V(x)] = 0 \quad (3.9)$$

Dacă se aplică fiecare termen din ecuația (3.9) asupra unei funcții de undă independente de timp, $\psi(x)$, se obține așa numita formă staționară a ecuației Schrödinger:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + [E - V(x)]\psi = 0 \quad (3.10)$$

Forma (3.10) permite introducerea operatorului de energie totală, Hamiltonianul sistemului,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (3.11)$$

cu ajutorul căruia se poate rescrie compact ecuația Schrödinger (3.10) sub forma unei probleme de valori și funcții proprii:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3.12)$$

cu ψ eigen-funcțiile și E eigen-valorile (sau *spectrul*), soluții, ale ecuației de mișcare cuantică, respectiv.

Dacă se consideră observabilă Hamiltonianul unui sistem ca operatorul cu dependență generală $\hat{H}(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t)$, atunci, rezultă prin aplicarea principiului de corespondență (Tabelul 3.I) ecuația dinamică fundamentală a mecanicii cuantice pentru determinarea *funcțiilor de stare*:

$$\hat{H}(x, y, z, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}, t) \bullet f = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial t} \quad , \quad (3.13)$$

ecuație referită ca *prima ecuație Schrödinger*.

Dacă în plus funcțiile de stare sunt și eigen-funcții atunci este satisfăcută ecuația de eigen-valorii (3.1), aici cu energia totală ca eigen-valoare măsurată:

$$\hat{H} \bullet f = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial t} = E f \quad (3.14)$$

de unde rezultă forma partiționată a eigen-funcției:

$$f = \psi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \quad , \quad (3.15)$$

cu componenta spațială a eigen-funcției ca soluția staționară a eigen-problemei (3.12); ecuația (3.14) este cunoscută precum *a doua ecuație Schrödinger*.

Forma (3.12) a eigen-funcțiilor Hamiltonianului unui sistem permite rescrierea condițiilor de normalizare (3.3), a valorilor medii măsurate (3.2) precum și folosirea teoremei variaționale exclusiv în limbajul funcțiilor staționare, soluții ale ecuației (3.10). Se întâmplă însă ca tocmai găsirea unei expresii generale pentru soluția staționară din ecuația (3.10) să genereze „drama” chimiei cuantice a secolului XX: atât de aproape de soluția staționară a materiei (cum spunea Lewis) și totuși inaccesibilă în varianta analitică completă.

În continuare se vor prezenta câteva din cazurile în care aplicarea moleculară a ecuației Schrödinger (3.10) produce soluții analitice, în principiu exacte.

3.5. Aplicații Moleculare ale Ecuației Schrödinger

3.5.1. Spectrul Oscilatorului Armonic în Molecula H₂



O aplicație directă a ecuației Schrödinger (3.10) constă în determinarea spectrului oscilatorului armonic, specific vibrațiilor moleculare biatomice (cu cazul tipic al moleculei H₂). Ecuația cuantică de bază în acest caz este de forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi = 0 \quad . \quad (3.16)$$

Totuși, deși nu vom rezolva direct această ecuație, vom determina soluțiile prin metoda *funcțiilor test*. Astfel, pe baza proprietăților funcțiilor de undă staționare, de a fi continue, derivabile și să tindă la zero când variabila tinde la infinit, se va „încerca” funcția de undă cu forma potrivită ce corespunde primului mod de vibrație:

$$\psi_0 = e^{-\alpha x^2} \quad , \quad \alpha = \frac{m\omega}{2\hbar} \quad (3.17)$$

Atunci, efectuându-se prima derivată,

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -2x\alpha e^{-\alpha x^2} \quad , \quad (3.18)$$

și respectiv a doua derivată spațială,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi_0}{dx^2} &= -2\alpha e^{-\alpha x^2} + 4\alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2} \\ &= -\frac{2m\omega}{2\hbar} e^{-\alpha x^2} + 4 \frac{m^2\omega^2}{4\hbar^2} x^2 e^{-\alpha x^2} \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega - \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi_0 \quad , \end{aligned} \quad (3.19)$$

rezultă identitatea:

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega - \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi_0 = 0 \quad (3.20)$$

cea ce implică, prin comparație cu ecuația de bază (3.16), valoarea energiei fundamentale, numită și de zero, de vibrație, cu expresia:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad . \quad (3.21)$$

Calitatea de minim absolut energetic rezidă din faptul că funcția de undă asociată (3.17) nu are noduri, nu se anulează nici unde în spațiu, corespunzând astfel energiei fundamentale a oscilatorului armonic cuantic.

Considerând mai departe funcția de undă a primei stări excitate

$$\psi_1 = x e^{-\alpha x^2} \quad (3.22)$$

se observă că la $x=0$ aceasta prezintă un nod, o valoare de zero. Repetând operațiile de mai sus, se ajunge și în acest caz la o identitate de tipul (3.16),

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{3}{2} \hbar \omega - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi_1 = 0 \quad , \quad (3.23)$$

de unde urmează energia primei stări excitate de forma:

$$E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad . \quad (3.24)$$

Prin inducție, este relativ ușor de arătat că forma generală a eigen-soluțiilor oscilatorului armonic cuantic satisface forma spectrală

$$E_n = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) h \nu, \quad n_v \in \mathbb{N} \quad (3.25)$$

cuatificată prin intermediul numărului cuantic vibrațional, n_v , cu valori naturale.

3.5.2. Energia van der Waals în Molecula He₂



O aplicație foarte utilă a formulei de mai sus a energiei oscilatorului cuantic rezidă în calculul energiei de interacție slab intra-moleculare van der Waals, specifică moleculelor biatomice ale gazelor rare (cu cazul tipic al moleculei He₂). Asumând un model uni-dimensional, fie doi atomi de Helium, fiecare cu cei doi electroni de valență (1&2) oscilând în câmpul potențialelor pozitive ale nucleelor. Atunci, energia potențială exercitată de un

sistem asupra celuilalt (nucleele fiind considerate fixe și separate la distanța R) va fi:

$$V = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1+x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} \quad (3.26)$$

Cei patru termeni ai interacției (3.26) pot fi rescriși compact,

$$V = \frac{e^2}{R} \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{x_1+x_2}{R}} - \frac{1}{1 + \frac{x_1}{R}} - \frac{1}{1 + \frac{x_2}{R}} \right], \quad (3.27)$$

astfel încât pentru distanțe electronice apropiate de centrele nucleare la care electronii aparțin, $x_{1,2} \ll R$, se poate dezvolta în serie potențialul (3.26), trunchiat la ordiunl doi:

$$\begin{aligned} V &\cong \frac{e^2}{R} \left[1 + \left(1 - \frac{x_1+x_2}{R} + \left(\frac{x_1+x_2}{R} \right)^2 \right) - \left(1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} \right) - \left(1 - \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} \right) \right] \\ &= \frac{e^2}{R} \left[\frac{2x_1x_2}{R^2} \right] = \frac{2e^2x_1x_2}{R^3} \end{aligned} \quad (3.28)$$

În general, pe lângă potențialul inter-atomic (3.28) vor apare și forțe intra-atomice, exercitate de nucleu asupra electronilor din atomii la care le aparțin. Pentru evaluarea potențialului intra-atomic asociat, se va recurge la forma funcțiilor de undă (3.17) pentru energia electronilor în starea fundamentală de vibrație cuantică, aici rescrisă sub forma:

$$\psi_0 = e^{-\alpha' x^2/2}, \quad \alpha' = 2\alpha = \frac{4\pi^2 m \nu_0}{h} \quad (3.29)$$

Atunci, în stările electronice caracterizate de funcția de undă (3.29) deviația (amplitudinea) vibrațională se calculează cu formula valorilor medii (3.2) din postulatul [P2] al mecanicii cuantice:

$$\bar{\delta x^2} = \bar{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \psi_0^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^2 dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha' x^2} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha' x^2} dx} = \frac{1}{2\alpha'} \quad (3.30)$$

Rezultă, pe baza deviației (3.30), că potențialul intra-atomic de vibrație cuantică este de forma $e^2 x_1^2 / 2\alpha'$ și $e^2 x_2^2 / 2\alpha'$ pentru electronii 1 și 2, respectiv .

În final, potențialul total al sistemului electroni-nucleu dintr-un atom de He în câmpul electron-nucleu al celuilalt atom de He este de forma:

$$V = \frac{1}{2m}(P_1^2 + P_2^2) + \frac{e^2}{2\alpha'}(x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad , \quad (3.31)$$

unde P_1 și P_2 sunt impulsurile electronilor dintr-un atom de He, termenul

$$\frac{e^2}{2\alpha'}(x_1^2 + x_2^2) \quad (3.32)$$

corespunde energiei de dipol, pe când termenul

$$\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (3.33)$$

înregistrează interacția dipol-dipol dintre cele două sisteme de He.

În plus, pe baza simetriei sistemului He–He, dacă se consideră o schimbare de variabilă de tipul

$$\begin{cases} x_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\ x_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \end{cases} \quad \& \quad \begin{cases} P_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_1 + P_2) \\ P_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_1 - P_2) \end{cases} \quad (3.34)$$

rezultă variabilele energiei (3.31) în noile coordonate omogene:

$$\begin{cases} x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_a + x_b) \\ x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_b - x_a) \end{cases} \quad \& \quad \begin{cases} P_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_a + P_b) \\ P_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_b - P_a) \end{cases} \quad (3.35)$$

Atunci, energia de interacție (3.31) se va scrie succesiv:

$$V = \frac{1}{2m} \left[\frac{P_a^2 + P_b^2 + 2P_a P_b}{2} + \frac{P_a^2 + P_b^2 - 2P_a P_b}{2} \right] + \frac{e^2}{2\alpha'} \left[\frac{x_a^2 + x_b^2 + 2x_a x_b}{2} + \frac{x_a^2 + x_b^2 - 2x_a x_b}{2} \right] + \frac{2e^2}{R^3} \frac{x_b^2 - x_a^2}{2}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2m}(P_a^2 + P_b^2) + \frac{e^2}{2\alpha'}(x_a^2 + x_b^2) + \frac{e^2}{R^3}(x_b^2 - x_a^2) \\
 &= \left[\frac{1}{2m}P_b^2 + \left(\frac{e^2}{2\alpha'} + \frac{e^2}{R^3} \right) x_b^2 \right] + \left[\frac{1}{2m}P_a^2 + \left(\frac{e^2}{2\alpha'} - \frac{e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

Din forma (3.36) se recunoaște energia totală ca suma a două energii vibraționale corespunzătoare a doi oscilatori armonici necuplați, de unde se pot extrage frecvențele de vibrație asociate:

$$\nu_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\alpha'} - \frac{2}{R^3} \right)}, \quad \nu_b = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\alpha'} + \frac{2}{R^3} \right)}. \quad (3.37)$$

Pe baza frecvențelor (3.37) se poate scrie imediat spectrul energetic asociat mișcării de vibrație, conform (3.25):

$$E_{n_{v(a,b)}} = h\nu_{(a,b)} \left(n_{v(a,b)} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.38)$$

Astfel, rezultă energia fundamentală de vibrație electronică He–He:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \frac{1}{2} h(\nu_b + \nu_a) = \frac{h}{4\pi} \left[\sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\alpha'} + \frac{2}{R^3} \right)} + \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\alpha'} - \frac{2}{R^3} \right)} \right] \\
 &= \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha'}} \left[\sqrt{1 + \frac{2\alpha'}{R^3}} + \sqrt{1 - \frac{2\alpha'}{R^3}} \right] \\
 &\cong \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha'}} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha'^2}{R^6} \right]. \quad (3.39)
 \end{aligned}$$

unde s-au folosit dezvoltările în serie trunchiate:

$$\begin{aligned}
 (1+x)^a &\cong 1 + ax + \frac{a(a-1)}{2}x^2 + \dots, \quad (1+x)^a \cong 1 + ax + \frac{a(a-1)}{2}x^2 + \dots, \\
 (1+x)^{-a} &\cong 1 - ax + \frac{a(a+1)}{2}x^2 + \dots, \quad (1-x)^{-a} \cong 1 + ax + \frac{a(a+1)}{2}x^2 + \dots \quad (3.40)
 \end{aligned}$$

Din (3.39) se observă prezența termenului adițional apărut pe baza oscilațiilor electronice de ordinul inversului puterii a șasea a distanței internucleare, termen negativ, tipic atractiv pentru interacția van der Waals.

4. Simetria și Grupurile de Simetrie

4.1. Elemente și Operații de Simetrie



Relația *număr-simetrie* se identifică cu însăși cunoașterea umană, de-a lungul secolelor, precedând, depășind, dar mereu îmbogățind orice știință sau mulțime de legi naturale.

Astfel, numărul 1, monada sau punctul platonician este simbolizat prin *cerc și centrul său*, prin simetria perfectă, prin linia infinit suprapusă sieși fără început și sfârșit, Dumnezeu sau Creatorul, Figura 4.1.



Figura 4.1.

Stânga: Shiva Nataraja, Stăpânul Dansului, India de sus, secolul XI [37]; dreapta: tavanul bisericii baptiste din Florența.

Nu este întâmplător așadar cum simetria față de punctul central al unei structuri este o simetrie foarte importantă în natură, *simetria la inversie*.

Extrapolandu-se, simetria la inversie, prescurtat „*i*”, nu este restrânsă la simetria punctelor de pe un cerc sau sferă (a se vedea și Figura 4.2) față de centrul acesteia, ci se poate aplica ori de câte ori structura analizată o permite. În general, componentele distinte ale unei structuri de analizat din perspectiva simetriei se vor numi *puncte structurale* și pot fi atomi, molecule, sau alte grupuri structurale. Nivelul molecular oferă numeroase exemple în care centrul de inversie poate fi sau nu un atom, iar structura simetrică raportată la centrul *i* poate de asemenea varia de la caz la caz, Figura 4.2.

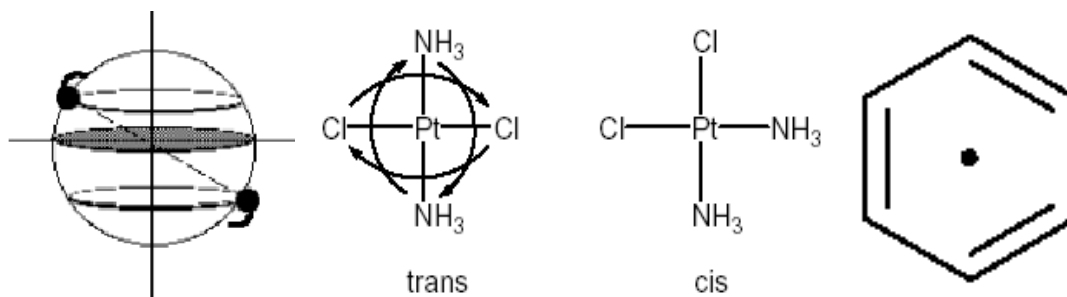


Figura 4.2.

Stânga: reprezentarea centrului de inversie (i); mijloc: centrul de inversie este un atom; dreapta: centrul de inversie este un punct [38].

Nu este puțin cum existența centrului de simetrie decide tipul *trans*- (prezența lui i) sau *cis*- (absența lui i) pentru o structură dată, Figura 4.2-mijloc.



Figura 4.3.

Stânga: Bizoni pictați în peșterile din Altamira, Spania, 15.000-10.000, IC; dreapta: Sărutul, de Constantin Brâncuși, 1908.

Tocmai în această putere de generalizare și de reprezentare, iar în final de reducere și clasificare, ale structurilor moleculare și naturale în funcție de simetria pe care o posedă, rezidă forța acestui concept și-l face funcțional pentru analize particulare.

În Figura 4.3-stânga este reprezentată *simetria la translație*, în timp ce în dreapta este ilustrată *simetria la rotație*, de data aceasta nu față de un punct central ci față de *axa de simetrie*. De asemenea se remarcă din analiza Figurii 4.3-dreapta cum coexistă simetria la rotație în jurul axei de rotație cu *simetria la reflexie* față de un plan ce conține axa respectivă.

În Figura 4.4 sunt teoretizate aceste simetrii sub forma simetriei la efectuarea *operațiilor proprii de rotație (luate de p -ori) de ordinul n* :

$$C_n^p = p \frac{2\pi}{n} \quad (4.1)$$

cu p și n numere naturale diferite de zero, și respectiv ale simetriei la reflexia față de planul m („mirror” = oglindă, în Engleză) sau σ („spiegel” = oglindă, în Germană), numită și simetria la oglindire.

Astfel, pentru o rotație completă de 2π pentru a se restabili poziția inițială a unei structuri se generează rotația C_1 , în timp ce în cazul „Sărutului” lui Brâncuși sau a moleculei de apă (HOH) din Figurile 4.3 și 4.4-dreapta, respectiv, poziția inițială se regăsește printr-o rotație în jurul axei Oz cu π radiani (180°), adică corespunzător unei simetrie la rotație de ordinul C_2 . Demn de remarcat este faptul că simetria la rotație C_2 produce același efect precum reflexia față de planul m ce conține axa C_2 .

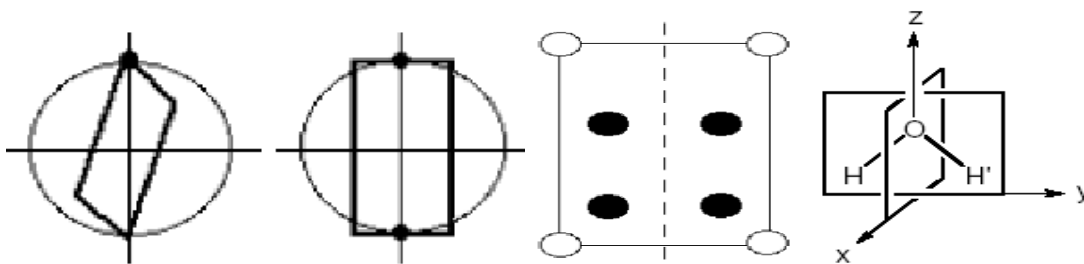


Figura 4.4.

Stânga: reprezentarea rotației globale (C_1) și a celei cu 180° (C_2); mijloc: reprezentarea reflexiei față de planul median (σ sau m); dreapta: planele de reflexie și axa de rotație z - C_2 pentru molecula H_2O [38].

Înainte de a avansa în discurs, merită expusă convenția uzuală pentru alegerea sistemului de referință și a axelor de simetrie pentru un sistem (moleculă) dată.

Sensul pozitiv al rotațiilor este sensul orar sau anti-trigonometric, astfel încât, în sistemul Cartesian (x, y) rotația axei $+x$ către $+y$ generează o rotație negativă C_n^{-p} (a se vedea exemplul din Figura 4.5-sus).

Apoi, alegerea axei principale de rotație se bazează pe principiul simetriei maxime: cu cât simetria este mai elevată cu atât ordinul de rotație n în 3.41 este mai mare, iar unghiul cu care trebuie să se rotească structura în jurul axei de ordinul n (pentru a-și regăsi identitatea) este mai mic.

Axa principală de rotație va corespunde axei cu ordinul cel mai mare.

Dacă sunt mai multe axe de rotație de același ordin, oricare poate fi axa principală.

De exemplu, cercul are simetria maximă (infinită) la rotația în jurul axei ce trece prin centrul lui și este perpendiculară pe planul cercului, dar are simetria de ordinul 2 (implică rotația cu π pentru regăsirea unei stări identice cu cea

inițială) față de orice axă care trecând prin centrul cercului este conținută în planul cercului; prin urmare, prima axă (cu ordinul infinit) este axa principală de rotație a cercului.

Mai departe, pentru o structură (moleculă) este importantă o alegere cât mai semnificativă a axelor de referință în raport cu cele de simetrie, Figura 4.5-jos.

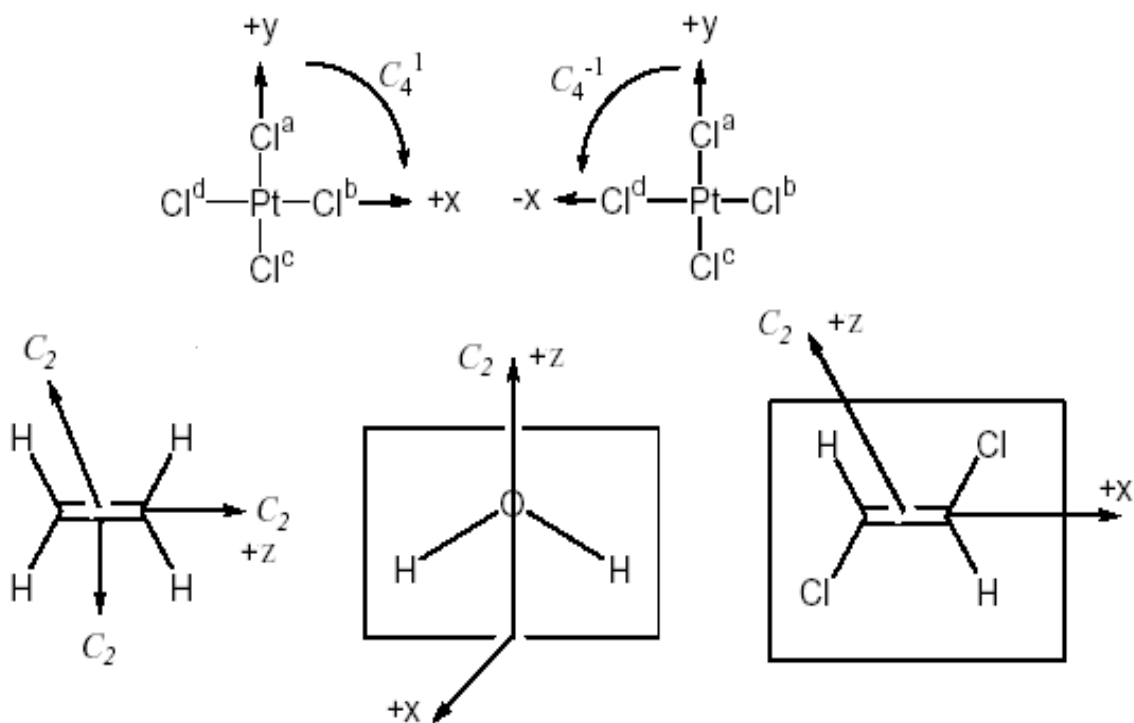


Figura 4.5.

Exemplificarea convențiilor pentru sensul rotațiilor (*sus*) și pentru sistemul axelor de simetrie (*jos*) [38].

Dacă molecula are *doar* o axă de simetrie C_n atunci acea axă va fi axa Oz .

Dacă există mai multe axe C_n , cu n diferiți, atunci axa principală va fi axa Oz . Dacă există mai multe posibile axe principale, atunci axa care unește cei mai mulți atomi (sau puncte structurale) va fi axa Oz .

Dacă molecula este planară, axa Oz va fi axa principală conținută în acel plan, iar axa Ox va fi perpendiculară pe acel plan.

Invers, dacă molecula este planară și axa Oz este aleasă perpendiculară pe planul moleculei, se va alege Ox axa care unește cei mai mulți atomi (sau puncte structurale) din plan, a se vedea exemplele din Figura 4.5-jos.

Figurile 4.6 și 4.7, respectiv, ilustrează cazul simetriei la rotația în jurul axei C_3 , adică cu $2\pi/3 = 120^\circ$, la nivel simbolic, teoretic și molecular.

Se remarcă cum prezența axei de rotație de ordinul 3 (C_3) implică multiplicarea și a planurilor pentru simetria de oglindire.

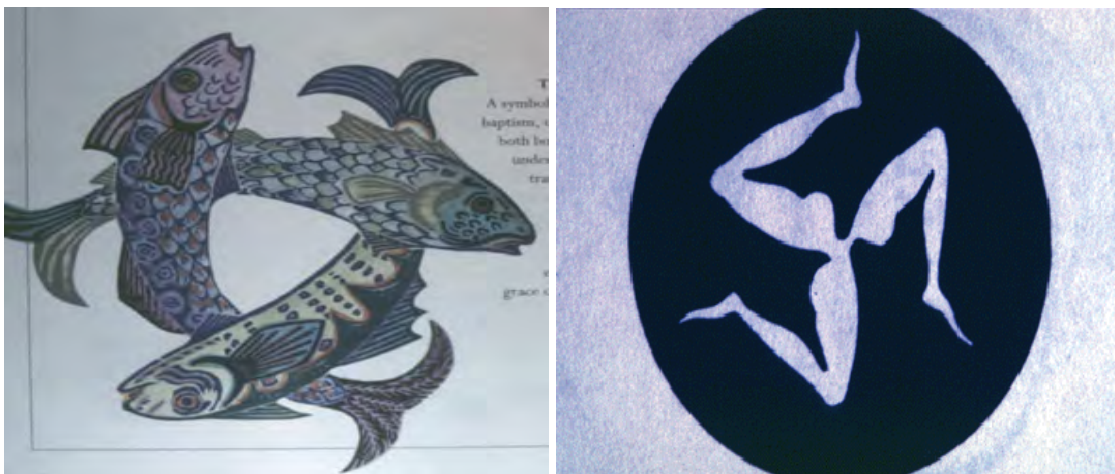


Figura 4.6.

Stânga: trei pești [39]; dreapta: triskelionul grec, victorie și progres [40].

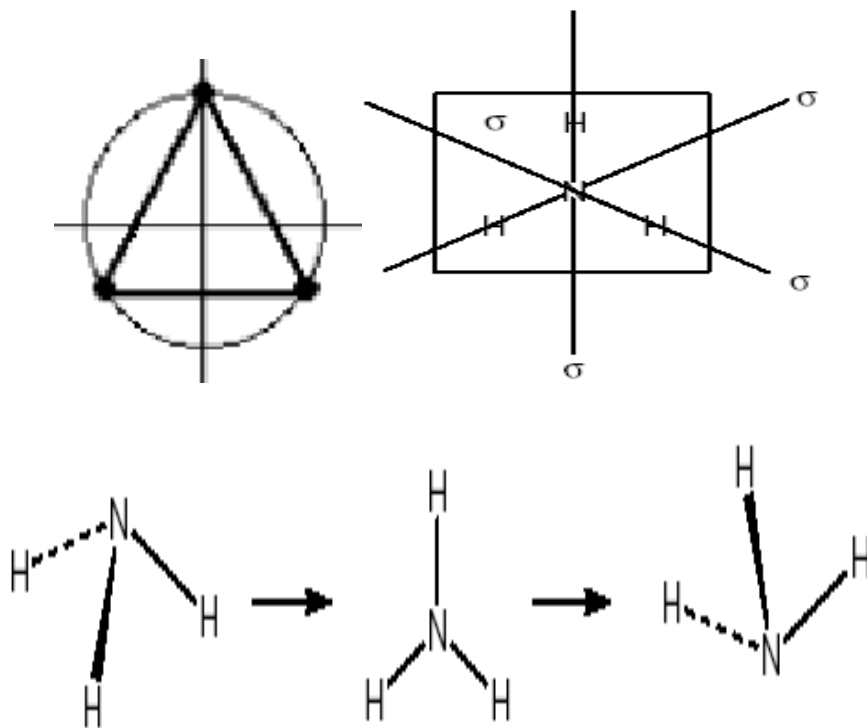


Figura 4.7.

Stânga: reprezentarea rotației de 120° (C_3); mijloc: planele de reflexie ale moleculei de amoniac (NH_3); dreapta: inversia prin oglindire a moleculei de amoniac [38].

În continuare, mărindu-se ordinul de simetrie la rotație, în Figura 1.10 sunt redată reprezentări alegorice ale numărului 4, ca ordin al axelor de rotație $C_4 = 2\pi/4 = 90^{\circ}$, ultimul număr sacru pitagoreic.

Figura 4.8 teoretizează simetria la rotația C_4 și o exemplifică în Figura 4.9 la nivel molecular, notându-se câteva observații esențiale.

Prima spune că simetria C_4 atunci când este prezentă atrage automat și simetria la rotația de ordinul 2, C_2 .

A doua observație, deja apărută și în cazul C_3 , privește apariția a noi plane de simetrie la oglindire.



Figura 4.8.

Stânga: Cei patru evangheliști [41]; dreapta: Omul Vitruvian, înscrierea omului în cerc și pătrat, după Leonardo da Vinci.

În cazul prezent se remarcă chiar și o diferențiere între planele de oglindire, anume în: *planul orizontal* (σ_h) conținut de foaie, și planele perpendiculare pe foaie care la rândul lor sunt de *tipul planului vertical* (σ_v) – conținând puncte structurale și de *tipul planului diagonal sau diedral* (σ_d) – ce trec „diagonal” printre punctele structurale.

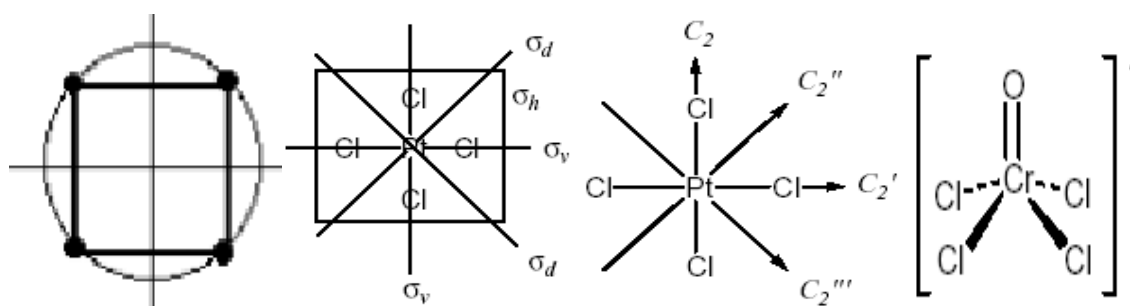


Figura 4.9.

Stânga: reprezentarea simetriei C_4 ; mijloc: planele de reflexie ale moleculei $[\text{PtCl}_4]^{2-}$; dreapta: axele de rotație C_4 din planul foii ale moleculei $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ și molecula dipolară $[\text{CrOCl}_4]$ [38].

Ca observație, centrul de inversie și planele de reflexie, alături de axele proprii de rotație dau și informații asupra prezenței *momentelor dipolare* într-o moleculă.

Dipolul înseamnă separarea centrului sarcinilor pozitive de cel al sarcinilor negative dintr-o moleculă, altfel spus, centrul de gravitație al electronilor dintr-o moleculă nu coincide cu centrul de gravitație al nucleelor.

Dipolul are direcție și orientare, este un vector așadar. Pentru ca să fie *permanent* acest vector trebuie să fie coincident (să nu-și schimbe nici direcția nici sensul) pentru *toate* operațiile de simetrie admise de o moleculă.

Câteva reguli de bază pentru *stabilirea existenței momentului dipolar* din existența operațiilor de simetrie recomandă: non-existența momentului dipolar în prezența centrului de inversie (care ar anula vectorul); existența momentului dipolar dacă toate axele C_n sunt suprapuse, sau dacă molecula are un plan de reflexie dar nici o axa C_n , sau dacă toate planele de oglindire prezente conțin axele C_n suprapuse.

De exemplu, molecula $[\text{CrOCl}_4]^-$ din Figura 4.9-dreapta are moment dipolar deoarece axele sale de rotație C_2 și C_4 coincid ($C_4^2 = C_2$) și în plus sunt conținute de toate planele de oglindire.

A treia observație derivă din prima: simetria de ordinul 4 (dar nu numai) denotă cum prin rotirea în jurul axei C_4 la fiecare pătrime din interval 2π se regăsește structura inițială, fiind componentele sale în aceeași dispoziție spațială reciprocă, precum în poziția identică precedentă.

Se spune practic cum *simetria la rotație* a produs *operațiile rotației*, ceea ce înseamnă rotațiile succesive permise și care prezervă simetria inițială, a se vedea Figura 4.10.

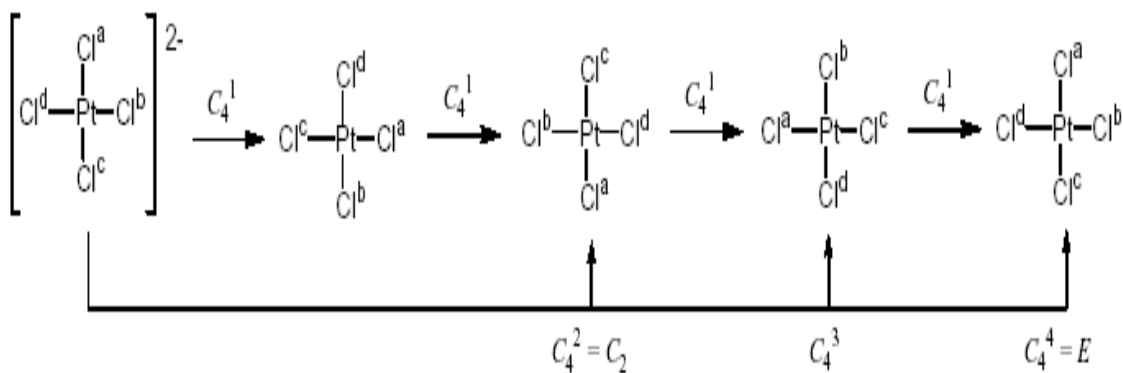


Figura 4.10.

Rotațiile C_4 succesive ale moleculei $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [38].

Aici merită făcută și distincția între *punctele echivalente* (care se pot interschimba printr-o operație de simetrie existentă în structură) și *punctele identice* (care se suprapun identic printr-o operație de simetrie).

Evident, punctele identice sunt asociate cu *operația identitate*, notată cu E („einheit” = unitate, în l. Germană), și care în cazul rotațiilor corespunde cazului $p=n$ în definiția (4.1) (a se vedea și Figura 4.10).

A patra observație privește *combinațiile de simetrie*, când acestea nu se referă la simpla succesiune a operațiilor de simetrie derivate unele din altele, cum este cazul anterior expus al rotațiilor succesive.

De exemplu, prin combinațiile (se simbolizează prin „ \times ”) rotațiilor cu reflexiile se obțin noi operații de simetrie, *roto-reflexiile*, și care produc la rândul lor modificări spațiale astfel încât rezultatul final să se suprapună structurii inițiale.

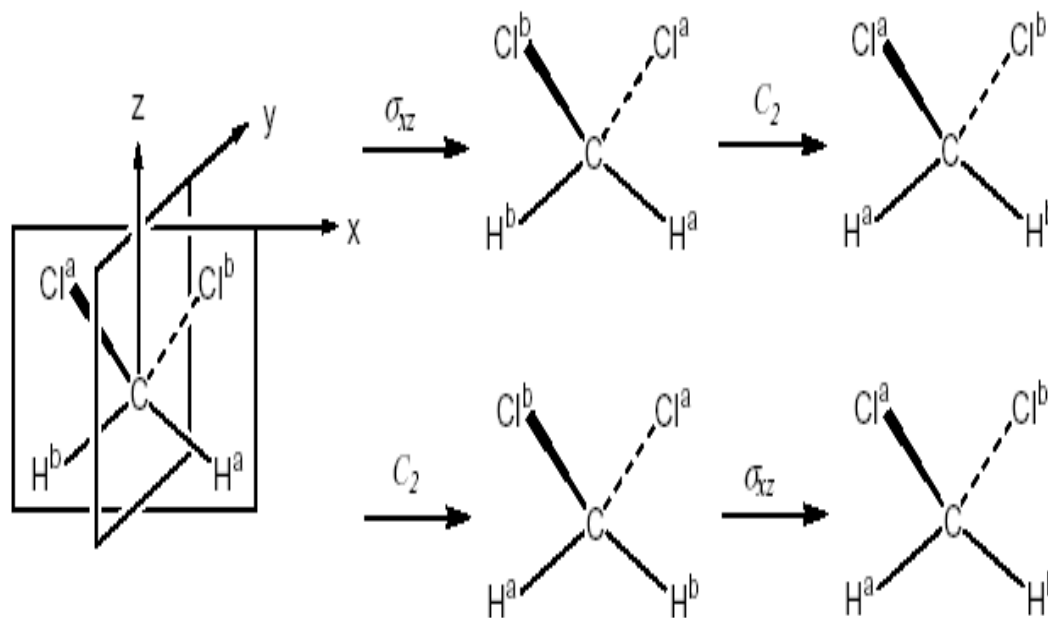
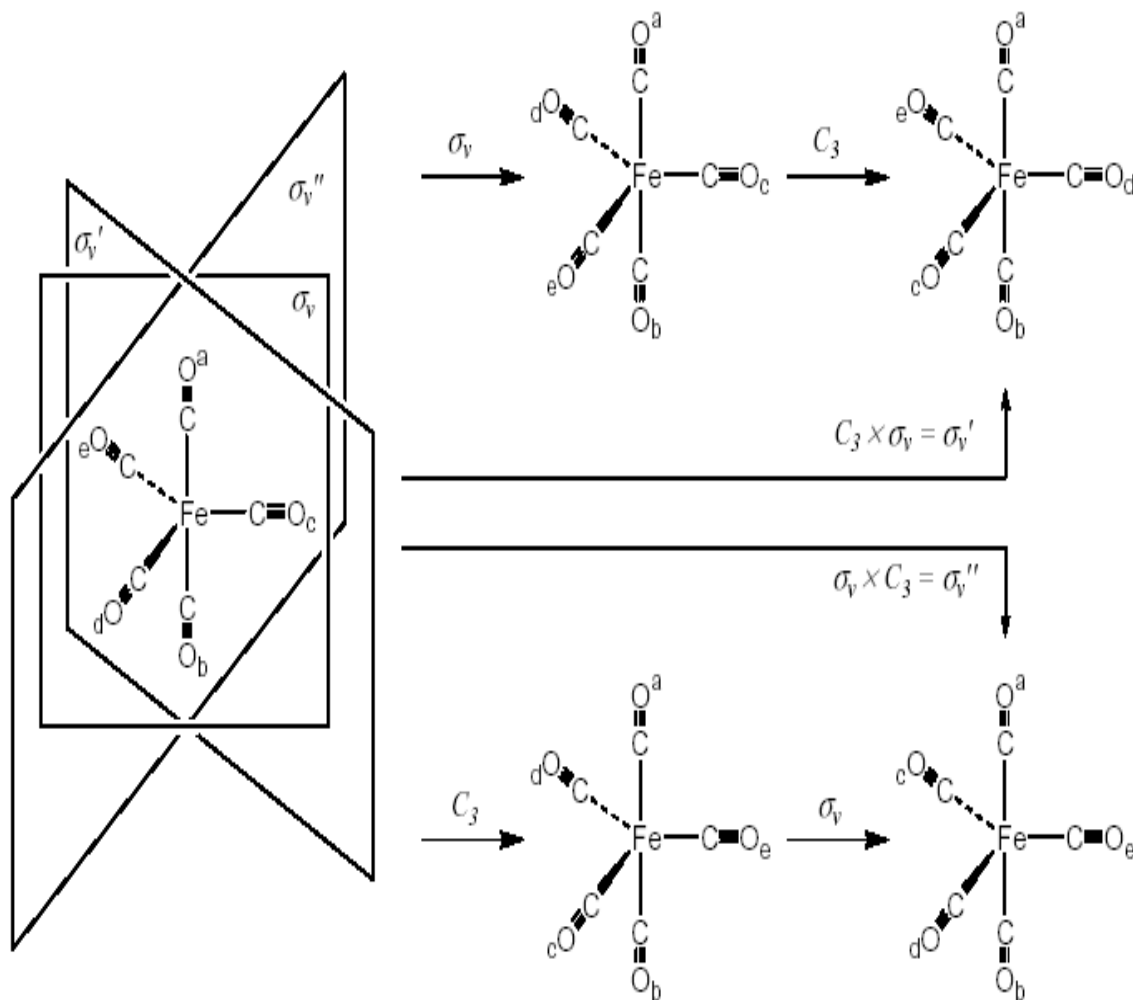


Figura 4.11.

Planele și axa z - C_2 de simetrie ale moleculei CH_2Cl_2 și combinațiile comutative dintre acestea [38].

Figura 4.11 expune un caz în care combinația operațiilor de simetrie la rotație este una *comutativă* ($C_2 \times \sigma_{xz} = \sigma_{xz} \times C_2$), necontând ordinea în care operațiile de simetrie sunt aplicate.

Un exemplu contrar, de *combinații ne-comutative* al operațiilor de simetrie este redat în Figura 4.12. În general, următoarele perechi de operații de simetrie *comută întotdeauna*: două rotații în jurul aceleiași axe de rotație; reflexiile față de planele de oglindire reciproc perpendiculare; inversia și *orice* reflexie sau rotație; două rotații C_2 în jurul axelor de rotație reciproc perpendiculare; rotația în jurul unei axe de rotație și reflexia pe planul de oglindire perpendicular pe axa de rotație.

**Figura 4.12.**

Planele și axa z - C_3 de simetrie ale moleculei bipiramidale $\text{Fe}(\text{CO})_5$ și combinațiile ne-comutative dintre acestea [38].

Trecerea la numărul 5 și la simetria de ordinul 5 înseamnă deopotrivă un salt ontologic, în măsura în care *pentagrama* semnifică mico-cosmosul (universul din ființele umane), dar și unul simbolic – geometric, în măsura în care nu se poate acoperi în mod uniform spațiul cu *pentagoane*, structuri geometrice regulate cu 5 laturi echivalente, Figura 4.13.

Ultima idee este vitală în definirea așa numitelor *simetrii cristalografice* (a se vedea secțiunile următoare). Figura 4.14 exemplifică cazul molecular al rotațiilor de câte $2\pi/5$ radiani în jurul axei C_5 . Se observă de data aceasta un fapt deosebit de interesant, anume că rotațiile de tip C_5 nu sunt singurele care produc simetrii la rotația de ordinul 5.

Dacă fiecare rotație de tip C_5 este combinată ulterior cu o simetrie de oglindire în planul perpendicular pe axa C_5 , atunci se obțin noi stadii de simetrie, dar din combinații de elemente noi.

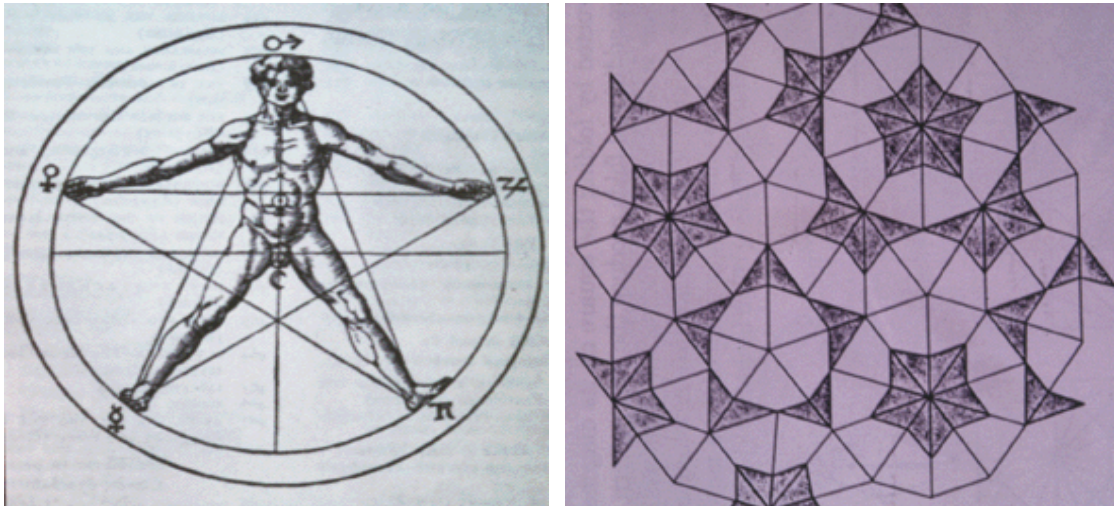


Figura 4.13.

Stânga: reprezentarea simbolică a microcosmosului prin înscrierea omului în pentagramă, după Agripa [40]; dreapta: pentagrame marcate de poligoane [42].

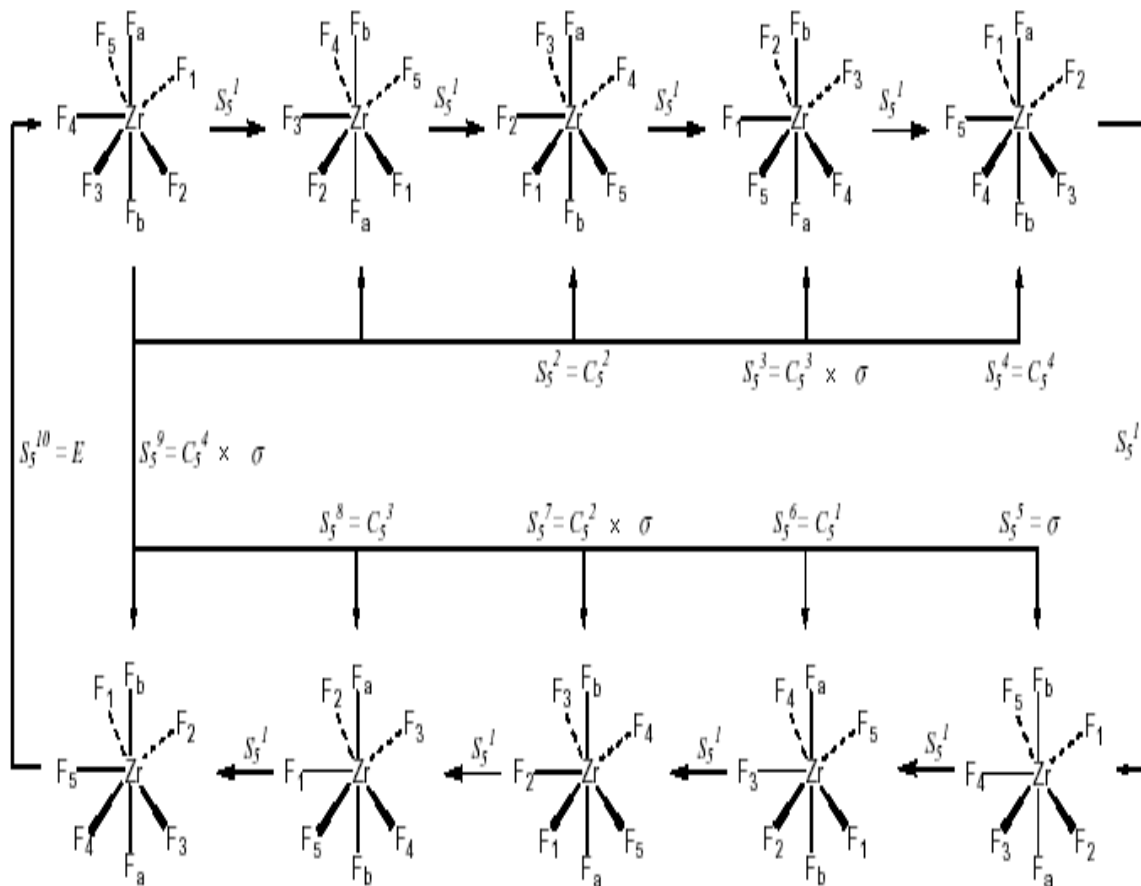


Figura 4.14.

Rotațiile S_5 succesive ale moleculei bipiramidale $[ZrF_7]^{3-}$ [38].

Și tocmai această tip de combinație ca roto-reflexie, cu reflexia față de planul perpendicular pe axă în jurul căreia s-a efectuat anterior rotația, operație diferită de roto-reflexia exemplificată în Figura 4.11, va produce așa numita *rotație improprie*: rotația urmată de oglindirea perpendiculară, sau prescurtat $S_n = C_n \times \sigma$.

În cazul de față, Figura 4.14, este vorba de rotațiile improprie S_5 , cu câte o oglindire ce urmează fiecărei rotații cu $2\pi/5$ în jurul axei C_5 .

Demn de remarcat este faptul că operațiile de simetrie posibile pentru axa S_5 sunt 10 (5×2), câte 5 pentru fiecare din rotațiile C_5^p cu p luând valori de la 1 la 5 până când se regăsește operația identică la rotație: $C_5^5 = E$, și câte 2 pentru fiecare reflexie σ până când se regăsește operația identică la oglindire: $\sigma^2 = E$.

Această observație este general valabilă pentru axele de rotație improprie de ordine impare S_{2n+1} : generează $2(2n+1)$ operații de simetrie.

Alta este situația în cazul simetriilor de rotație de ordinul 6. În primul rând, simetria la rotație de ordinul 6 regăsește „plenitudinea spațiului” compus sau descompus uniform din/in hexagoane sau variante ale acestora, Figura 4.15, idee ce va fi de asemenea reluată în secțiunile viitoare, într-un mod mult mai sistematic.

În ceea ce privește comportamentul efectiv la rotații, în special la cele improprie, Figura 4.16 teoretizează și exemplifică rotația improprie de ordinul 6 în jurul axei de rotație C_6 cu unghiuri a câte $2\pi/6 = 60^\circ$ urmate de o oglindire în planul perpendicular pe axa rotației.

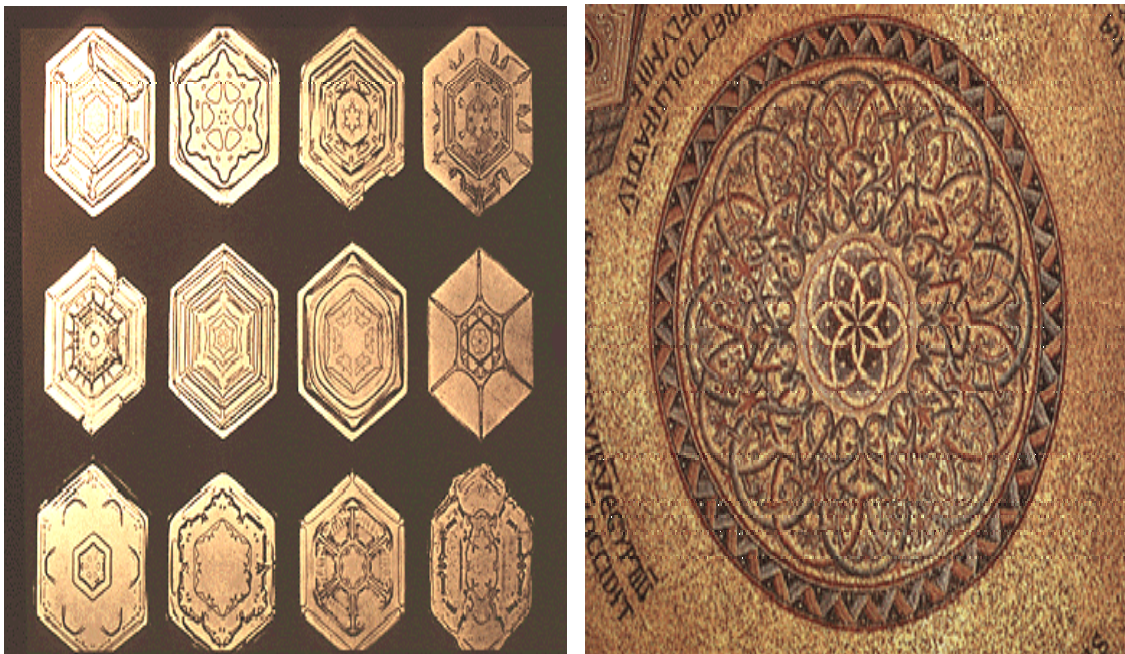


Figura 4.15.

Stânga: fulgi de zăpadă [43]; dreapta: cupola din biserica Moise din piața San Marco-Veneția [44].

Spre deosebire de cazul S_5 , simetria de ordinul 6 nu produce dedublarea operațiilor de simetrie, a se vedea și Figura 4.17, observație ce poate fi de asemenea extinsă pentru toate rotațiile improprii de ordin par, S_{2n} .

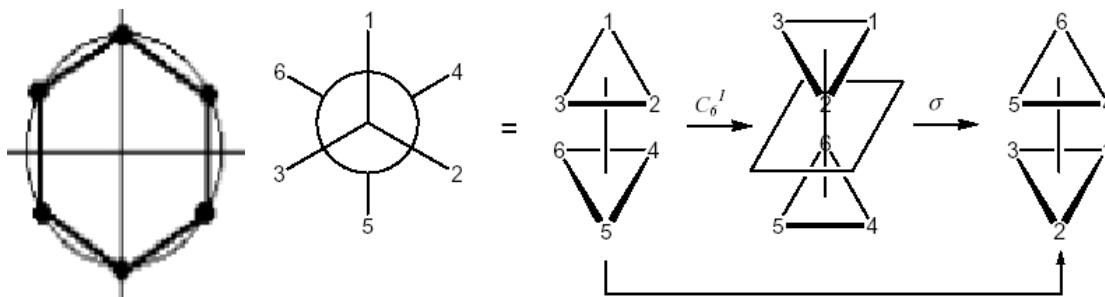


Figura 4.16.

Stânga: reprezentarea rotației de 60° (C_6); dreapta: axa (1 – 5) de rotație de ordinul 6 combinată cu reflexia în planul perpendicular pe ea generează rotația improprie (S_6) pentru molecula C_2H_6 [38].

Explicația acestui fapt rezidă în definiția rotației improprii, care pentru ordinele pare ($2n$, $n=3$ în cazul de față) generează operațiile $S_{2n}^1, S_{2n}^2, S_{2n}^3, \dots, S_{2n}^{2n} = C_{2n}^{2n} \times \sigma^{2n} = E$ regăsindu-se practic după $2n$ operații starea inițială. Acest lucru nu se întâmplă în cazul S_{2n+1} pentru care după $2n+1$ operații improprii se obține: $S_{2n+1}^{2n+1} = C_{2n+1}^{2n+1} \times \sigma^{2n+1} = E \times \sigma = \sigma$, în loc de operația identică E ; acest fapt implică necesitatea dedublării celor $2n+1$ operații, devenind $2(2n+1)$ operații, pentru a se reobține identitatea $\sigma^2 = E$.

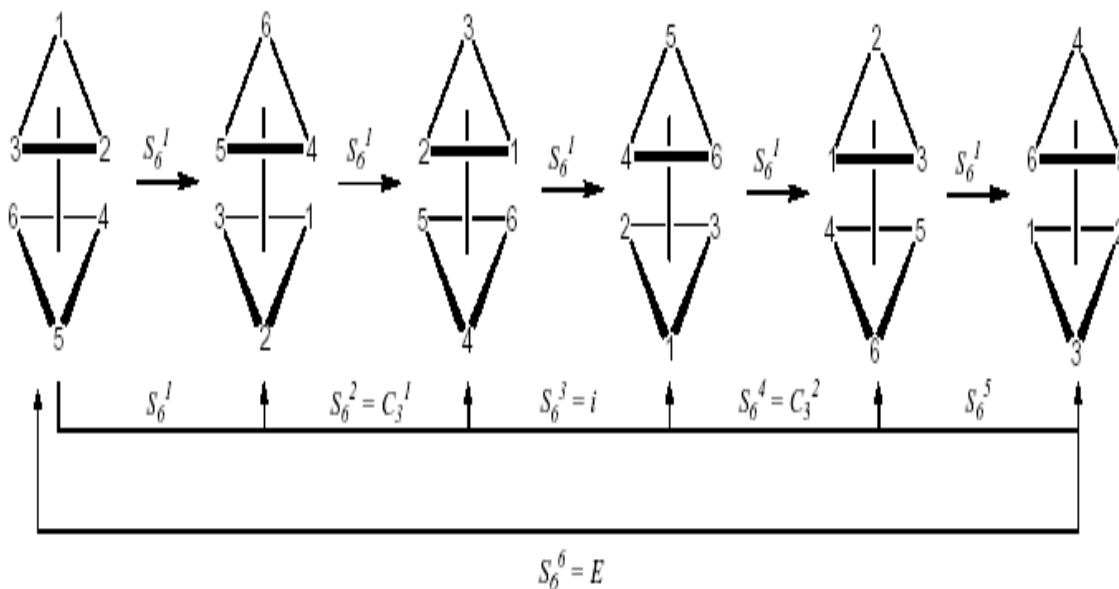


Figura 4.17.

Rotațiile S_6 succesive ale moleculei de etan [38].

În plus, din aceleași considerente aici expuse, cazul rotațiilor improprii pare S_{2n} recomandă *întotdeauna* prezența axelor de rotație (proprii) de ordin $2n/2 = n$: C_n .

Altfel spus, operațiile rotațiilor improprii de ordin par se pot întotdeauna rescrie prin operații echivalente. În cazul axei de rotație improprii de ordinul 6 se pot scrie echivalențele: $S_6^2 = C_6^2 \times \sigma^2 = C_3 \times E = C_3$, $S_6^3 = C_6^3 \times \sigma^3 = C_2 \times \sigma = i$, $S_6^4 = C_6^4 \times \sigma^4 = C_3^2 \times E = C_3^2$, ceea ce face ca setul complet al operațiilor de simetrie generate de axa improprie S_6 să se scrie că mulțimea de operații: $S_6 = \{S_6, C_3, i, C_3^2, S_6^5, E\}$, din care se remarcă sub-setul rotațiilor generate de prezența axei $C_3 = \{C_3, C_3^2, E\}$.

O ultimă observație aici, *absența* axelor de simetrie improprii de rotație este adevăratul test pentru atribuirea *chiralității* (*disimetriei*) unei molecule. Cum chiralitatea caracterizează structuri ale căror imagine în oglindă nu se suprapun, deseori se greșește considerându-se absența planelor de oglindire σ sau a centrului de inversie i ca semnale suficiente pentru atribuirea chiralității.

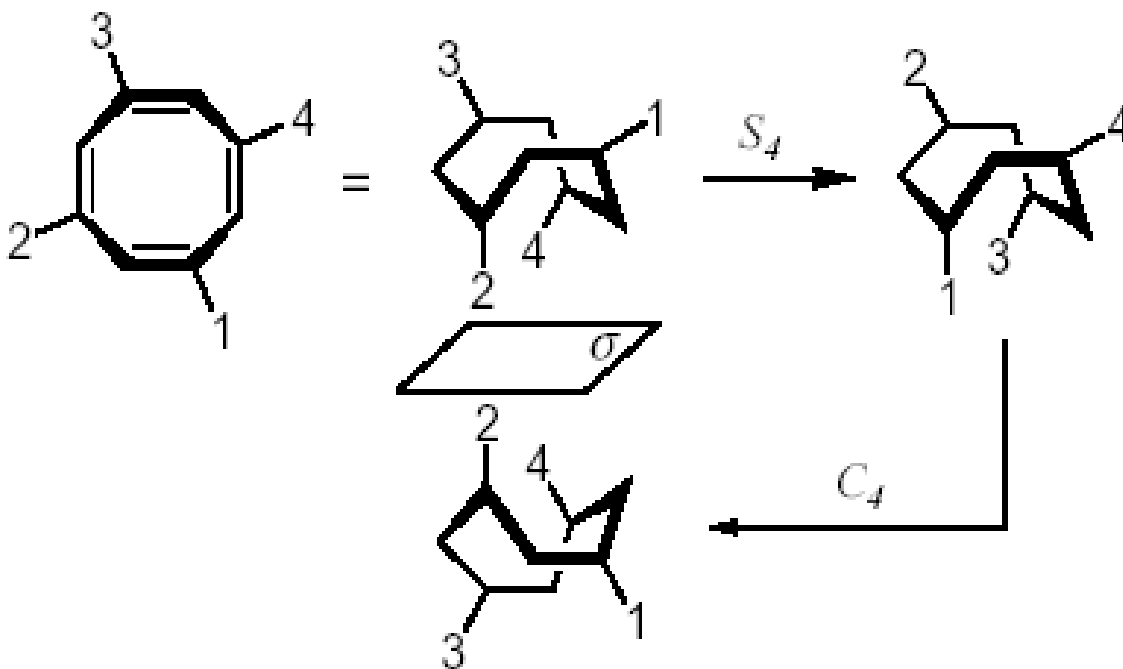


Figura 4.18.

Test pentru non-chiralitatea moleculei 1, 3, 5, 7-tetrametil ciclooctatetran [38].

Figura 4.18 exemplifică un caz molecular în care lipsesc planele de reflexie și centrul de inversie și totuși molecula nu este chirală datorită prezenței axei de rotație improprii S_4 .

Simetriile superioare ordinului 6 se tratează în mod similar. Demnă de amintit este influența solidelor platonice în caracterizarea simetriilor, a se vedea și Figura 4.19.



Figura 4.19.

Stânga: modelul universului după Kepler [45]; dreapta: mozaic din catedrala San Marco, Veneția, 1425-1430 [46].

Remarcabil, solidele platonice sunt singurele poliedre regulate posibile (fețele sunt poligoane regulate, vârfurile și muchiile sunt echivalente – adică interschimbabile prin operații de simetrie) [47].

Acest lucru poate fi cu ușurință demonstrat dacă se ține seama că pentru construcția unui poliedru trebuie ca cel puțin 3 fețe poligonale să aibă un punct comun într-o construcție piramidală (non-planară) închisă.

Astfel că fețe triunghiuri se pot 3, 4 și 5 triunghiuri echilaterale cu un vârf comun, deja cu 6 triunghiuri echilaterale vârf-la-vârf se regăsește 360^0 dar într-o manieră planară, nespațială.

Ca pătrate se pot folosi doar combinația a 3 pătrate cu un varf comun, deja 4 pătrate compromițând din nou spațialitatea construcției. Se mai pot cupla 3 pentagoane (108^0 la fiecare vârf) în jurul unui vârf comun.

Orice alte combinații sau generează structuri planare, sau depășesc o rotație completă de 360^0 .

Astfel rezultă *tetraedrul*, *cubul*, *octaedrul*, *dodecaedrul* și *icosaedrul*. Merită amintit cum aceste solide platonice au fost imaginate de Kepler, tocmai prin bogăția operațiilor lor de simetrie, ca modelul prin care însuși sistemul planetar era construit, prin înscrierile reciproce ale acestor structuri, Figura 4.19-stânga. Astfel, tetraedrul separa planetele Marte și Jupiter, cubul planetele Jupiter și Saturn, octaedrul separa Mercur de Venus, dodecaedrul Pământul și Marte, iar icosaedrul se interpunea între Venus și Pamânt.

Deși spectaculoasă, ideea s-a dovedit una greșită odată cu descoperirea celorlalte 3 planete din sistemul solar al Pământului, însă a generat viabila noțiune de *împachetare* a structurilor simetrice, aici sub forma înscrierilor reciproce. Nu întâmplător Kepler a lansat ulterior una dintre cele mai dificile conjecturi geometrice, doar foarte recent demonstrată, *teorema împachetărilor cristaline* [47].

În orice caz, secțiunea de față a evidențiat semnificația deopotrivă istorică și mistică a *numărului* ca și reprezentarea sa prin simetria căruia îi este asociat.

Tabelul 4.I.

Tipurile elementelor și a operațiilor de simetrie asociate.

<i>Element</i>	<i>Operație</i>
<i>Centru de inversie</i>	i
	Transformarea de inversie (identică cu operația S_2). În sistemele carteziene generează inversia coordonatelor: $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$.
<i>Axa proprie de rotație</i>	C_n
	Rotația (pozitivă în sens orar) cu unghiul de $2\pi/n$ radiani, cu n număr natural. Axa cu cel mai mare n se numește axa principală de rotație.
	C_n^p
	Rotația (pozitivă în sens orar) cu unghiul $2p\pi/n$ radiani, cu n natural și p întreg.
<i>Axa improprie de rotație</i>	S_n
	Rotație (pozitivă în sens orar) cu unghiul $2\pi/n$ radiani urmată de reflexie în planul perpendicular pe axa de rotație.
	σ_h
	Reflexia orizontală – în planul ce trece prin origine și este <i>perpendicular</i> pe axa principală de rotație.
<i>Plan de oglindire</i>	σ_v
	Reflexia verticală – în planul ce trece prin origine și <i>conține</i> axa principală de rotație.
	σ_d
	Reflexia diagonală sau diedrală – un caz special al reflexiei verticale σ_v dar față de planul care <i>bisectează în plus</i> și unghiul dintre axele C_2 perpendiculare pe axa principală de rotație.
-	E
	Transformarea identică

La acest punct trebuie făcută distincția între *elementele de simetrie* (planul, centrul de simetrie sau inversie, axele proprii sau improprie de rotație) și *operațiile de simetrie asociate* (reflexia în plan, inversia față de centru, rotațiile succesive în jurul axei de rotație, rotațiile urmate de reflexiile pe planul perpendicular pe axa de rotație), respectiv.

Tabelul 4.I sintetizează notațiile și semnificațiile elementelor și operațiilor de simetrie.

4.2. Grupurile de Simetrie



S-a expus în secțiunea precedentă cum elementele de simetrie ale unei structuri generează operațiile asociate.

Relația număr \rightarrow simetrie este evidentă la nivelul axelor de rotație dar mai puțin clară în raport cu celelalte operații și cu atât mai puțin imediată când este vorba de a caracteriza global, printr-un unic număr, toate operațiile de simetrie admise de o structură.

Cu alte cuvinte, pornindu-se de la numerele pitagoreice (1, 2, 3, 4) acestea s-au identificat cu ordinul axelor principale de rotație corelat și față de care s-au identificat și introdus și celelalte operații de simetrie posibile.

Cum poate fi acum recuperată relația inversă?

O riguroasă reprezentare a conexiunii inverse *operații de simetrie* \rightarrow număr va fi expusă în continuare și privește noțiunea de grup.

Grupul, G , se construiește dintr-o colecție (mulțime) de obiecte a, b, c, \dots ce sunt intercorelate printr-o lege (se va nota cu „ \times ”) de transformare reciprocă numită *legea de transformare (multiplicare sau compunere „ \times ”) a grupului* și care satisface patru condiții [48].

IG). Oricare ar fi obiectele a și b din G legea \times le transformă în produsul $a \times b = c$ și el obiect din G . Evident, această regulă se aplică și pentru cazul $a=b$.

Această proprietate atestă calitatea de *lege de compoziție internă* a operației „ \times ”.

Altă observație aici este aceea că legea \times nu trebuie să fie neapărat comutativă, adică produsul invers $b \times a = d$ nu trebuie să fie neapărat egal cu $c = a \times b$, însă ambele obiecte (c și d) trebuie să fie obiecte ale lui G . Dacă $c=d$ se va spune că legea \times este în plus și *comutativă* (sau *abeliană*) în raport cu obiectele lui G .

EG). În mulțimea G există *întotdeauna* un obiect e (numit *identic* sau *neutru*) și care prin multiplicare cu oricare alt obiect (de exemplu o) al grupului (și cu el însuși) lasă invariant obiectul respectiv indiferent de ordinea în care sunt considerate produsele (compunerile): $e \times o = o \times e = o$.

AG). Oricare ar fi obiectele a, b și c ale lui G , acestea posedă *proprietatea de asociativitate* în raport cu legea de compunere, adică: $a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$. Această proprietate trebuie satisfăcută independent de cea a comutativității, mai sus expusă.

RG). În fine, orice obiect o al lui G trebuie să posedă un *corespondent unic* numit *inversul* (sau *reciproc*) lui o , notat cu o^{-1} , și el din G , astfel încât produsul cu acesta să genereze elementul identic de mai sus: $o \times o^{-1} = o^{-1} \times o = e$. Această proprietate numită *existența inversului* trebuie, din nou, să se verifice indiferent de comutativitatea obiectelor din G în raport cu legea \times .

În sumar, o mulțime G de obiecte se numește *grup în raport cu legea de compoziție* \times dacă legea respectivă este lege de compoziție internă (IG), generează obiectul identic sau neutru (EG), este asociativă (AG) și admite existența inversului sau reciprocului (RG) pentru oricare (adică pentru toate) obiectele lui G .

Dacă în plus legea \times este și comutativă pentru obiectele lui G se va spune că G este grup comutativ sau abelian.

ThRG). Utilă este și o consecință a acestor definiții, numită *teorema produsului inverșilor*, și care stabilește cum inversul produselor de oricâte obiecte din G este egal cu produsul în ordine inversă a inverșilor respectivelor obiecte: $(a \times b \times c \dots v \times w)^{-1} = w^{-1} \times v^{-1} \dots c^{-1} \times b^{-1} \times a^{-1}$.

Demonstrația este ușoară și se bazează pe inducția matematică. Ilustrăm aici primul pas doar, cazul produsului a două elemente din grupul G . Fie a și b obiecte din grupul G cu produsul $a \times b = c$, în raport cu legea grupului „ \times ”.

Atunci, fiind vorba de grupul G , există inversele a^{-1} și b^{-1} astfel încât $a \times a^{-1} = a^{-1} \times a = e$ și respectiv $b \times b^{-1} = b^{-1} \times b = e$, fiind e elementul neutru al grupului. Grupul nu trebuie să fie neapărat abelian.

Prin multiplicarea lui c la dreapta sa cu produsul $b^{-1} \times a^{-1}$ se obține $a \times b \times (b^{-1} \times a^{-1}) = c \times (b^{-1} \times a^{-1})$, de unde, prin aplicarea în stânga egalului condiția asociativității grupului (AG) identitatea precedentă se poate rescrie echivalent: $a \times e \times a^{-1} = c \times (b^{-1} \times a^{-1})$, de unde, mai departe, aplicându-se în stânga egalului acțiunea (de două ori) a obiectului neutru al grupului (EG) se obține în final: $e = c \times (b^{-1} \times a^{-1})$.

Ultimul pas constă în multiplicarea ultimei identități la stânga cu c^{-1} și luându-se în considerare din nou efectul acțiunii obiectului neutru asupra obiectelor grupului (EG) rezultă imediat egalitatea: $c^{-1} = b^{-1} \times a^{-1}$.

Substituindu-se acum c cu forma lui inițială rezultă identitatea $(a \times b)^{-1} = b^{-1} \times a^{-1}$.

În mod analog se demonstrează identități similare pentru oricâte produse similare formate între obiecte ale grupului G .

Obiectele împreună cu legea de compunere a grupului alcătuiesc așa numita *tablă (tabelă) de multiplicare* a grupului, a se vedea mai jos exemplul grupului G_3 cu 3 obiecte: e, a, b .

G_3	e	a	b
e	?	?	?
a	?	?	?
b	?	?	?

Tabla de multiplicare trebuie să acopere toate combinațiile posibile dintre obiectele grupului în raport cu legea sa de compunere internă.

ThTG). Completarea tabelii grupului trebuie însă să țină cont de altă teoremă fundamentală, *teorema de rearanjare* a tabelii grupului: fiecare linie și coloană a tabelii unui grup conține obiecte ale grupului, fiecare luat o singură dată, astfel încât să nu se poată forma 2 coloane sau 2 linii cu obiectele aranjate identic.

Altfel spus, fiecare linie sau coloană este o rearanjare diversă a obiectelor grupului.

Demonstrația este foarte simplă și ține cont de legea internă de compoziție a grupului care nu poate produce „nici mai multe nici mai puține” obiecte decât are grupul.

Numărul total al obiectelor unui grup se numește *ordinul grupului*.

Astfel, în cazul G_3 se pot completa imediat linia și coloana a două pe baza acțiunii obiectului neutru din grup (EG) obținându-se tabela intermediară ce urmează.

G_3	e	a	b
e	e	a	b
a	a	?	?
b	b	?	?

În continuare, trebuie ținut cont de existența obiectelor inverse în grup (RG) și de faptul că două obiecte diferite din grup se pot compune în așa fel încât produsul lor are un rezultat unic și diferit de orice alte combinații ale oricăruia din obiectele produsului cu restul obiectelor grupului.

În aceste condiții ultima tabelă de mai sus se poate completa într-un sigur mod, cel care este redat mai jos.

G_3	e	a	b
e	e	a	b
a	a	b	e
b	b	e	a

Această unicitate a fiecărei tabele de grup conferă grupului puterea de reprezentare a oricărei realități fizico-chimice în care se poate identifica tipul obiectelor și a legii de compoziție.

În cazul structurilor moleculare, de exemplu, s-a analizat în secțiunea precedentă prezența elementelor și a operațiilor de simetrie. Remarcabil, operațiile de simetrie se pot constitui ca obiecte ale unui grup, generând prin urmare grupul asociat.

Mai mult, odată identificat grupul asociat simetriei, rezultă ordinul grupului (numărul total de operații de simetrie) cuantificat, prin asocierea unui număr (!). Se restabilește astfel caracterizarea simetriei prin numere într-o

manieră globală, care, prin intermediul grupului asociat, ia în considerare toate operațiile de simetrie – obiectele grupului.

Acum se înțelege și de ce s-a evitat folosirea titlaturii de elemente ale grupului și s-a preferat nominarea lor ca obiecte ale grupului.

Tocmai pentru a se evita confuzia când se identifică operațiile de simetrie cu obiectele grupului, pentru că simetria face distincție între elemente și operații, a se vedea Tabelul 4.I, diferența conceptuală fiind notabilă: elementele de simetrie *generează* operațiile de simetrie.

Prin urmare s-a evitat o formulare de genul „operațiile de simetrie sunt elemente ale grupului asociat”, astfel încât să se păstreze diferența dintre elemente și operații la nivelul de simetrie.

Prin convenție așadar se vorbește despre obiectele grupului identificate cu operațiile de simetrie.

Ca exemplu de lucru, se va considera molecula de amoniac, Figura 4.7, pentru care setul întreg de operații de simetrie conține obiectele așa numitului grup C_{3v} : $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$, cu tabla de compoziție prezentată în continuare.

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

Tabla lui C_{3v} mai sus expusă corespunde tuturor operațiilor de simetrie și a compunerilor lor, satisfăcând totodată teorema reraanjării tablei, ThTG, astfel încât pe fiecare linie și coloană se regăsesc toate operațiile dar în mod diferit aranjate.

Ordinul grupului C_{3v} este așadar $g=6$. De multe ori însă este greoaie gestionarea întregului grup de operații de simetrie, fiind utilă recurgerea la subunități ale sale.

Două subunități ale grupului sunt esențiale, *subgrupurile* și clasele grupului, și vor fi analizate separat în cele ce urmează.

Subgrupul este „un grup mic” inclus în grupul total, altfel spus o submulțime de obiecte (operații de simetrie aici) care respectă toate cele 4 condiții de grup față de aceeași lege de compoziție ca și grupul mare în care este inclus.

De exemplu, în cazul grupului C_{3v} se identifică 2 subgrupuri: cel format doar din operația unitate E și subgrupul rotațiilor pure $C_3 = \{C_3, C_3^2, C_3^3=E\}$ al

lui C_{3v} , cu tablele de compoziție marcate ca sub-table (table incluse) în tabla grupului mare C_{3v} .

Mai mult, datorită ciclicității operațiilor de simetrie la rotație din subgrupul pur al rotațiilor C_3 , un astfel de grup se va numi *grup ciclic*. Orice grup ciclic este abelian, proprietate naturală derivată din natura obiectelor grupului: doar rotații, prin natura lor comutative.

O proprietate importantă a subgrupurilor, PS, spune că ordinul s al subgrupului este un multiplu natural al ordinului g al grupului mare, $g/s=n(\text{atural})$, însă nu este generală validă inversa și anume că grupul mare G are atâtea subgrupuri câți divizori are ordinul său g . De exemplu, este clar că $g(C_{3v})=2s(C_3)$ deoarece $g(C_{3v})=6$ iar $s(C_3)=3$, însă C_{3v} nu are patru subgrupuri chiar dacă ordinul sau 6 are patru divizori naturali: 1, 2, 3 și 6.

Clasa este o altă subunitate importantă a unui grup și exprimă mulțimea completă de operații (de simetrie aici) *conjugate*.

Două operații (de simetrie) a și b se numesc conjugate în aceeași clasă dacă există o altă operație (de simetrie) q în grup (nu neapărat din aceeași clasă cu a și b) care transformă a în b printr-o operație numită de *similaritate*, de forma: $b=q^{-1} \times a \times q$.

În continuare se vor expune câteva proprietăți ale claselor.

PC1). Orice obiect a din grup este conjugatul lui însuși. Foarte adevărat, devreme ce pentru orice obiect a din grup există obiectul neutru e astfel încat $a=e^{-1} \times a \times e$, conform definițiilor de grup (EG, RG, AG).

PC2). Dacă a este conjugat cu b , adică dacă există q din grup astfel încât $a=q^{-1} \times b \times q$ atunci există și un alt obiect din grup x astfel încat $b=x^{-1} \times a \times x$. Acest lucru se demonstrează cautând pe x din grup.

Dacă se combină cele două forme de similaritate anterioare se poate obține de exemplu $b = x^{-1} \times (q^{-1} \times b \times q) \times x$, expresie, care regrupată conform regulii asociative în grup (AG) devine $b = (x^{-1} \times q^{-1}) \times b \times (q \times x)$, egalitate satisfăcută dacă și numai dacă q și x sunt inverse reciproce în grup, și cum orice q din grup are un invers în grup (RG) s-a găsit $x = q^{-1}$ căutat.

PC3). Operația de similaritate (conjugarea) este tranzitivă, altfel spus, dacă a este conjugat cu b (există $x: a = x^{-1} \times b \times x$) și separat și cu c (există $y: a = y^{-1} \times c \times y$) atunci b și c sunt deasemea conjugate, adică există $z: b = z^{-1} \times c \times z$. Din nou demonstrația înseamnă găsirea obiectului z din grup. Din similaritatea lui a cu b și c se poate scrie egalitatea: $(a =) x^{-1} \times b \times x = y^{-1} \times c \times y$, de unde, aplicându-se regulile de definiție ale grupului, legea inversului RG și asociativitatea AG, se multiplică succesiv la stânga și la dreapta egalitatea anterioară cu x și cu x^{-1} obținându-se după regrupare transformarea de similaritate $b = (x \times y^{-1}) \times c \times (y \times x^{-1})$.

Legea RG spune că există întotdeauna inversia obiectelor dintr-un grup și împreună cu regula IG care recomandă orice compoziție din grup ca fiind

internă, rezultă obiectul căutat: $z = y \times x^{-1}$ ce asigură conjugarea (similaritatea) lui b cu c .

Mai rămâne doar exemplificarea pe un caz concret, și se va analiza grupul C_{3v} cu tabla de multiplicare prezentată anterior.

Pentru aceasta, se va considera fiecare operație a grupului și se vor opera transformări de similaritate cu toate operațiile existente în grup. În final se vor forma clasele din acele mulțimi de operații de simetrie care se transformă una în alta.

De exemplu, se va considera operația de rotație C_3 pentru care se vor forma toate transformările de similaritate cu toate operațiile grupului și se vor evalua compunerile pe baza tablei de multiplicare a lui C_{3v} .

Astfel se obține:

$$\begin{aligned} E^{-1} \times (C_3 \times E) &= E^{-1} \times C_3 = E \times C_3 = C_3 \\ C_3^{-1} \times (C_3 \times C_3) &= C_3^{-1} \times C_3^2 = C_3^2 \times C_3^2 = C_3 \\ (C_3^2)^{-1} \times (C_3 \times C_3^2) &= (C_3^2)^{-1} \times E = C_3 \times E = C_3 \\ \sigma_v^{-1} \times (C_3 \times \sigma_v) &= \sigma_v^{-1} \times \sigma_v'' = \sigma_v \times \sigma_v'' = C_3^2 \\ \sigma_v'^{-1} \times (C_3 \times \sigma_v') &= \sigma_v'^{-1} \times \sigma_v = \sigma_v' \times \sigma_v = C_3^2 \\ \sigma_v''^{-1} \times (C_3 \times \sigma_v'') &= \sigma_v''^{-1} \times \sigma_v' = \sigma_v'' \times \sigma_v' = C_3^2 \end{aligned}$$

Rezultă prin urmare cum C_3 se transformă doar din C_3 în C_3^2 prin orice acțiune de similaritate cu operațiile grupului.

Relații asemănătoare rezultă când se analizează similaritățile operației C_3^2 și se găsește cum de asemenea C_3^2 se transformă doar în C_3 și C_3^2 . Așadar C_3 și C_3^2 sunt conjugate și aparțin aceleiași clase în grupul C_{3v} .

Tot pe baza tablei de multiplicare în C_{3v} se probează similaritățile operațiilor de simetrie la oglindire, pentru fiecare oglindire σ_v , σ_v' , σ_v'' în parte, și se găsește în final cum oricare dintre aceste operații se transformă prin orice acțiune de similaritate tot într-o operație de oglindire, fiind deci conjugate și aparținând aceleiași clase.

În consecință, *stabilirea claselor unui grup restrânge numărul total de operații ale grupului la cele conjugate, similare sau echivalente*. Astfel, ca exemplu, grupul C_{3v} admite 3 clase: E , $2C_3$, și $3\sigma_v$, care marchează separarea pe clase de operații echivalente: identitatea (mereu prezentă ca și clasa distinctă), rotațiile proprii, și oglindirile.

Analize similare: identificarea elementelor de simetrie, a operațiilor de simetrie, construcția tablei multiplicative, gruparea în clase de operații conjugate (echivalente), se pot efectua pentru fiecare din cele cinci structuri platonice.

De remarcat cum, în cazul tetraedrului, din grupului rotațiilor pure $T = \{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2\}$ se poate genera încă un grup tetraedric și anume acela prin compunerea obiectelor (operațiilor) lui T cu cele trei operații σ_h (ce conțin perechi de axe C_2 pentru care se lasă invariante rotațiile în jurul lor): $T_h = 3\sigma_h \times$

$$T = \{3\sigma_h, 4[S_6], 3C_2\} = \{3\sigma_h, 4S_6^1, 4C_3 (=S_6^2), i (=C_2 =S_6^3), 4C_3^2(=S_6^4), S_6^5, E(=S_6^6), 3C_2\}.$$

Mai general, în dorința de sistematizare a informațiilor de simetrie din perspectiva reprezentărilor de grup merită notat faptul că toate operațiile de simetrie introduse, exemplificate și analizate în secțiunea precedentă se efectuează în raport cu elemente de simetrie (axe, plane, centru) care toate se intersectează într-un *punct*. Prin urmare grupurile care înglobează aceste operații de simetrie se vor denumi *grupuri punctuale de simetrie*.

Tabelul 4.II.

Tipurile, notația și caracterizarea grupurilor punctuale

Tipul	Notația	Caracteristică
Grupuri cu un sigur element de simetrie	C_1	doar E
	C_s	E și σ
	C_i	E și i
	C_n	E și C_n
	S_n	$n=2k, k$ natural
Grupuri cu mai mult de un element de simetrie	D_n	axa C_n și n axe $C_2 \perp C_n$
	C_{nh}	axa C_n și un plan $\sigma \perp C_n$
	C_{nv}	axa C_n și două sau mai multe σ ce conțin C_n
	D_{nd}	axa C_n, n axe $C_2 \perp$ pe C_n, n plane diedrale paralele cu C_n și care bisectează unghiurile dintre cele n axe $\perp C_n$
	D_{nh}	axa C_n, n axe $C_2 \perp$ pe $C_n, \text{și un plan } \sigma \perp C_n$
Grupuri speciale	$C_{\infty v}$	structuri liniare <i>fară</i> i
	$D_{\infty h}$	structuri liniare <i>cu</i> i
	T_d	Grupuri tetraedrice, include T_h și T
	O_h	Grupuri octaedrice, include O
	I_h	Grupuri icosaedrice, include I

Aceste grupuri punctuale pot fi de trei tipuri de bază: conținând operații de simetrie în jurul unui singur element de simetrie, în jurul a mai mult de un element de simetrie și așa numitele grupuri „speciale” (în care intră și grupurile simetriilor structurilor platonice).

Enumerarea și descrierea grupurilor conținute în fiecare din aceste tipuri de grupuri punctuale, sunt redată în Tabelul 4.II în notația Schönflies. Această notație are un avantaj și un dezavantaj; dezavantajul este că se notează întregul grup cu simboluri care de multe ori coincid cu câte o operație (obiect) din grup;

dar acest lucru este și un avantaj în sensul în care simbolizează trasătura generală a grupului și ce elemente de simetrie conține.

În Tabelul 4.III, în schimb, sunt și mai mult detaliate tipurile de grupuri din Tabelul 4.II specificându-se operațiile de simetrie (deja grupate în clase) pe care le admite fiecare grup punctual în parte, ordinul grupului, notațiile Shönflies alături de cea Internațională (Hermann-Mauguin) și cea de simetrie, precum și izomorfismele grupului respectiv.

Tabelul 4.III.

Operațiile de simetrie organizate în grupuri punctuale, notațiile și izomorfismele asociate.

Operații de Simetrie	Ordin	Notația Schönflies	Notația Internațională	Notația de Simetrie	Izomorfism
$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$	12	T	$\underline{23}$	$\underline{23}$	
$E, 8C_3, 3C_2, 3\sigma_v, i, 8S_6$	24	T_h	$\underline{m3}$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	
$E, 6C_4, 8C_3, 3C_2, 6C_2'$	24	O	$\underline{432}$	$\underline{432}$	T_d
$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	24	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	O
$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2', i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	48	O_h	$\underline{m3m}$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	
E, C_4, C_2, C_4^3	4	C_4	$\underline{4}$	$\underline{4}$	S_4
E, S_4, C_2, S_4^3	4	S_4	$\underline{4}$	$\underline{4}$	C_4
$E, C_4, C_2, C_4^3, i, S_4^3, \sigma_h, S_4$	8	C_{4h}	$\underline{4/m}$	$\frac{4}{m}$	
$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2''$	8	D_4	$\underline{422}$	$\underline{422}$	C_{4v}, D_{2d}
$E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	8	C_{4v}	$\underline{4mm}$	$\underline{4mm}$	D_4, D_{2d}
$E, 2S_4, C_2, 2C_2', 2\sigma_d$	8	$D_{2d} (V_d)$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	D_4, C_{4v}
$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	16	D_{4h}	$\underline{4/mmm}$	$\frac{4}{m}\frac{4}{m}\frac{4}{m}$	
E, C_2, C_2', C_2''	4	$D_2 (V)$	$\underline{222}$	$\underline{222}$	C_{2v}, C_{2h}
$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$	4	C_{2v}	$\underline{mm2}$	$\underline{mm2}$	D_2, C_{2h}

$E, C_2, C_2', C_2'', i, \sigma, \sigma', \sigma''$	8	$D_{2h} (V_h)$	\underline{mmm}	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	
E, C_2	2	C_2	$\underline{2}$	$\underline{2}$	C_s, C_i
E, σ_h	2	$C_s (C_{1h})$	\underline{m}	\underline{m}	C_2, C_i
E, C_2, i, σ_h	4	C_{2h}	$\underline{2/m}$	$\frac{2}{m}$	D_2, C_{2v}
E	1	C_1	$\underline{1}$	$\underline{1}$	
E, i	2	$C_i (S_2)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	C_s, C_2
E, C_3, C_3^2	3	C_3	$\underline{3}$	$\underline{3}$	
$E, C_3, C_3^2, i, S_6^5, S_6$	6	$S_6 (C_{3i})$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	C_6, C_{3h}
$E, 2C_3, 3C_2$	6	D_3	$\underline{32}$	$\underline{32}$	C_{3v}
$E, 2C_3, 3\sigma_v$	6	C_{3v}	$\underline{3m}$	$\underline{3m}$	D_3
$E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d$	12	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3} \frac{2}{m}$	C_{6v}, D_6, D_{3h}
$E, C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5$	6	C_6	$\underline{6}$	$\underline{6}$	S_6, C_{3h}
$E, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^2$	6	$C_{3h} (S_3)$	$\bar{6}$	$\bar{6}$	S_6, C_6
$E, C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5, i, S_3^2, S_6^5, \sigma_h, S_6, S_3$	12	C_{6h}	$\underline{6/m}$	$\frac{6}{m}$	
$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''$	12	D_6	$\underline{622}$	$\underline{622}$	C_{6v}, D_{3d}, D_{3h}
$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3\sigma_v, 3\sigma_d$	12	C_{6v}	$\underline{6mm}$	$\underline{6mm}$	D_6, D_{3d}, D_{3h}
$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	12	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	D_6, D_{3d}, C_{6v}
$E, 2C_6, 2C_5, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$	24	D_{6h}	$\underline{6/mmm}$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	
$E, 2C_\infty$	∞	C_∞	∞	-	
$E, 2C_\infty, i, 2S_\infty^\phi$	∞	$C_{\infty h}$	∞/m	-	
$E, 2C_\infty^\phi, \infty\sigma_v$	∞	$C_{\infty v}$	∞m	-	
$E, 2C_\infty^\phi, \infty\sigma_v, i, 2S_\infty^\phi, \infty C_2$	∞	$D_{\infty h}$	∞/mmm	-	
$E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4$	5	C_5	$\underline{5}$	-	
$E, S_8, C_4, S_8^3, C_2, S_8^5, C_4^3, S_8^7$	8	S_8	-	-	

$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2$	10	D_5	-	-	C_{5v}
$E, 2C_5, 2C_5^2, 5\sigma_v$	10	C_{5v}	-	-	D_5
$E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, \sigma_h, S_5, S_5^7, S_5^3, S_5^9$	10	C_{5h}	-	-	
$E, 2S_8, 2C_4, 2S_8^3, C_2, 4C_2', 4\sigma_d$	16	D_{4d}	-	-	
$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, i, 2S_{10}, 2S_{10}^3, 5\sigma_d$	20	D_{5d}	-	-	D_{5h}
$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^2, 5\sigma_d$	20	D_{5h}	-	-	D_{5d}
$E, 2S_{12}, 2C_6, 2S_4, 2C_3, 2S_{12}^5, C_2, 6C_2', 6\sigma_d$	24	D_{6d}	-	-	
$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2$	60	I	-	-	
$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma$	120	I_h	-	-	

Izomorfismul exprimă echivalența (matematică) dintre două sau mai multe grupuri.

Grupurile izomorfe posedă operații de simetrie diferite dar au același ordin. Izomorfismul prin urmare ajută la rearanjarea grupurilor în funcție de ordinele grupurilor precum în Tabelul 4.IV [49]: la ordine egale corespund grupuri izomorfe. Colecții de grupuri din cele izomorfe se pot grupa la rândul lor în așa numitele *grupuri abstracte*, precum în Tabelul 4.IV.

Ultimul item grup-simetrie rezidă în prezentarea, în Figura 4.20, a algoritmului de identificare a grupului asociat unei structuri moleculare din analiza elementelor de simetrie.

Din analiza Figurii 4.20 este clar cum în atribuirea grupului de simetrie unei structuri moleculare trebuie urmate, în mare, patru etape de selecție:

- i) stabilirea apartenenței la unul din grupurile speciale;

- ii) stabilirea non-existenței axei proprii de rotație dar remarcarea prezenței planelor de oglindire, a centrului de inversie sau a nici unui element adițional (caz în care este vorba de grupul C_1);
- iii) stabilirea existenței axei improprii de rotație S_{2n} : dacă *da* se identifică grupul S_{2n} , dacă *nu* se identifică grupul C_n ;
- iv) existența axei principale C_n se analizează în raport cu planele de oglindire (paralele și perpendiculare cu ea).

Tabelul 4.IV.

Grupurile punctuale clasificate după ordinul grupului (după izomorfism) – pe verticală, și după apartenența la același grup abstract – pe orizontală [49].

Ordin	S_n	C_n	C_{nh}	C_{nv}	D_n	D_{nd}	D_{nh}	Cubic	Icosaedral
1		C_1							
2	S_2	C_2	C_{1h}						
3		C_3							
4	S_4	C_4	C_{2h}	C_{2v}	D_2				
5		C_5							
6	S_6	C_6	C_{3h}	C_{3v}	D_3				
7		C_7							
8	S_8	C_8	C_{4h}	C_{4v}	D_4	D_{2d}	D_{2h}		
9		C_9							
10	S_{10}	C_{10}	C_{5h}	C_{5v}	D_5				
12	S_{12}		C_{6h}	C_{6v}	D_6	D_{3d}	D_{3h}	T	
14	S_{14}		C_{7h}	C_{7v}	D_7				
16	S_{16}		C_{8h}	C_{8v}	D_8	D_{4d}	D_{4h}		
18	S_{18}		C_{9h}	C_{9v}	D_9				
20	S_{20}		C_{10h}	C_{10v}	D_{10}	D_{5d}	D_{5h}		
24						D_{6d}	D_{6h}	O, T_d	
48								T_h	
60								O_h	
120									I
									I_h

În Figura 4.21 se prezintă în mod ilustrativ o serie de structuri moleculare la care s-a identificat grupul punctual căruia le aparțin, pe baza algoritmului din Figura 4.20 și explicitat mai sus.

În concluzie, structurile naturale și moleculare pot fi sistematizate prin identificarea succesivă a *elementelor*, *operațiilor de simetrie* și a *grupurilor asociate*, prin ale căror *ordine* se regăsește *numărul* nu doar ca simbol ci îmbogățit prin calitatea de măsură și reprezentare.

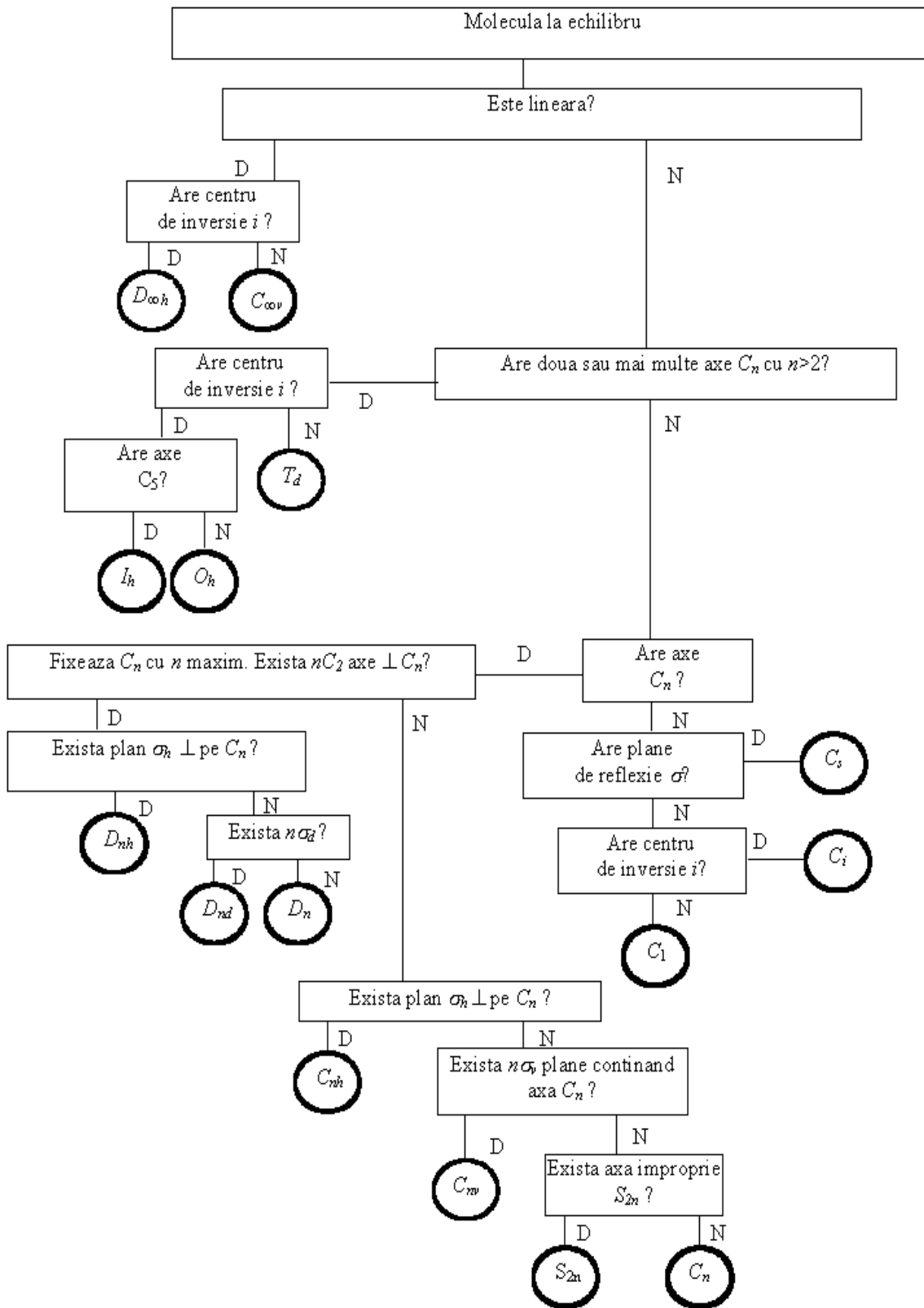


Figura 4.20.

Algoritmul clasificării moleculelor după grupul de simetrie [48].

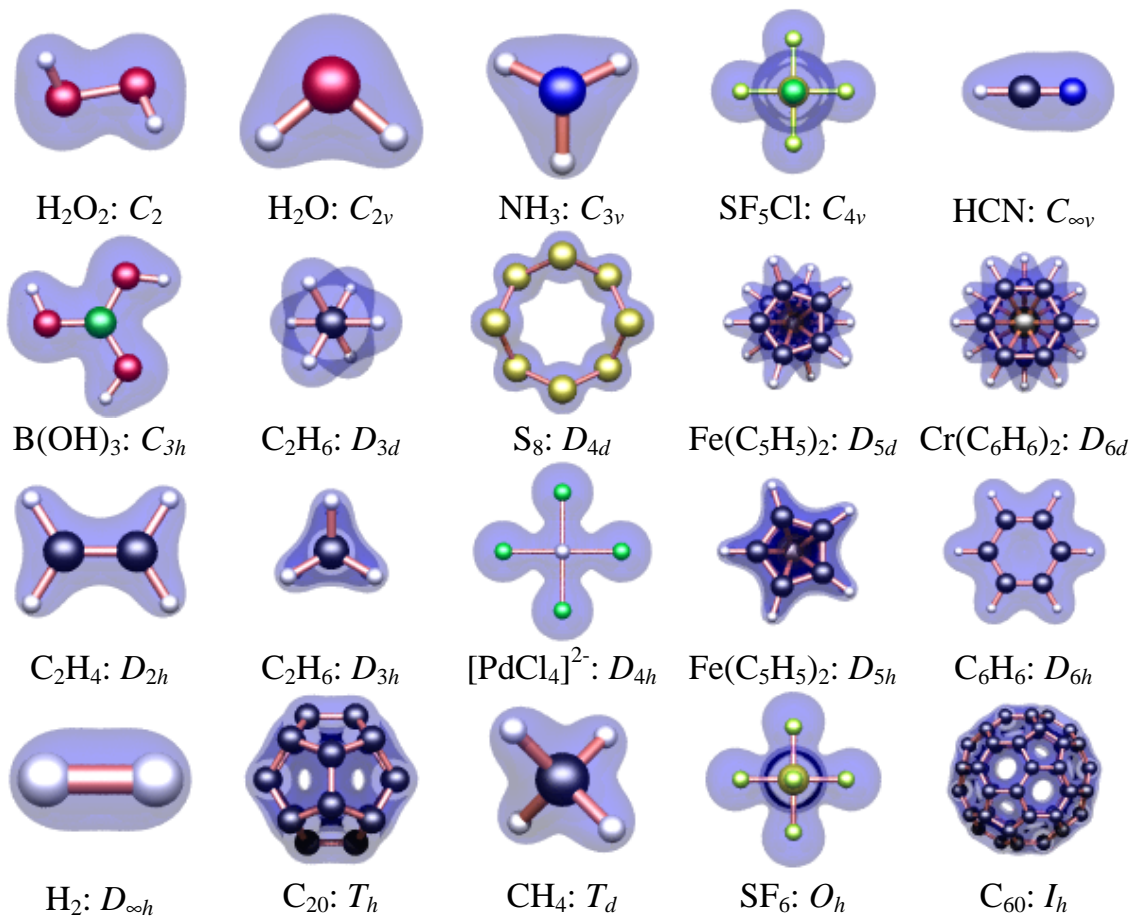


Figura 4.21.

Exemple de molecule cu identificarea grupurilor punctuale la care aparțin [50].

5. Simetria Cristalină



Principala caracteristică a solidelor cristaline e aranjarea periodică a particulelor constituente după cele trei direcții spațiale, cristalul având o formă geometrică limitată de fețe, muchii și colțuri cu o simetrie remarcabilă [50].

Aranjamentul periodic al particulelor e descris cu ajutorul unei rețele spațiale de puncte asociată structurii cristaline, denumită rețea cristalină; prin puncte ale rețelei înțelegându-se atomii, ionii sau moleculele care constituie rețeaua.

Datorită aranjării periodice a punctelor rețelei după cele trei direcții, rețeaua se poate împărți în celule congruente cu orientare identică. O asemenea celulă se construiește pe trei vectori necoplanari a_1 , a_2 , a_3 numiți vectori fundamentali, de bază, sau translații elementare (translația cu oricare din vectorii respectivi suprapune rețeaua peste ea însăși). Vectorii fundamentali au lungimea egală cu distanța minimă de periodicitate pe direcția respectivă. Astfel orice translație se face cu vectorul:

$$r_{nmp} = na_1 + ma_2 + pa_3 \quad (5.1)$$

unde n , m , p , sunt numere întregi pozitive sau negative, ce vor aduce prin translație rețeaua în coincidență cu ea însăși.

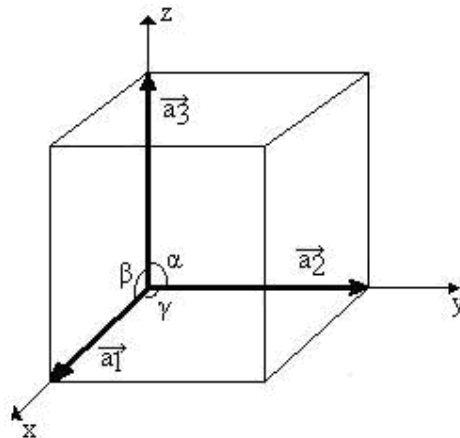


Figura 5.1.

Celula unitate cu sistemul cartezian atașat.

Vectorii de bază se pot alege în foarte multe feluri și fiecare alegere va defini un tip de celulă, denumită în general celulă fundamentală sau celulă elementară.

Celula fundamentală va mai fi caracterizată și de cele trei unghiuri (Figura 5.1), pe care le formează vectorii fundamentali între ei. Marimile $a_1, a_2, a_3, \alpha, \beta, \gamma$, sau parametrii cristalului (matricea cristalului) au valori specifice fiecărei substanțe cristaline.

În cazul general $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ și $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; volumul celulei este:

$$V = a_1(a_2 \times a_3) \quad (5.2)$$

Diferite modalități de alegerea a vectorilor fundamentali, respectiv a celulei fundamentale se pot ilustra mai simplu în cazul unei rețele bidimensionale (Figura 5.2) se observă că celulele de tip I respectiv III au aceeași suprafață și conțin număr identic de puncte (1 punct pe celulă) cu toate că au vectori de bază diferiți.

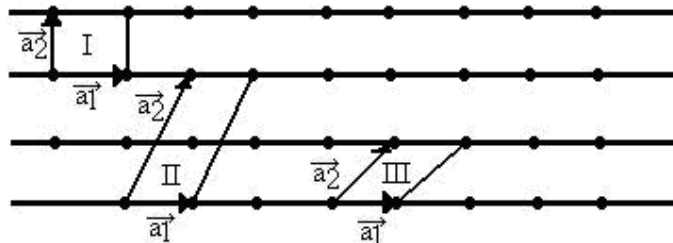


Figura 5.2.
Rețea bidimensională

Celulele care conțin un singur atom se numesc celule primitive și în consecință ele au volumul minim față de orice altă celulă. Prin translația celulei primitive dealungul vectorilor de bază se grupează toate punctele rețelei.

Celulele care conțin mai mulți atomi se numesc neprimitive (de exemplu celula II din Figura 5.2 conține doi atomi)

Numărul atomilor rețelei dintr-o celulă tridimensională e dat de relația:

$$n = n_i + \frac{1}{2}n_f + \frac{1}{8}n_c \quad (5.3)$$

unde n_i – numărul punctelor interioare,

n_f – numărul punctelor de pe fețe,

n_c – numărul punctelor din colțuri.

Studiul simetriei cristalului se face pe celule alese adecvat, care să descrie toate proprietățile de simetrie ale cristalului macroscopic.

Dacă sunt fixate translațiile elementare, respectiv axele cristalografice, se poate determina poziția oricărui atom din structură, respectiv poziția nodului

corespunzător din rețea. Vectorul de poziție al oricărui nod din rețeaua cristalină va fi dat de:

$$R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3 \quad , \quad (5.4)$$

unde n_1, n_2, n_3 , sunt numere pozitive sau negative.

În continuare, nodul respectiv îl vom simboliza prin setul de numere n_1, n_2, n_3 , închis în paranteze pătrate duble: $[[n_1, n_2, n_3]]$. În Figura 5.3 se indică coordonatele câtorva noduri, precum și modificările coordonatelor acestora la trecerea de la unul la altul.

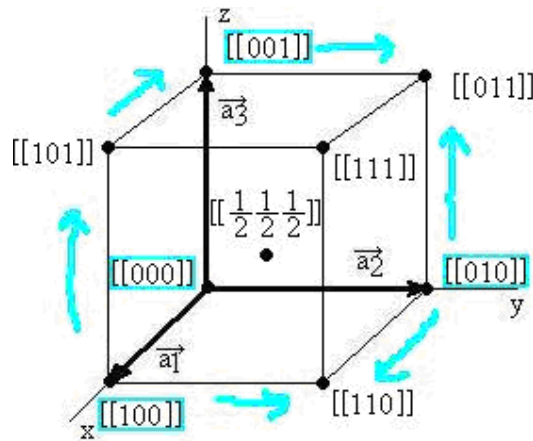


Figura 5.3.

Noduri Miller reprezentative în celula cubică.

Direcția cristalografică (sau șirul reticular) e direcția drepte care trece prin cel puțin 2 noduri ale rețelei. Evident că pe un asemenea șir reticular se vor afla o infinitate de noduri ale rețelei.

Direcțiile cristalografice se dau prin indicii direcțiilor paralelor cu ele care trec prin originea axelor, acești indici fiind coordonatele nodului celui mai apropiat de origine pe direcția respectivă, scrise în paranteze pătrate simple.

Dacă nodul cel mai apropiat de origine are vectorul de poziție în paranteze 4 șirul reticular corespunzător (și toate direcțiile paralele) se vor simboliza prin $[n_1, n_2, n_3]$.

Cei 3 indici ai direcției cristalografice se numesc indici Miller ai direcției.

Indici Miller ai axelor de coordonate vor fi: $[100]$ pentru axa Ox ; $[010]$ pentru axa Oy ; $[001]$: pentru axa Oz

În general planul cristalografic, format pe cel puțin 3 noduri necoliniare, poate fi simbolizat prin distanțele măsurat de la originea sistemului de axe până în punctele unde planul intersectează axele de coordonate. Luând parametrii a_1, a_2, a_3 , ca unități pe cele 3 axe, inversele acestor distanțe reprezintă indicii planului sau indicii Miller ai planului. Indicii Miller sunt întotdeauna numere

întregi pozitive sau negative și indică deci fracțiunile în care planul împarte translațiile elementare. Aceste numere se scriu în paranteze rotunde: $(h\ k\ l)$.

De exemplu, planul din Figura 5.4 are indicii Miller: $(2\ 1\ 1)$

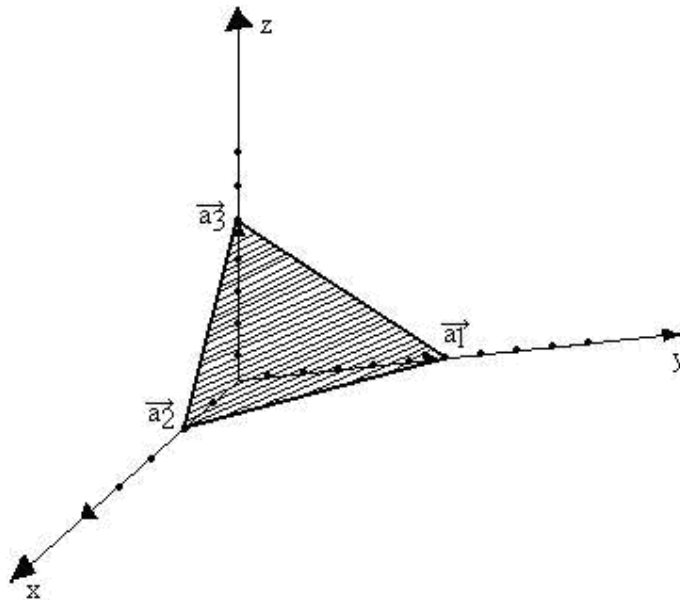


Figura 5.4.

Plan cristalografic cu tăieturile pe axele fundamentale.

Observații:

- i) Indicii Miller nu simbolizează un singur plan cristalografic ci familia de plane paralele cu planul cel mai apropiat de origine și echidistante între ele.
- ii) Planele paralele cu o axă cristalografică au indicii Miller corespunzător egal cu 0.
- iii) Planele ce intersectează axele de coordonate în zona negativă au indicii Miller corespunzător negativ, simbolizat cu o bară deasupra indicilor.
- iv) Planele de tipul $(nh\ nk\ nl)$ includ planele de tipul $(h\ k\ l)$, sunt de n ori mai numeroase, distanța interplanară este mai mică de n ori, $d_{nhnknl} = d_{hkl} / n$.
- v) Planele cu indicii Miller mici au o densitate de noduri mai mare decât cei cu indici Miller mai mari.
- vi) Dacă se trece de la un set de translații elementare a_1, a_2, a_3 la un altul a_1', a_2', a_3' astfel încât:

$$a_1' = A_{11}a_1 + A_{12}a_2 + A_{13}a_3$$

$$a_2' = A_{21}a_1 + A_{22}a_2 + A_{23}a_3$$

$$a_3' = A_{31}a_1 + A_{32}a_2 + A_{33}a_3 \quad (5.5)$$

unde A_{ij} sunt numere întregi iar setul $(a_i)_{i=1,2,3}$ este primitiv, atunci indicii Miller (h', k', l') ai unui plan față de translațiile elementare $(a_i')_{i=1,2,3}$ vor fi dați în funcție de indicii Miller $(h k l)$ față de setul $(a_i)_{i=1,2,3}$ prin relațiile:

$$\begin{aligned} h' &= A_{11}h + A_{12}k + A_{13}l \\ k' &= A_{21}h + A_{22}k + A_{23}l \\ l' &= A_{31}h + A_{32}k + A_{33}l \end{aligned} \quad (5.6)$$

Vectorii fundamentali servesc și ca axe de referință pentru cristale, fiind denumite axe cristalografice. Poziția unui punct în rețea, respectiv a unui atom în structura cristalină, se descrie în raport cu axele cristalografice alese.

Fiecărei rețele i se poate atașa un set convenabil ales de axe cristalografice. În cristalografie se folosesc 7 sisteme de axe, fiecare cu relații specifice de egalitate, respectiv de inegalitate, a lungimilor și unghiilor; aceste sisteme formează baza celor 7 sisteme cristaline prezentate în Tabelul 5.I.

Tabelul 5.I.
Sistemele cristaline

Sistemul	Caracteristicile dimensionale și unghiulare
<i>Triclinic</i>	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
<i>Monoclinic</i>	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<i>Rombic (sau ortorombic)</i>	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Tetragonal</i>	$a_1 = a_2 \neq a_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Trigonal</i>	$a_1 = a_2 = a_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<i>Hexagonal</i>	$a_1 = a_2 \neq a_3 ; \gamma = 120^\circ ; \beta = \alpha = 90^\circ$
<i>Cubic</i>	$a_1 = a_2 = a_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

În ceea ce privește grupurile cristalografice, acestea sunt construite prin combinarea elementelor de simetrie punctuale, care se intersectează într-un punct, abstrase din Tabelul 4.III.

Acestea se reduc la 32 de grupuri punctuale, specifice simetriilor cristaline, reprezentate de celulele elementare din Figura 5.5 [51].

Forma corpurilor este aleasă conform simetriei grupului punctual pentru a fi reprezentat, de exemplu pentru un grup tetragonal se va porni de la un corp pătrat ce va fi modificat în sensul satisfacerii simetriilor tetragonale.

Pentru schematizarea corpurilor se folosește un semn pe colțul de sus pe dreapta unei fațade laterale a corpului.

Când este efectuată o operație de simetrie semnul este modificat și multiplicat de câte ori sunt aplicabile elementele de simetrie.

Numărul de semne este astfel egal cu numărul de ordine al grupului. Schema procedurii dezvăluie “generarea” naturii simetriei.

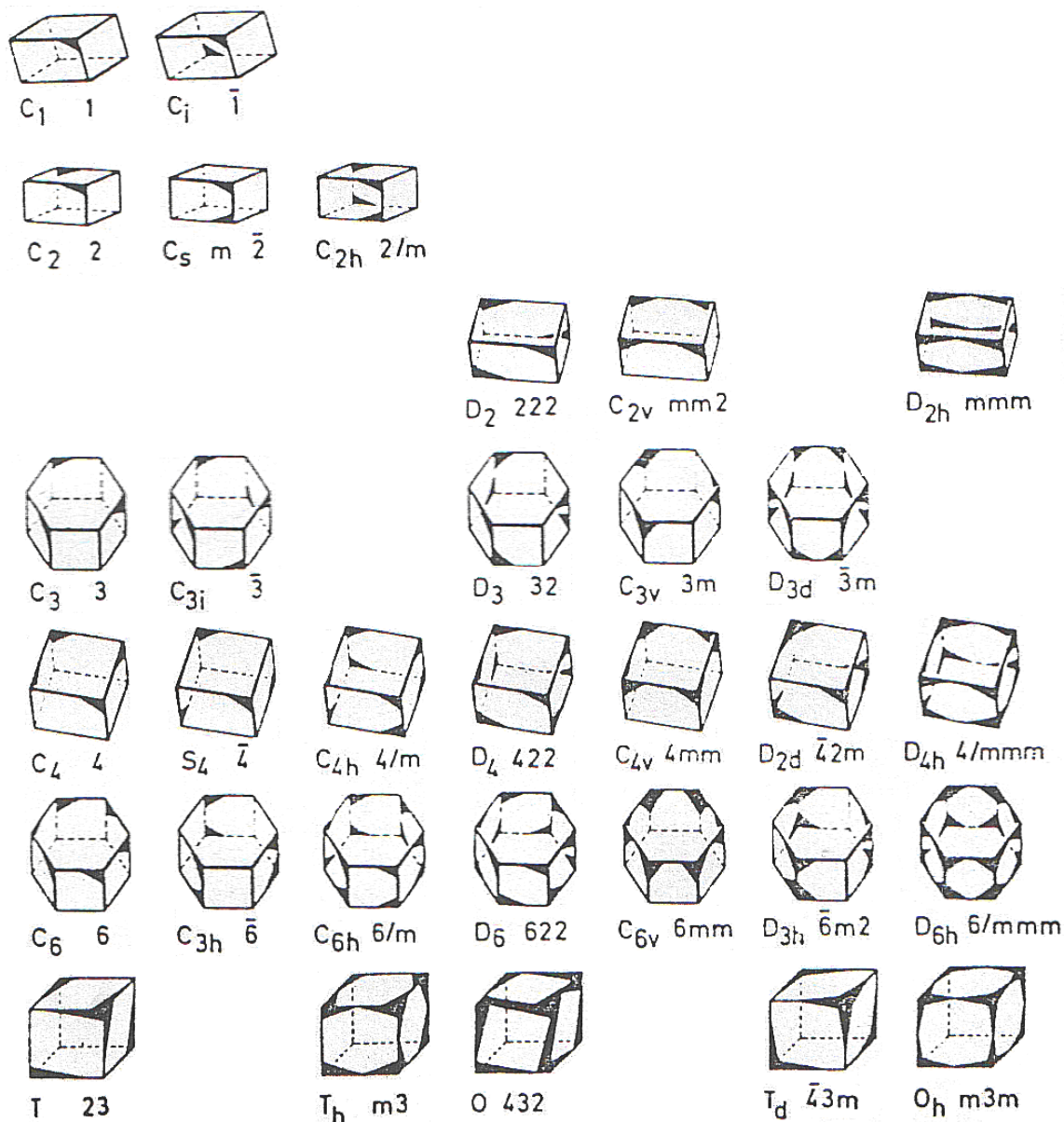


Figura 5.5.

Grupurile punctuale cristalografice, cu notațiile Schönflies (stânga) și Internațională (dreapta) indicate sub fiecare reprezentare [51].

Cu respect pentru morfologie, corpurile din Figura 5.5 seamănă cu cristalele și semnele (dacă le-am imaginat precum în general figurile înclinate) reprezintă forma generală (hkl) a unei clase de simetrie.

Cu excepția prisme hexagonale a corpurilor, celelalte corpuri pot fi privite precum celulele elementare asociate acestor structuri, axele cristalului corespunzând muchiilor corpului (celulei).

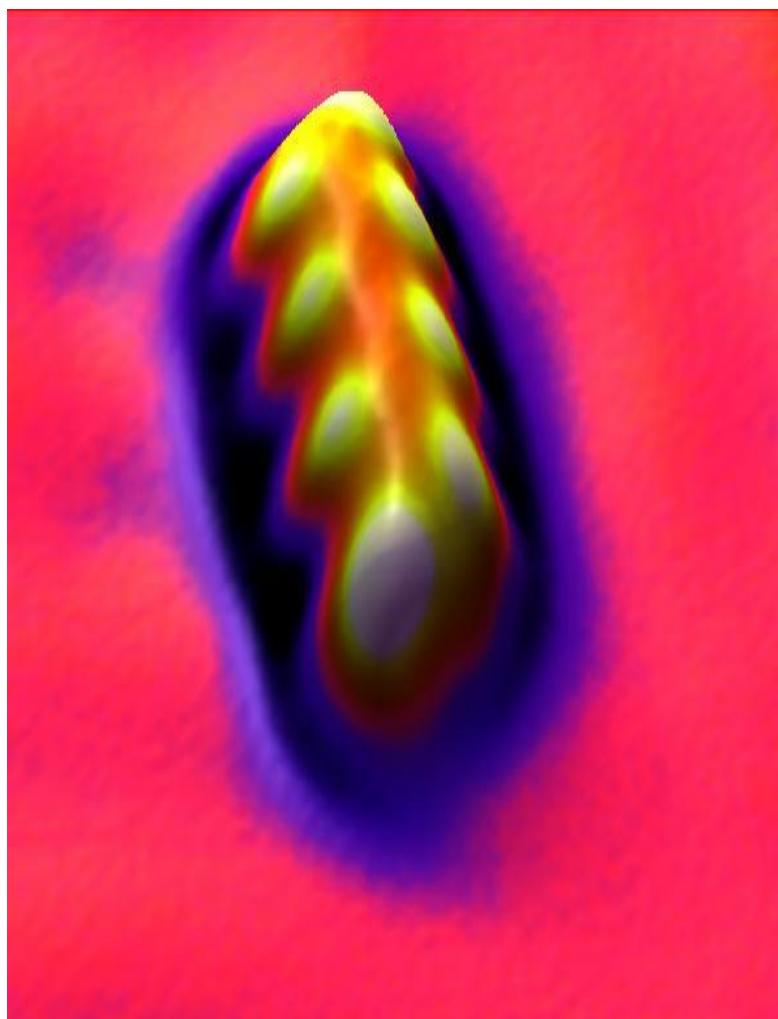
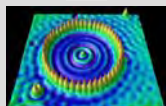
Centrul semnelor corespunde pozițiilor claselor de simetrie (pentru corpuri non-hexagonale, parametrul pentru un semn în colțul de sus pe dreapta a unei suprafețe frontale fiind $x=0.99$, $y=0.8$, $z=0.8$; pentru prisma hexagonală a corpurilor în raport cu celula standard 120 parametrul semnelui are coordonatele $x=1/3$ sau $2/3$, $y=2/3$ sau $1/3$, $z=0.8$).

În cazul grupelor $3m$, 32 , $3m$, $6m2$, $42m$ este posibil a schița semnele într-un mod diferit față de figură. Schemele în acord cu figura obținută reprezintă grupul spațial al fiecărei clase de simetrie conform cu nomenclatura adoptată de Societatea Internațională de Cristalografie [51].



III: DE LA ORBITALII ATOMICI LA CÂMPUL CRISTALIN ȘI DE LIGANZI

- ATOMUL
CUANTIC
- CÂMPUL
CRISTALIN
- CÂMPUL DE
LIGANZI



*"...Un Inel pe toate să le stăpânească,
Un Inel pe toate să le unească..."*

Tolkien, *Stăpânul Inelelor*

6. Atomul Cuantic



Următorul pas natural constă în aplicarea ecuației Schrödinger (3.10) la nivelul atomic, considerând atomul de hidrogen ca sistem atomic prototip: atomul cu un singur electron în câmp central (sferic) al nucleului, Figura 6.1, adică în câmpul de potențial:

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (6.1)$$

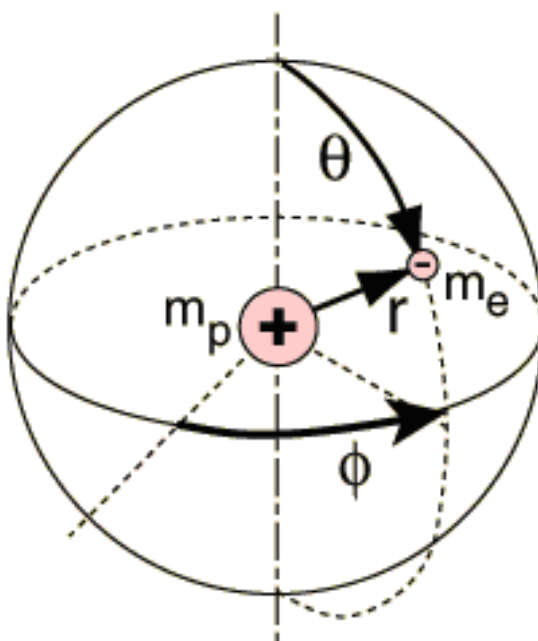


Figura 6.1.

Electronul (de masă m_e) în câmpul central al nucleului (de masă majoritar protonică m_p) descris în coordonatele sferice (r, θ, ϕ) .

A „rezolva” problema atomului de hidrogen înseamnă rezolvarea problemei de eigen-valori și eigen-funcții asociate Hamiltonianului staționar al electronului din atom, adică rezolvarea ecuației Schrödinger (3.10) pentru mișcarea unicului electron de masă m_e (sau m_0 sau simplu m când nu există motiv de confuzie) în câmpul central (6.1) al nucleului în coordonate sferice (r, θ, ϕ) [52]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \bullet \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \bullet \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (6.2)$$

Chiar și rezolvarea matematică a acestui caz “simplu” al atomului de hidrogen este o formidabilă problemă matematică, pentru care însă se vor înfățișa ideile și rezultatele principale, o tratare mult mai amplă regăsindu-se în orice text dedicat mecanicii cuantice de bază [53].

Tabelul 6.I.

Caracterizarea soluțiilor ecuației Schrödinger staționare pentru atomul de hidrogen.

Tipul Soluției	Forma Soluției	Condiții de Existență	Consecința Soluției
Radială: $R(r)$	$R_{n,l}(r) = r^l L_{n,l}(r) e^{-r/(na_0)}$ $L_{n,l}$: funcțiile Laguerre $a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_0 e^2}$: prima rază Bohr	Dacă și numai dacă: $n=1, 2, 3, \dots$ n : numărul cuantic principal	Cuantificarea nivelelor energetice: $E = -\frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$ $= -\frac{13.6}{n^2} \text{ [eV]}$ $n=1$: nivelul „K”; $n=2$: nivelul „L”; $n=3$: nivelul „M” ...
Orbitală: $P(\theta)$	$P_{n,l,m}(\theta) = N_{l,m} P_n^m(\cos\theta)$ P_n^m : polinoame Legendre asociate; $N_{l,m} = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2}$: factor de normalizare	Dacă și numai dacă: $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ l : număr cuantic orbital	Cuantificarea momentului cinetic orbital: $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ $l=0$:orbital s (sharp); $l=1$:orbital p (principal); $l=2$:orbital d (diffuse); $l=3$:orbital f (fundamental); $l=4$:orbital g ... (se urmează alfabetul).
Azimutală: $F(\phi)$	$F_m(\phi) = A \exp(im_l \phi)$; A: factor de normalizare	Dacă și numai dacă: $m_l = -l, -l+1, \dots, +l$ m_l : număr cuantic magnetic	Cuantificarea proiecției pe axa „z” a momentului Cinetic orbital: $L_z = m_l \hbar$

Intuitiv, fundamentat matematic, dar și plin de semnificație fizică, eigen-funcțiile ecuației (6.2) sunt rescrise sub formă unui produs de eigen-funcții dependente de coordonatele sferice separate:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi) \quad (6.3)$$

Separarea (6.2) partiționează ecuația (6.2) în trei ecuații diferențiale ale căror soluții, condiții de existență, forma și semnificațiile sunt sumarizate în Tabelul 6.I.

Tabelul 6.I relevă cum eigen-soluțiile (funcții și valori energetice) sunt cuantificate de numere întregi specifice.

Există însă în plus și o *caracteristică intrinsecă a unităților fundamentale ale materiei*, indiferent de câmpul de potențial în care evoluează, deci și a electronului, ce se cuantizează atât prin numere întregi cât și prin numere fracționare.

Această caracteristică se numește *spin* (în l. engleză = rotație) cuantificat de numărul cuantic de spin s , fiind asociat cu așa numitul *moment unghiular propriu*, $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, ceea ce generează și existența *momentul magnetic de spin* S_z cuantificat analog celui magnetic orbital, $S_z = m_s\hbar$, prin *numărul cuantic magnetic de spin* m_s . În cazul electronului numărul cuantic de spin are valoarea fracționară unică $s=1/2$ ceea ce implică cunaticarea magnetică de spin prin doar două valori “în sus” ($m_s = +1/2$) și “în jos” ($m_s = -1/2$), Figura 6.2.

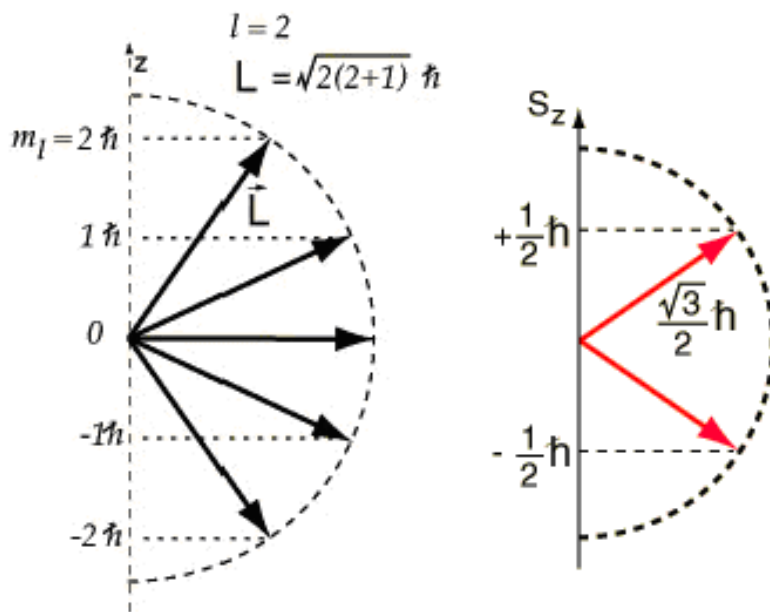


Figura 6.2.

Cuantificarea momentului magnetic orbital (stânga) pentru o stare orbitală aleasă arbitrar (aici $l=2$) și a momentului magnetic de spin (în dreapta).

Această descriere cuantică de spin a fost pedepplin confirmată de celebrul experiment Stern-Gerlach (1922) cât și de așa numita *structură fină a spectrului atomului de hidrogen* [53].

Care este consecința fizică reală a acestor cuantificări în atomi?

La nivelul eigen-valorilor energiei cuantificarea se transpune în *spectrul energetic discret* (cuantificat) al atomului de hidrogen, Figura 6.3.

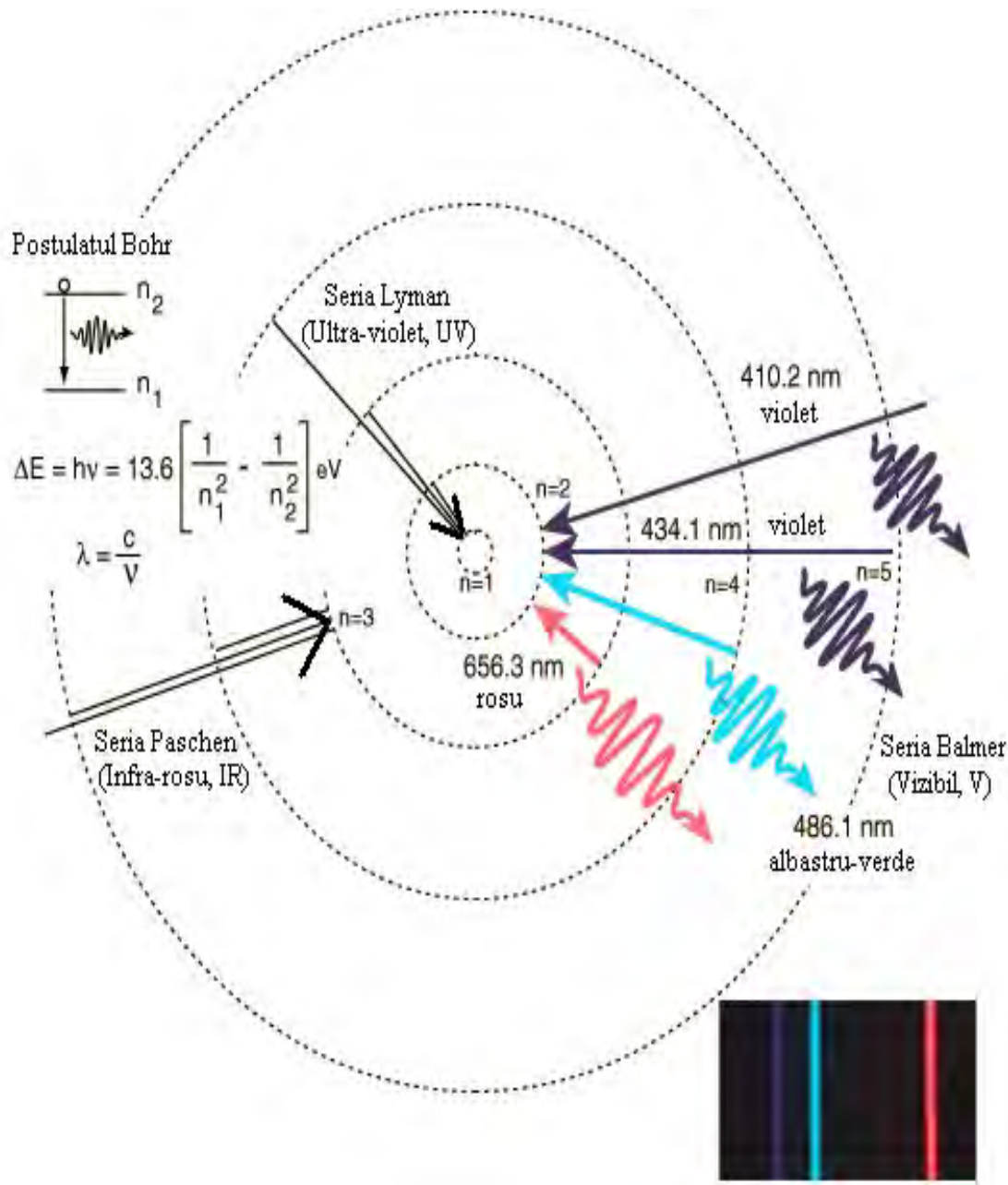


Figura 6.3.

Liniile discrete (de emisie în acest caz) ale spectrului atomului de hidrogen și primele serii spectrale asociate în funcție de eigen-nivelul energetic final al electronului, după emisie. Cercurile concetrice sunt asociate cu nivele energetice, distanța dintre ele reflectând distanța între nivelele energetice, și nu reprezintă „forma” eigen-stărilor asociate (a se vedea Figura 6.4).

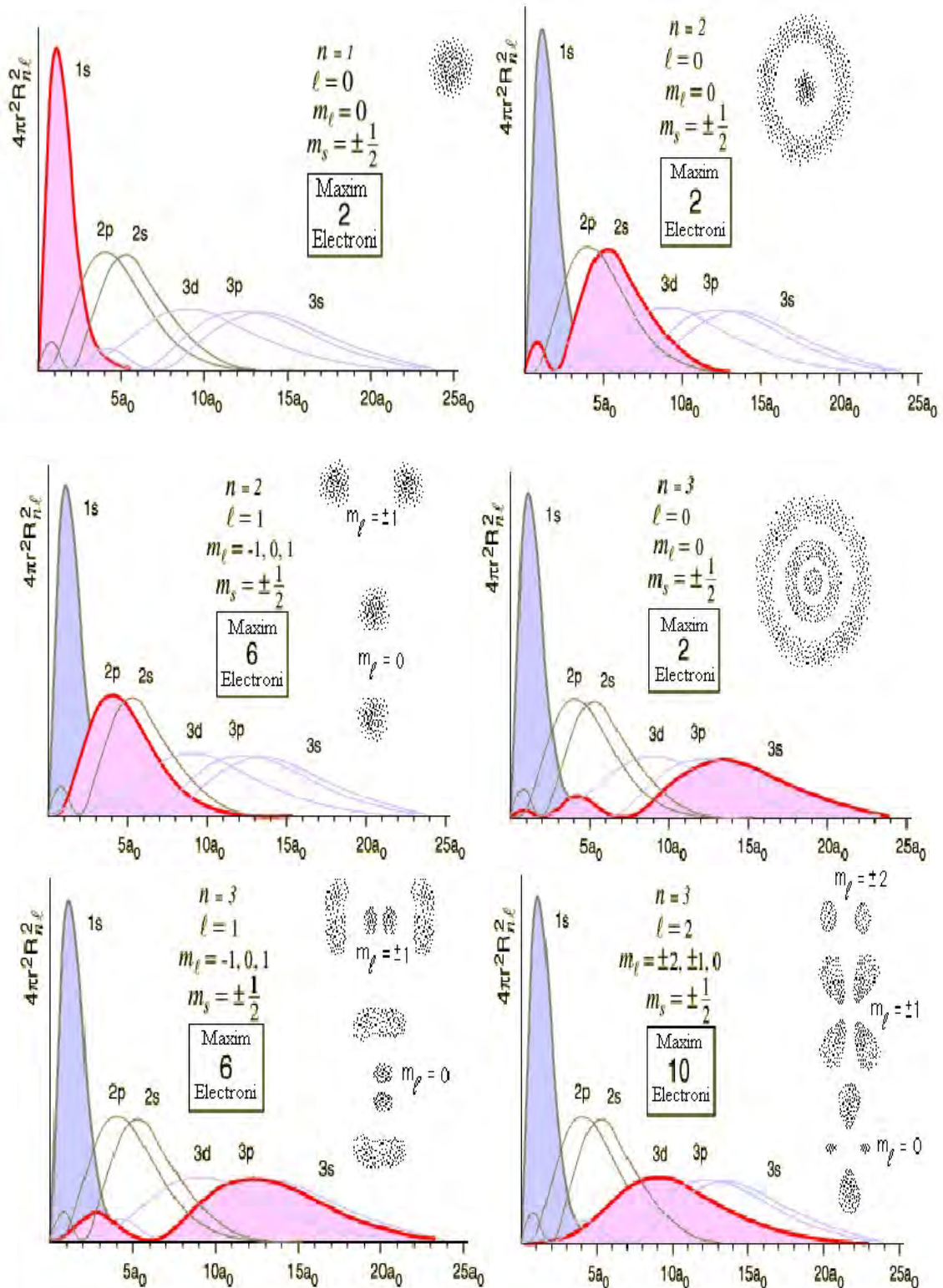


Figura 6.4.

Reprezentările densităților de probabilitate radială (bidimensional) și ale eigenstărilor 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, și 3d (în proiecție tridimensională) ale atomului de hidrogen, respectiv de la stânga la dreapta și de sus în jos.

La nivelul eigen-funcțiilor de stare, sau așa numiții orbitali, se remarcă din analiza reprezentărilor din Figura 6.4 pentru stările $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, și $3d$ cum atât pentru densitățile de probabilitate radială (reprezentările bidimensionale) cât și pentru proiecțiile orbitale tridimensionale se înregistrează așa numitele „noduri” cuantice, puncte ce separă regiunile populate de electron (regiuni denumite și *nori electronici*).

Aceste noduri cuantice produc distribuția separată, *discretă* (deci cuantificată) a „existenței” fizice a electronului în atom, dincolo de discretizarea (cuantificarea) pe nivelele sale energetice.

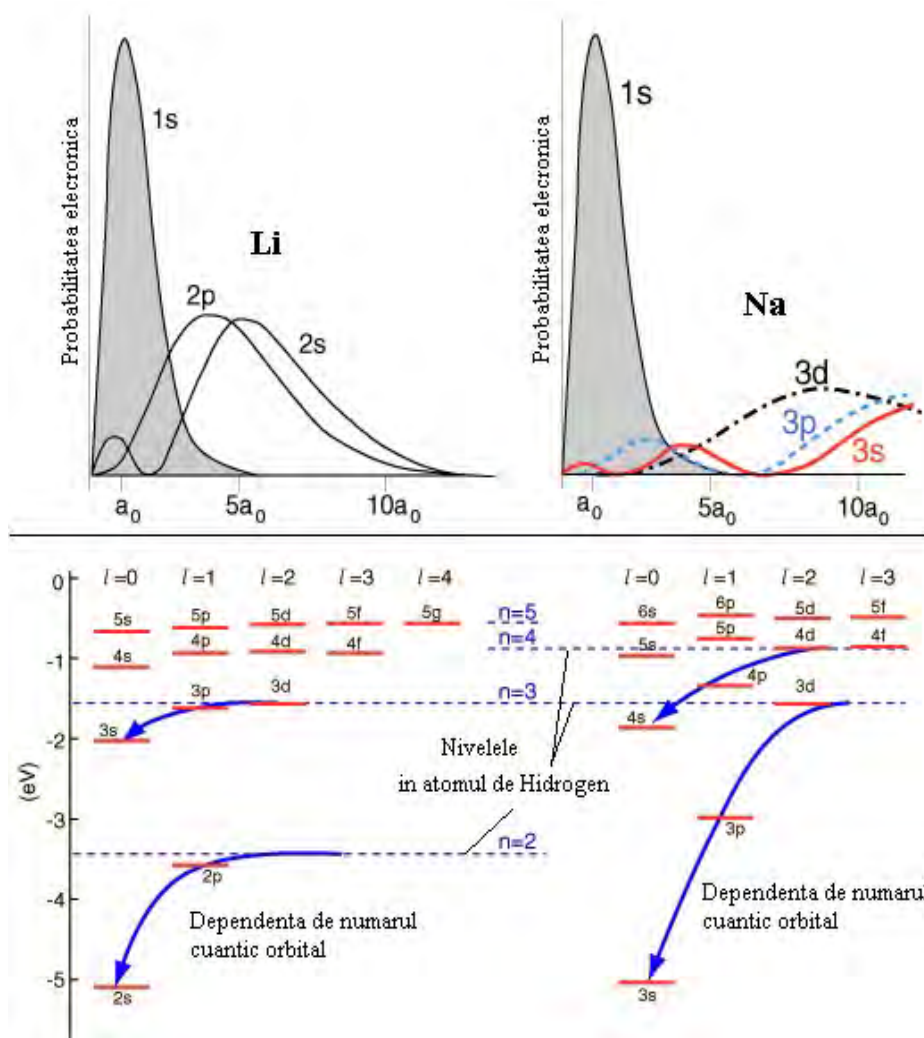


Figura 6.5.

Penetrațiile orbitale în cazul atomilor de Li (stânga) și Na (dreapta) și ordonarea nivelelor energetice asociate.

Următorul pas în ierarhia atomică corespunde ocupării orbitale în cazul mai multor electroni în atom. Pentru acest deziderat se combină numerele

cuantice cu Principiul de excluziune Pauli astfel încât nu se admite într-o eigenstare (definită de numerele cuantice n , l și m_l) existența a mai mult de maximum doi electroni și aceia cu numere magnetice de spin opuse (+1/2 și -1/2).

Ordinea completării eigen-stărilor este dictată primordial de energie, stările cu energie mai joasă fiind primele ocupate. Astfel, primul indicator al odonării energiilor este cel al *nivelului energetic*, fixat de numărul cuantic principal n . Nivelele energetice cu n inferioare se ocupă primele. Cum se tratează însă, la nivel energetic, subnivelele energetice fixate de numărul cuantic orbital l ?

Se folosește argumentul *penetrației maxime*: cu cât un orbital (fixat de numărul cuantic orbital l) “intră” (în primul rând ca „adâncime” și apoi ca „acoperire”) mai mult în orbitalele sau norii electronici interni, cu atât este mai aproape de nucleu, deci mai atras de nucleu, scăzându-și (în sensul că se mărește în sens negativ!) semnificativ energia, a se vedea exemplele atomilor de Li și Na din Figura 6.5.

Când se ajunge la ocuparea $4s$, de exemplu, dependența de numărul cuantic orbital (penetrarea orbitală) devine atât de semnificativă încât orbitalul $4s$ corespunde unei energii chiar mai mici decât a celui $3d$, Figura 6.5-dreapta.

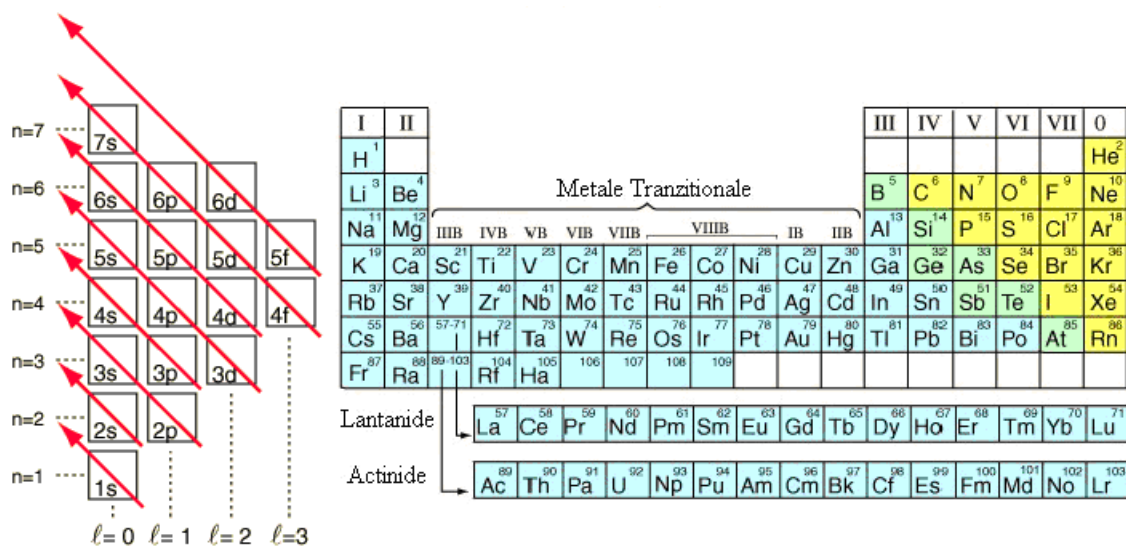


Figura 6.6.

Regula de ocupare orbitală în conjuncție cu nivelele energetice cuantificate (stânga) generând ordonarea periodică a elementelor (dreapta).

Cu mici excepții (prima apare la Cr pentru care al cincilea electron ocupă starea $3d$ în loc să devină al doilea electron în starea $4s$) încrucișarea nivelelor energetice după dependența numerelor cuantice principale-orbitale este redată în schema de ocupare din Figura 6.6-stânga, în care săgeata indică orbitalul spre care se tinde în ierarhia ocupării *configurației electronice*.

Rezultă *sistemul periodic al elementelor*, Figura 6.6-dreapta, construit aşadar pe baza ocupării de nivel şi orbitale a atomului cuantic, din aproape în aproape. Remarcabil este cum cuantificarea materiei corespunde (ca şi consecinţă) cu periodicitatea proprietăţilor sale [54].

Analiza chiar sumară a tabelului periodic relevă un fapt deosebit de important, anume că majoritatea atomilor sunt catalogaţi ca metale, peste 75% din totalul elementelor. Pentru studiul de faţă, mai ales, dar şi pentru caracterizarea materiei compusă din atomii unui element sau a altuia este esenţial aşadar fixarea diferenţelor de structură şi de proprietăţi între metale şi nemetale. O astfel de sinteză este realizată comparativ în Tabelul 6.II.

Tabelul 6.II.

Comparaţie sintetică între proprietăţile metalelor şi nemetalelor.

Metale	Nemetale
Proprietăţi Chimice	
<p>În general posedă 1-3 electroni în stratul de valenţă (ultimul nivel electronic).</p> <p>Cedează cu uşurinţă electronii de valenţă.</p> <p>Formează oxizi ce sunt baze.</p> <p>Sunt buni agenţi reducători.</p> <p>Au electronegativitate scăzută.</p>	<p>În general posedă 4-8 electroni în stratul de valenţă.</p> <p>Primesc sau pun în comun cu uşurinţă electronii de valenţă.</p> <p>Formează oxizi care sunt acizi.</p> <p>Sunt buni agenţi oxidanţi.</p> <p>Au electronegativitate înaltă.</p>
Proprietăţi Fizice	
<p>Buni conducători de electricitate şi căldură.</p> <p>Maleabili – pot fi tăiaţi în straturi.</p> <p>Ductili – se pot întinde în fire.</p> <p>Posedă luciu metalic.</p> <p>Opace în straturi subţiri.</p> <p>Solide la temperatura camerei (exceptând Hg).</p>	<p>Slabi conducători de căldură şi electricitate.</p> <p>Fragile (casante) în stare solidă.</p> <p>Neductile. Nu posedă luciu metalic.</p> <p>Transparente în straturi subţiri.</p> <p>La temperatura camerei pot fi în stare de agregare solidă, lichidă sau gazoasă.</p>

Cu toate că majoritatea elementelor din tabelul periodic sunt metale, de la atomii elementelor metale şi până la legătura metalică, mai este un pas intermediar: molecula. Cum se tratează molecula în contextul mecanicii cuantice, şi cum se trece de la moleculă la solid este dezideratul discursului secţiunilor următoare.

7. Câmpul Cristalin

7.1. Originea Separării Orbitalilor Tetralobari



„În continuare trebuie să acceptăm cum universul este o continua creație, evoluție și abolire de forme și că este scopul științei acela de a sonda aceste modificări ale formelor și, pe cât posibil, să le explice” (René Thom, 1975). Cu greu se poate da o definiție mai generală științelor naturii, între acestea chimia fiind o adevărată verigă. Universul din perspectiva chimiei „se vede” prin legăturile chimice dintre diversele componente ale materiei: atomi, molecule, supra-molecule, complecși, etc. Prin urmare, una din misiunile primordiale ale științei „cheos-chimos” (esență-fluid, în limba Greacă veche) este aceea de a imagina modele care să suporte transformarea componentelor materiei prin legături, și prin transformarea legăturilor.

Legătura covalentă tipică, de exemplu din molecula de metan dintre carbon și hidrogen, presupune că fiecare atom al legăturii contribuie cu câte *un electron* la așa numita legătură cu două-centre ce se formează. Există însă și un al doilea tip de legătură, de asemenea cu două centre, dar în care *ambii electroni* provin *doar* de la un atom sau moleculă, donorul din legătură fiind denumit generic *ligand* (de la ligare=a lega în limba Latină). Acest tip de legătură covalentă poartă denumirile echivalente precum legătură de *coordinare*, legătură *covalentă dativă*, sau legătură de tip *donor-acceptor*. În cazul în care acceptorul e un metal, compusul se numește *complex*.

Rămânând în zona terminologiei, se precizează un complex ca fiind *homoleptic* dacă conține același tip de liganzi, *heteroleptic* în celelalte cazuri, și *ambi-dentat* dacă liganzii (de obicei grupările nitrit sau tiocianat) coordonează cu ionul de metal în mai multe feluri, caz în care se italicizează atomul din ligand direct implicat în legatura cu metalul (de exemplu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$).

Denticitatea indică numărul de atomi donori implicați în coordinație, iar liganzii pot fi *mono-dentați* (ex: O în $[\text{MnO}_4]^-$, C în $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, H_2O în $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, NH_3 în $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) sau *poli-dentați* (*bi-dentați*: O & O' în $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ sau S & S' în $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$, *tri-dentați*: N, N', N'' în $[\text{Cr}(\text{typ})_2]^{3+}$, *macro-ciclici*: N, N', N'', N''' în $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$).

Deși nu este neapărat necesar ca atomul acceptor din coordinație să fie un metal, aceștia sunt candidații ideali și cei mai frecvenți în astfel de legături. De ce se întâmplă așa? Alfred Werner, a *postulat* la începutul secolului XX, și Premiul Nobel Pentru Chimie în 1913 pentru acest lucru [55], că *un ion de metal poate manifesta două tipuri de valență! Valența primară este asociată cu starea de oxidare, un concept formal pentru atribuirea distribuției de sarcină într-un compus, și indicat prin numerale Romane în paranteză după numele elementului. Trebuie subliniat însă că starea de oxidare nu implică și nu indică distribuția*

reală de sarcină dintr-un compus; de exemplu, WO_3 se scrie din punctul de vedere al stărilor de oxidare ca $(\text{W}^{6+}, 3\text{O}^{2-})$ fiind un oxid de tungsten (VI) ceea ce nu implică însă că acesta conține ioni W^{6+} !

Un exemplu și mai relevant este cel al Fe_2O_4 : dacă compusul e ionic există 4O^{2-} ceea ce, din condiția de neutralitate globală, fiecare atom de fier ar trebui să fie în starea de oxidare $+8/3$, o imagine nu foarte sugestivă. În schimb, compusul se poate scrie ca starea oxidată mixtă: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$. *Valența secundară* însă, introdusă de Werner, indexează numărul de grupe atașate (deopotrivă anioni sau grupe neutre) la un centru metalic prin *numărul de coordinare, în prima sferă de coordinare*.

În plus, atomi sau grupe se pot atașa ulterior la ionul metal, dar mai puțin legați de acesta și la o distanță mai mare, formând sfera secundară sau exterioară de coordinare. De exemplu, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ prezintă 4 grupe amoniu și doi atomi de clor în prima sferă de coordinare și un atom de clor în ce-a de-a doua. Un exemplu clasic, pentru descrierea legăturii de coordinare, față de cea ionică și covalentă, a fost adresat de Pauling relativ la complexul $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, Figura 7.1.

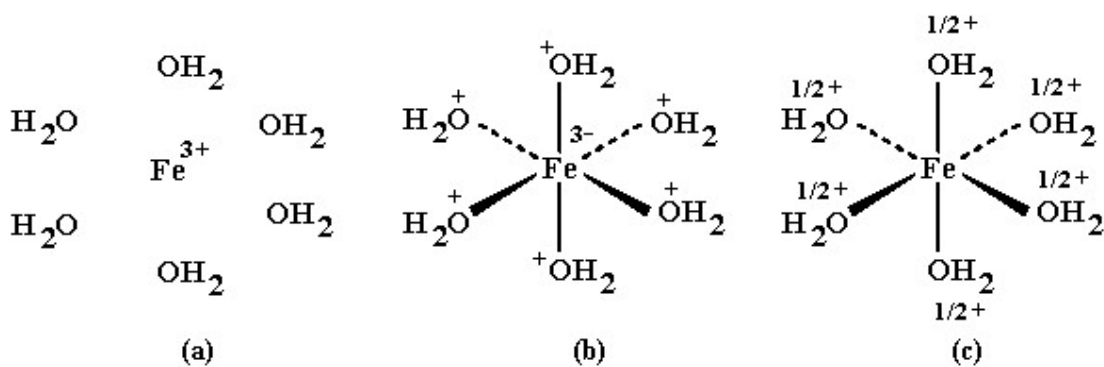


Figura 7.1.

Modelul de legatură ionică (a), covalentă (b) și de coordinație (c) pentru complexul $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

O viziune pur ionică a complexului $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ atribuie sarcina 3^+ pe centrul metalic, Figura 7.1-(a), în schimb abordarea pur covalentă recomandă sarcina 3^- pe atomul de Fe în timp ce atomii de oxigen posedă fiecare câte o sarcină 1^+ , Figura 7.1-(b). Nici una din aceste extreme nu este în acord cu electronegativitatea („tendința de atracție a electronilor de către un atom într-o moleculă”) acestor elemente (Fe: 1.8, O: 3.5, în scala Pauling) ceea ce sugerează o legătură Fe–O polarizată în sensul $\text{Fe}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$.

În aceste condiții Pauling a aplicat principiul de electroneutralitate locală sub forma: *distribuția reală a sarcinilor într-o moleculă se face în așa fel încât sarcina de pe un singur atom variază între -1 și $+1$* . Pentru exemplu actual, principiul de electroneutralitate sugerează cum sarcina ideală pe Fe este zero,

cea ce se poate realiza doar dintr-o combinație între situația pur ionică și cea pur covalentă, Pauling o numea 50% covalent sau 50% ionic, în așa fel încât rezultă, și ca medie aritmetică simplă între sarcinile din pozițiile (a) și (b) din Figura 7.1, o repartitie a sarcinii astfel încât atomul de Fe să accepte 3 electroni de la 6 atomi donori de oxigen, Figura 7.1-(c), în *coordinație*.

Aceasta a fost viziunea „macro” a legăturii de coordinație. Se repune întrebarea: și totuși de ce atomii metalelor, și mai mult ai metalelor tranziționale, coordonează cel mai frecvent?

La acest punct se poate răspunde *calitativ cuantic*. O privire atentă la tabelul periodic al elementelor din Figura 6.6-dreapta confirmă că într-o proporție covârșitoare metalele sunt quasi-omni-prezente începând de la perioada a 3-a, adică de la atomi care prezintă cel puțin ($n=3$) nivele cuantice principale, adică, în conformitate cu Tabelului 6.I, prezintă cel puțin orbitali cu momentul orbitalic cuantificat de numărul cuantic orbitalic minim ($l=2$), adică orbitalii de tip *d*! Ce au special acești orbitali?

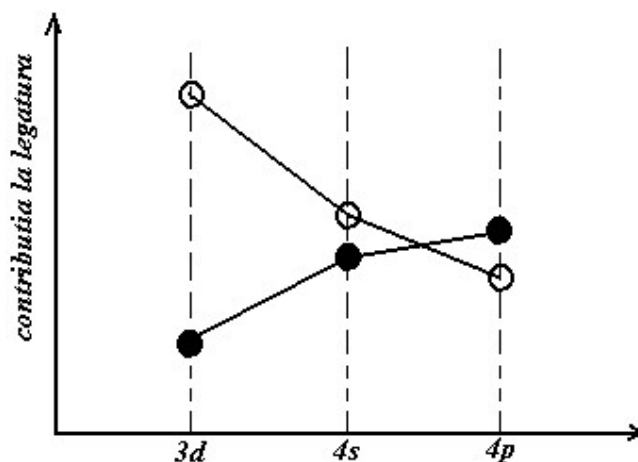


Figura 7.2.

Contribuția orbitalilor 3d, 4s, și 4p la legătura cu liganzii, din perspectiva energetică (O) și din cea a acoperirilor cu orbitalii de liganzi (●).

Anterior s-a precizat cum ocuparea nivelelor energetice în atomi se face, pe lângă principiul minimei energii, folosindu-se și principiul penetrației orbitale maxime.

S-a constatat, și ilustrat pentru atomul de Na în Figura 6.5-dreapta spre exemplu, cum orbitalii *s* (și pe măsura creșterii perioadei pentru metalele tranziționale) și orbitalii *p* tind să aibă energii mai negative decât al orbitalului 3*d*, dintr-o penetrare radială mai mare, astfel rezultând pentru metalele tranziționale orbitalul 3*d* cu energia deasupra celor 4*s*, 4*p*.

Este, astfel, rațional cum orbitalii 3*d* vor fi primii cei angajați din punct de vedere energetic în legătura cu liganzii, pe când orbitalii 4*s* și 4*p* vor fi responsabili de acoperirile orbitale cu orbitalii liganzilor, Figura 7.2. Acest

dublu caracter al orbitalilor d : de *interacție energetică* însă de *mică acoperire orbitalică* cu liganzii este cheia înțelegerii discursului legăturii coordinative cu metalele tranziționale.

Mai mult, se poate dezvolta chiar și o imagine cuantică pentru *efectul calitativ* pe care interacția cu liganzii îl are asupra nivelului energetic al orbitalilor d .

Pentru aceasta, se vor chema în cauză mai întâi eigen-funcțiile corespunzătoare orbitalilor d , dar re-scrite astfel încât să se separe soluția (6.3) în contribuția radială pură $R_{n,l}(r)$ și în contribuția spațială pură prin intermediul așa numitelor armonice sferice $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = P_{l,m_l}(\theta)F_{m_l}(\varphi)$:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \equiv (m_l) \quad (7.1)$$

unde ultima re-notație $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) \equiv (m_l)$ ajută în simplificarea scrierii, și nu produce confuzie atâta timp cât analiza e limitată la un orbital fixat, cum sunt cei d , aici de față cuantificați prin $l=2$. În aceste condiții, armonicele sferice corespunzătoare vor fi (în conformitate cu Tabelul 6.I și cu datele din literatură, a se vedea [53] și [56]):

$$\begin{aligned} Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\varphi) \\ Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\varphi) \end{aligned} \quad (7.2)$$

Transformarea eigen-soluțiilor angulare (7.2) în spațiul real, se poate realiza recurgându-se la procedeul de „staționarizare” a fazelor prin combinarea normalizată a eigen-funcțiilor (7.1) pentru orbitalii d . Se obține:

$$\begin{aligned} d_{z^2} &= (0) \propto z^2 \\ d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(1) - (-1)] \propto yz & \& \quad d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}[(1) + (-1)] \propto xz \\ d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(2) - (-2)] \propto xy & \& \quad d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}[(2) + (-2)] \propto x^2 - y^2, \end{aligned} \quad (7.3)$$

unde s-au considerat transformările de coordonată din sistemul sferic din Figura 6.1 și relațiile de tip Euler. Pictorial, orbitalii spațiali d din (7.3) sunt reprezentați în Figura 7.3.

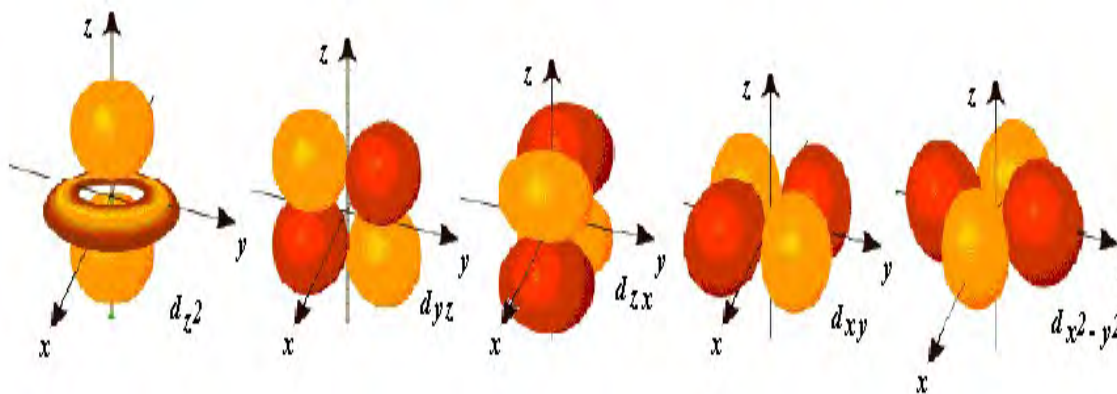


Figura 7.3.
Orbitalii spațiali “d”.

Aceștia sunt orbitalii d ai metalului central înconjurat de liganzi. În *absența* liganzilor, electronii de valență ai un ion liber sunt, în esență, caracterizați de 3 constrângeri energetice [57]:

- i. posedă energie cinetică;
- ii. sunt atrași de nucleu, și
- iii. se resping reciproc.
- iv. În prezența liganzilor, apare o constrângere energetică în plus față de cele 3 deja menționate, datorită câmpului non-sferic de electroni de valență ai ionilor liganzi-*câmpul de liganzi*. În cazul în care câmpului de liganzi acționează asupra electronilor metalului central printr-o constrângere ce *se limitează doar la respingerea electronilor*, se va vorbi de *câmpul cristalin*. Așadar, câmpul cristalin este un caz particular al câmpului de liganzi, pentru considerarea doar a constrângerii de respingere între electronii de valență ai ionului central și cei înconjurători (denumiți: ai câmpului cristalin).

În aproximația câmpului cristalin liganzii pot fi considerați ca *puncte de sarcină negativă* ce înconjoară ionul central (cu orbitalii d din Figura 7.3).

Datorită frecvenței deosebit de mari a coordinărilor octaedrice (grupul de simetrie O_h) și tetraedrice (grupul de simetrie T_d) – a se vedea și Tabelul 4.II-se vor trata în special cazurile câmpurilor cristaline respectiv generate, precum și efectul interacției cu orbitalii d ai ionului central (așa numitele *interstiții*). În cazul câmpului cristalin octaedric, Figura 7.4-stânga, se observă cum orbitalii d din Figura 7.3 se pot clasifica în două grupe de interacție cu sarcinile liganzilor L .

O grupă de interacție îi formează orbitalii d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , - notați împreună ca eigen-funcțiile t_{2g} , conform notațiilor Mulliken - și a căror interacție (respingere) cu sarcinile punctuale ale liganzilor sunt echivalente, însă de mai mică intensitate decât acelea ale orbitalilor d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ - notați împreună ca eigen-

funcțiile e_g – acestea prezentând lobii orbitalici exact pe liniile ce unesc sarcinile liganzilor cu metalul central.

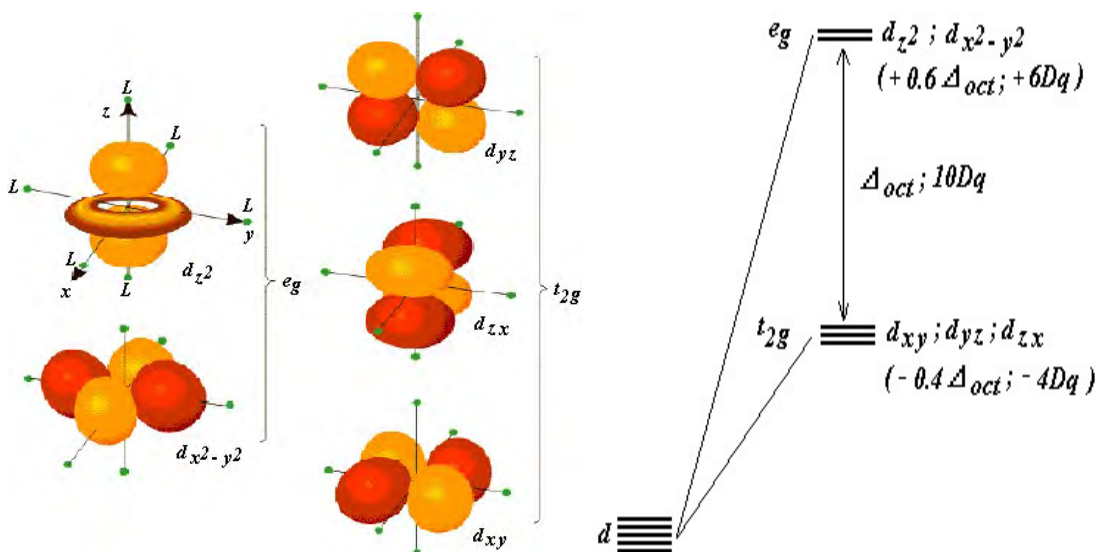


Figura 7.4.

Separarea pe tipurile (stânga) și nivelele energetice (dreapta) ale interacției orbitalilor d cu câmpul cristalin O_h .

Efectul câmpului cristalin este așadar de „ridicare a degenerării” inițiale a celor 5 tipuri de orbitali d din Figura 7.3, însă nu complet, ci separând orbitalii ionului liber în două grupe de câte trei și respectiv doi orbitali d echivalenți, încă degenerați, respectiv corespunzând grupelor t_{2g} și e_g de mai sus.

De asemenea trebuie notat cum, dincolo de această ridicare parțială a degenerării orbitale d a ionului liber, perturbația indusă de câmpul cristalin al liganzilor deplasează energetic global ambele grupe t_{2g} și e_g în sensul indicat în Figura 7.5-dreapta. În ceea ce privește însă separarea energetică a grupelor t_{2g} și e_g s-a notat, aici la nivel calitativ, precum lărgimea Δ_{oct} sau $10Dq$ (simbol a cărei semnificație se va releva în secțiunea următoare), este distribuită între cele două grupe după așa numita *regulă baricentrică*: repartiția intervalului Δ în cele $0.2=1/5$ fracțiuni ale sale se face în așa fel încât să se egaleze energia distribuită „în sus” și „în josul centrului de greutate (baricentrului)” acestui interval.

De exemplu, în cazul separării orbitalilor d în câmpul cristalin O_h , în Figura 7.4-dreapta s-a desemnat gruparea energetic superioară (dublu degenerată) e_g prin valoarea $+0.6\Delta_{oct}$, ceea ce euristic este echivalent cu $2 \times (0.6) = +1.2$, pe când grupării energetic inferioare (triplu degenerată) t_{2g} i s-a desemnat valoarea $-0.4\Delta_{oct}$, ceea ce euristic este echivalent cu $3 \times (-0.4) = -1.2$! Cazul separării orbitalilor d ai ionului liber în cazul perturbărilor de către câmpul cristalin de simetrie tetraedrică T_d este analizat în Figura 7.5, precum anterior pentru câmpul cristalin O_h , însă generând separări inversate.

Acest lucru se întâmplă deoarece în acest caz sunt orbitalii din grupa t_2 (dispare subindicele „g” deoarece deși orbitalii d își păstrează simetria la inversie, câmpul cristalin T_d nu o prezintă – vezi Tabelul 4.III) cei mai apropiați de sarcinile electrice liganzi, așadar suportând repulsia cea mai însemnată și perturbația și deplasarea energetică cea mai consistentă, față de orbitalii din gruparea e (din nou fără subindicele „g”).

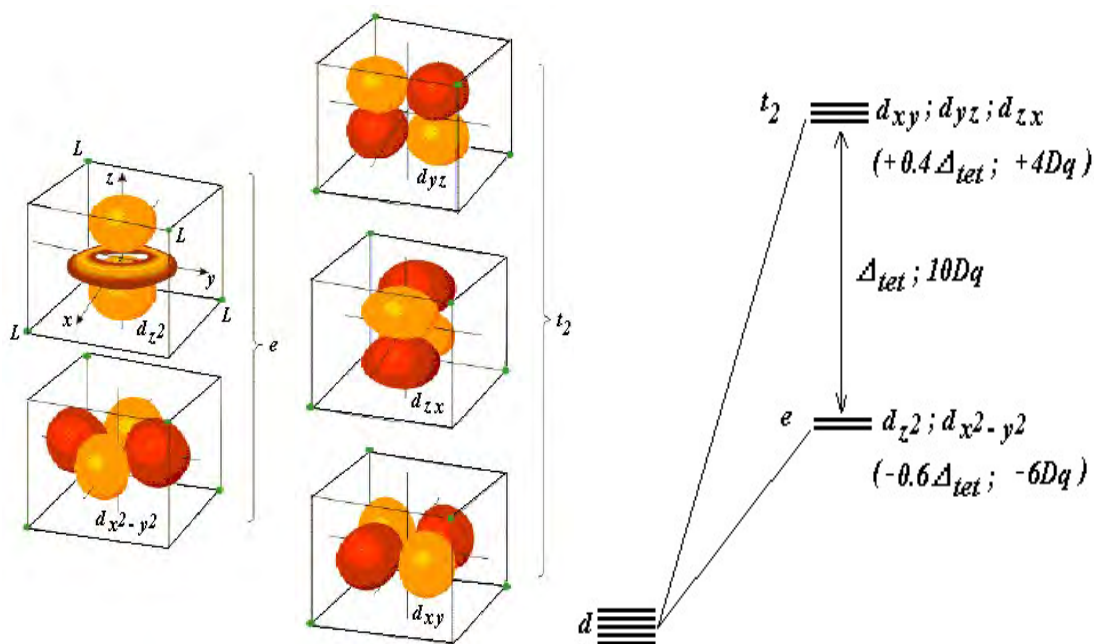


Figura 7.5.

Separarea pe tipurile (stânga) și nivele energetice (dreapta) ale interacției orbitalilor d cu câmpul cristalin T_d .

Se observă de asemenea cum regula baricentrică recomandă în acest caz atribuirea energiei $+0.4\Delta_{tet}$ grupării t_2 și respectiv $-0.6\Delta_{tet}$ grupării e . În orice caz, pentru același tip de metal aflat, pe rând, în câmp cristalin O_h și T_d , și pentru același tip de liganzi, se poate scrie între unitățile intervalelor $(1/\Delta)$ respective de separare, prin simpla inspecție a reprezentărilor din dreapta Figurilor 7.4 și 7.5, relația:

$$\frac{6}{4} \frac{1}{\Delta_{oct}} = \frac{4}{6} \frac{1}{\Delta_{tet}} \Rightarrow \Delta_{tet} = \frac{4}{9} \Delta_{oct} \quad (7.4)$$

ceea ce indică (precum se și observă în practică) o linie de absorbție $\nu = \Delta_{tet}/h$ (h : constanta Planck) mult mai deplasată spre roșu (frecvențe mai scăzute) decât în cazul coordinării, cu același metal și aceiași liganzi, în simetria octaedrică.

Acestea au fost considerațiile calitativ cuantice referitoare la legătura de coordinare, în aproximația câmpului cristalin al liganzilor cu simetriile O_h și T_d față de ionul central de metal, în special tranzitional, și orbitalilor săi d .

Un tratament cuantic cantitativ este prezentat în secțiunea următoare.

7.2. Modelul Cuantic al Câmpului Cristalin



Abordarea din punct de vedere cuantic a interacției câmpului de liganzi cu orbitalii (aici de tip d) ai metalului central presupune rezolvarea ecuației Schrödinger (3.10) pentru eigen-energiile și eigen-funcțiile de undă ale acestui sistem, pentru o simetrie de interacție dată (aici octaedrică și tetraedrică).

Totuși, în cazul în care câmpul cristalin al liganzilor este privit ca o *perturbație slabă* asupra orbitalilor metalului central, se poate aplica metoda perturbațiilor în primul ordin, pentru care corecțiile de primul ordin la eigen-energiile orbitalilor metalului liber sunt calculate folosindu-se eigen-funcțiile din starea liberă-neperturbată, după cum urmează.

Acest lucru poate fi ușor demonstrat, dacă se scrie ecuația Schrödinger (3.10) în regim perturbațional cu λ -factorul perturbațional ce perturbă Hamiltonianul, eigen-funcțiile și eigen-valorile libere (simbolizate prin supra-indicele „0”) prin contribuțiile respective de primul ordin (supra-indicele „1”), și așa mai departe.

Rezultă eigen-ecuația:

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + \dots \right) \bullet (\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)}) (\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (7.5)$$

care, dacă se reduce la perturbațiile de primul ordin (nu se consideră termenii cu puteri ale lui λ superioare lui 1), se poate rescrie ca sistemul:

$$\begin{cases} \hat{H}^{(0)} \bullet \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \\ \hat{H}^{(0)} \bullet \Psi^{(1)} + \hat{H}^{(1)} \bullet \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi^{(0)} \end{cases} \quad (7.6)$$

Dacă se multiplică la stânga a doua ecuație din sistemul (7.6) cu eigen-funcția $\Psi^{(0)*}$ și apoi se integrează spațial se obține:

$$\int \Psi^{(0)*} \left[\hat{H}^{(0)} \bullet \Psi^{(1)} \right] dv + \int \Psi^{(0)*} \left[\hat{H}^{(1)} \bullet \Psi^{(0)} \right] dv = E^{(0)} \int \Psi^{(0)*} \Psi^{(1)} dv + E^{(1)} \int \Psi^{(0)*} \Psi^{(0)} dv \quad (7.7)$$

de unde, prin aplicarea condiției de normalizare (3.3) a eigen-funcției $\Psi^{(0)*}$ pentru ultimul termen din dreapta, $\int \Psi^{(0)*} \Psi^{(0)} dv = 1$, și a relației de hermiticitate (3.4) pentru Hamiltonianul $\hat{H}^{(0)}$ pentru primul termen din stânga combinat prima ecuație din sistemul (7.6),

$$\int \Psi^{(0)*} \left[\hat{H}^{(0)} \bullet \Psi^{(1)} \right] dv = \int \Psi^{(1)} \left[\hat{H}^{(0)} \bullet \Psi^{(0)} \right]^* dv = E^{(0)} \int \Psi^{(1)} \Psi^{(0)*} dv = E^{(0)} \int \Psi^{(0)*} \Psi^{(1)} dv,$$

rezultă în final expresia simplă:

$$E^{(1)} = \int \Psi^{(0)*} \left[\hat{H}^{(1)} \bullet \Psi^{(0)} \right] dv \quad (7.8)$$

care este însă deosebit de importantă.

Relația (7.8) arată clar cum în primul ordin al perturbațiilor, corecția energetică de primul ordin se calculează pe baza eigen-funcțiilor sistemului liber, neperturbat.

În același timp, aici se va generaliza tratamentul la cazul orbitalilor Ψ_i $(2l+1)$ -degenerați în orbitalii atomici de bază ψ_j :

$$\Psi_i = \sum_{j=-l}^l c_{ij} \psi_j, \quad \sum_j c_{ij}^* c_{ij} = 1 \quad (7.9)$$

în acord cu postulatele [P3] și [P2] ale mecanicii cuantice, respectiv.

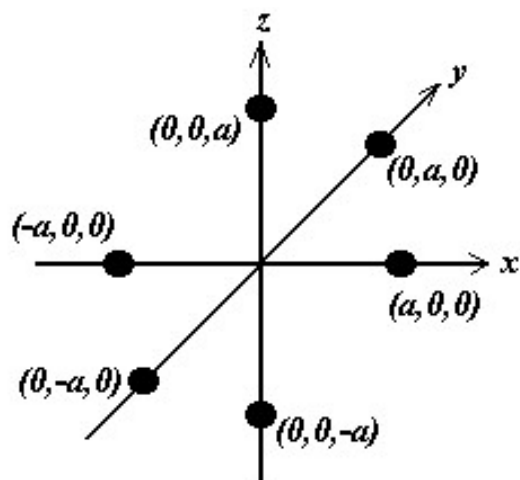
În aceste condiții, ecuația (7.8) devine *determinantul secular al perturbației de ordinul întâi*:

$$\left| H_{ij} - E_{(i)}^{(1)} \delta_{ijk} \right| = 0, \quad H_{ij} = \int \psi_i^* \left[\hat{H}^{(1)} \bullet \psi_j \right] dv; \quad i, j = \overline{-l, +l} \quad (7.10)$$

cu ale cărei eigen-energii, ca soluții, se va trece la determinarea coeficienților și eigen-funcțiilor totale (7.9) prin rezolvarea pentru fiecare astfel de eigen-energie de perturbație câte un *sistem secular al perturbației*:

$$[H_{ij} - E_{(i)}^{(1)} \delta_{ij}] [c_{ij}] = 0 \quad ; \quad i, j = \overline{-l, +l} \quad (7.11)$$

Se va lua în considerare simetria octaedrală O_h ca model de lucru pentru tratarea cantitativ cuantică a separărilor orbitalilor d în câmpul cristalin al liganzilor, Figura 7.6.

**Figura 7.6.**

Simetria și punctele de sarcină-liganzi producând potențialul cristalin O_h .

În această imagine, potențialul perturbativ octaedral total va fi obținut din suma potențialelor Coulombiene asociate fiecărui punct de sarcină (z) asociat ligandului L , aflat la distanța a față de centrul de coordinare, ce acționează asupra unui punct $r(x, y, z)$ în interiorul octaedrului format:

$$V_{(x,y,z)}(r) = \sum_{L=1}^6 \frac{ez}{r_{L-(x,y,z)}} = \sum_{L=1}^6 ez \left(\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r^l(x,y,z)}{a^{l+1}} Y_{l(L)}^{m_l} Y_{l(x,y,z)}^{m_l*} \right) \quad (7.12)$$

unde, în ultima egalitate din (7.12) s-a considerat dezvoltarea în serie de armonice sferice funcția $1/r_{L-(x,y,z)}$.

Până în ce ordin al funcțiilor armonice sferice se va dezvolta seria (7.12)? Avându-se în vedere că potențialul octaedric (7.12) se va combina ulterior în elemente de matrice de tipul H_{ij} , precum în (7.10), cu eigen-funcțiile orbitale de tipul d , precum în (7.1), adică formând integrale de produși de funcții armonice, se poate folosi faptul că *integrala unghiulară a produselor de câte trei funcții armonice sferice se anulează pentru $l' > 2l$* [58], iar cum cazul actual de interes este cel al orbitalilor d cu $l=2$, rezultă că în seria (7.12) vor contribui doar termenii ce conțin armonice sferice până în ordiniul maxim $l=4$.

În continuare se va explicita analitic potențialul octaedric (7.13), pe baza observației anterioare, a expresiilor analitice ale funcțiilor anarmonice sferice până în ordinul $l=4$, precum și pe baza geometriei din Figura 7.6.

Această analiză, împreună cu rezultatele obținute sunt sintetizate în Tabelul 7.I, în care s-au trecut – pentru exemplificarea calculului – și contribuțiile rezultate nule ale armonicelor sferice $Y_{2(L)}^{m_l}$.

Substituindu-se rezultatele din Tabelul 7.I în (7.12) se poate scrie potențialul perturbativ total din partea liganzilor (L) asupra unui punct $r(x,y,z)$ din spațiul octaedrului format:

$$V_{(x,y,z)}(r) = 6 \frac{ze}{a} + V_{oct}(r) \quad (7.13)$$

$$V_{oct}(r) = \frac{7}{\sqrt{\pi}} \frac{zer^4}{a^5} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (7.14)$$

Tabelul 7.I.

Contribuțiile punctelor sarcinilor liganzilor la armonicile sferice.

Armonica Sferică	(0,0,a)	(0,0,-a)	(0,a,0)	(0,-a,0)	(a,0,0)	(-a,0,0)	Total $Y_{l(L)}^{m_l}$
	$\forall \phi$		$\theta = \pi/2$		$\theta = \pi/2$		
	$\theta = 0$	$\theta = \pi$	$\phi = \pi/2$	$\phi = -\pi/2$	$\phi = 0$	$\phi = \pi$	
$Y_0^0 = (4\pi)^{-1/2}$	1	1	1	1	1	1	$6(4\pi)^{-1/2}$
$Y_2^0 \propto (3\cos^2 \theta - 1)$	2	2	-1	-1	-1	-1	0
$Y_2^{\pm 1} \propto \cos \theta \sin \theta$	0	0	0	0	0	0	0
$Y_2^{\pm 2} \propto \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	0	0	-1	-1	1	1	0
$Y_4^0 \propto P_4^0(\cos \theta)^*$	8	8	3	3	3	3	$28\sqrt{\frac{9}{256\pi}}$
$Y_4^{\pm 4} \propto \sin^4 \theta e^{\mp 4i\phi}$	0	0	1	1	1	1	$4\sqrt{\frac{315}{512\pi}}$

* $P_4^0(\cos \theta) = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3$

Se observă cum primul termen potențial de perturbație (7.13) corespunde armonice sferice Y_0^0 din Tabelul 7.I și se prezintă ca suma simplă a sarcinilor liganzilor asupra punctului situat la distanța a de aceștia, adică înregistrează efectul deplasării globale a nivelelor energetice ale ionului central, efect notat în secțiunea anterioară și schematizat în Figura 7.4-dreapta.

Al doilea termen potențial de perturbație din (7.13) conține armonicile sferice superioare, cele de ordinul 4, și acesta va fi termenul responsabil pentru separarea și ridicarea parțială a degenerării orbitalilor d ai ionului central în simetria O_h . Așadar se va identifica $\hat{H}^{(1)}$ din (7.10) cu V_{oct} din (7.14) pentru evaluarea corecțiilor energetice de primul ordin induse de către câmpul cristalin în orbitalii d ai metalului central. Pasul următor este evaluarea elementelor H_{ij} din (7.10).

Pentru aceasta se face apel, mai întâi, la eigen-funcțiile atomice sub forma anarmonicilor sferice (7.1), pentru care, prin particularizarea orbitalilor de tip d , $\psi_{n,2,m_l} = R_{n,2} Y_2^{m_l} := (m_l)$, și prin separarea dependenței spațiale (de r) în potențialul (7.14), se poate proceda la asumerea mediei distanței la puterea a patra a electronilor d față de ionul central:

$$\int_0^{\infty} (R_{n,2}^* r^4 R_{n,2}) r^2 dr := \overline{r_2^4} \quad (7.15)$$

mărime ce va însoți orice termen de forma elementelor H_{ij} din (7.10). Așadar, elementele rămase de evaluat sunt de tipul:

$$\int (m_l[i])^* V_{oct}(m_l[j]) dv = \frac{7}{3} \sqrt{\pi} \frac{ze}{a^5} \overline{r_2^4} \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ Y_2^{m_l^*[i]} Y_4^0 Y_2^{m_l[j]} + \sqrt{\frac{5}{14}} [Y_2^{m_l^*[i]} Y_4^4 Y_2^{m_l[j]} + Y_2^{m_l^*[i]} Y_4^{-4} Y_2^{m_l[j]}] \right\} \sin \theta d\theta d\phi \right] \quad (7.16)$$

Integralele din (7.16) se simplifică considerabil dacă se observă, mai înăți, că armonicile sferice din (7.1) se pot explicita în funcție de polinoamele Legendre normalizate:

$$P_l^{m_l}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} \left[\frac{(-1)^l}{2^l l!} (\sin \theta)^{|m_l|} \frac{d^{l+|m_l|}(\sin \theta)^{2l}}{d(\cos \theta)^{l+|m_l|}} \right] \quad (7.17)$$

și de componența azimutală normalizată (din Tabelul 6.I):

$$F_{m_l}(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im_l\phi) \quad (7.18)$$

și apoi cum, *indiferent* de valorile numărului cuantic orbital l , sunt *sigur nenule doar* combinațiile ce conțin produse ale armonicilor sferice ce satisfac condiția:

$$\int_0^{2\pi} Y_{l[i]}^{m_l[i]} Y_{l[j]}^{m_l[j]} Y_{l[k]}^{m_l[k]} d\phi \neq 0 \Leftrightarrow \int_0^{2\pi} F_{m_l[i]} F_{m_l[j]} F_{m_l[k]} d\phi \neq 0 \Leftrightarrow \underline{m_{l[i]} + m_{l[j]} + m_{l[k]} = 0} \quad (7.19)$$

Aplicându-se prescripția (7.19) la termenii integrali din (7.16), rezultă cum pentru termenul conținând armonica sferică Y_4^0 se aplică condiția:

$$m_l^*[i] + 0 + m_l[j] = 0 \Leftrightarrow -m_l^*[i] = m_l[j] \Leftrightarrow m_l[i] = m_l[j] \quad (7.20)$$

adică marcând doar contribuțiile la elementele diagonale din determinantul secular:

$$\int (m_l[i])^* V_{oct}(m_l[i]) dv = \frac{7}{3\sqrt{2}} \frac{ze}{a^5} \overline{r_2^4} \left[\int_0^{\pi} P_2^{m_l^*[i]} P_4^0 P_2^{m_l[i]} \sin \theta d\theta \right]. \quad (7.21)$$

Considerându-se acum expresiile analitic particularizate din (7.17), se obțin pentru orbitalii d în câmpul cristalin O_h elementele diagonale respective:

$$\begin{aligned} \int (0)^* V_{oct}(0) dv &= \frac{ze}{a^5} r_2^4, \\ \int (\pm 1)^* V_{oct}(\pm 1) dv &= -\frac{2}{3} \frac{ze}{a^5} r_2^4, \\ \int (\pm 2)^* V_{oct}(\pm 2) dv &= \frac{1}{6} \frac{ze}{a^5} r_2^4 \equiv Dq. \end{aligned} \quad (7.22)$$

În mod analog, se aplică condiția (7.20) la termenii din (7.16) ce conțin armonicele sferice Y_4^4 & Y_4^{-4} și se obțin respectiv restricțiile:

$$\begin{cases} Y_4^4 : m_l^*[i] + 4 + m_l[j] = 0 \\ Y_4^{-4} : m_l^*[i] - 4 + m_l[j] = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} -m_l[i] + m_l[j] = -4 \\ -m_l[i] + m_l[j] = 4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -m_l[i] = m_l[j] = -2 \\ -m_l[i] = m_l[j] = 2 \end{cases} \quad (7.23)$$

de unde se rețin din (7.16) doar termenii integrali corespunzători, cu rezultatele:

$$\int (\pm 2)^* V_{oct}(\mp 2) dv = \frac{\sqrt{35}}{6} \frac{ze}{a^5} r_2^4 \left[\int_0^\pi P_2^{2*} P_4^{\pm 4} P_2^2 \sin \theta d\theta \right] = \frac{5}{6} \frac{ze}{a^5} r_2^4. \quad (7.24)$$

S-a ajuns astfel în situația de a se putea forma determinantul secular asociat perturbațiilor energetice de separare a eigen-energiilor orbitalilor d în câmpul cristalin O_h sub forma (7.10) extinsă prin considerarea elementelor (7.22) și (7.24), rescrise în termenii notației ultime din (7.22):

$$\begin{vmatrix} Dq - E_{(-2)}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq - E_{(-1)}^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq - E_{(0)}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq - E_{(+1)}^{(1)} & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq - E_{(+2)}^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (7.25)$$

Pentru rezolvarea acestui determinant, se observă cum prin inversarea succesivă a liniilor și coloanelor între ele (la fiecare schimbare se modifică doar semnul determinantului nu și valoarea sa!) se obține *direct forma sa diagonală*, reținându-se respectiv ecuațiile din lungul blocurilor diagonale rezultate:

$$\begin{aligned} (0) : |6Dq - E_{(0)}^{(1)}| = 0 &\Rightarrow E_{(0)}^{(1)} = 6Dq \\ (1) \wedge (-1) : |-4Dq - E_{(\pm 1)}^{(1)}| = 0 &\Rightarrow E_{(\pm 1)}^{(1)} = -4Dq \end{aligned}$$

$$(2) \wedge (-2): \begin{vmatrix} Dq - E_{(-2\&+2)}^{(1)} & 5Dq \\ 5Dq & Dq - E_{(+2)}^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} [E_{(-2\&+2)}^{(1)}]_1 = -4Dq \\ [E_{(-2\&+2)}^{(1)}]_2 = 6Dq \end{cases} \quad (7.26)$$

Ultima etapă a algoritmului constă în atribuirea de eigen-functii corecțiilor energetice (7.26), prin intermediul rezolvării ecuațiilor seculare, de tipul (7.11), atașate. Din forma soluțiilor (7.26) se observă însă că pentru corecțiile energetice $E_{(0)}^{(1)}$ și $E_{(\pm 1)}^{(1)}$ nu există echivoc în atribuirea orbitalilor, aceștia fiind direct identificați din (7.3).

Pentru atribuirea însă a energiilor ultime din (7.26) la combinațiile orbitale $(2) \wedge (-2)$, trebuie rezolvate sistemele seculare atașate fiecărei valori energetice în parte,

$$\begin{cases} (Dq - E_{(-2\&+2)}^{(1)})c_{(+2)} + 5Dqc_{(-2)} = 0 \\ 5Dqc_{(+2)} + (Dq - E_{(-2\&+2)}^{(1)})c_{(-2)} = 0 \end{cases} \quad (7.27)$$

alături de condiția de normalizare (7.9), particularizată aici precum:

$$c_{(+2)}^* c_{(+2)} + c_{(-2)}^* c_{(-2)} = 1 \quad (7.28)$$

De exemplu, pentru cazul energiei $E_{(-2\&+2)}^{(1)} = -4Dq$ înlocuită în sistemul (7.27), rezultă relația:

$$c_{(+2)} = -c_{(-2)} \quad (7.29)$$

care împreună cu (7.28) produce soluția coeficienților $c_{(+2)} = -c_{(-2)} = 2^{-1/2}$, și care fixează în final combinația orbitalică de tipul: $\Psi = 2^{-1/2}[(2) - (-2)]$ adică regăsindu-se tocmai tipul orbitalului d_{xy} din (7.3) ca fiind acela afectat de energia $-4Dq$.

În mod similar se procedează pentru cazul energiei $E_{(-2\&+2)}^{(1)} = 6Dq$ pentru care rezultă în final asociera cu orbitalul de tip $d_{x^2-y^2}$. Se sintetizează toate asocierile orbital-energie obținute pe cale analitică, cuantică, în Tabelul 7.II rezultând aceeași grupare pe seturi de orbitali și energie precum s-au dedus și prin considerațiile calitative din secțiunea precedentă.

Asupra parametrului de separare energetică orbitală (7.22), Dq , se poate face o evaluare în termeni de $10Dq$, deși foarte aproximativă, folosindu-se o valoare $\overline{r_2^4} \approx 20a_0^4$, cu a_0 fiind prima rază Bohr (a se vedea Tabelul 6.I) precum și aproximația $a \approx 5a_0 \approx 2.5 \overset{0}{\text{Å}}$ pentru distanța liganzi-ionul central, în condițiile în care constantele fizice și sarcina liganzilor sunt reduse la unitate:

$$10Dq \approx \frac{10}{6} \frac{20}{5^5} [a.u.] \approx 10^{-2} [a.u.] \approx 10^3 [cm^{-1}] \approx 100 [nm] \quad , \quad (7.30)$$

deși valoarea observată experimental corespunde la cca. $10^4 [cm^{-1}]$ pentru prima serie de tranziții ale complexelor octaedrice.

Tabelul 7.II.

Correspondențele energiilor de separare a orbitalilor d în câmpul cristalin O_h .

Energia	Orbitalii	Gruparea
- 4 Dq	$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) - (-1)] \propto yz$	t_{2g}
	$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) - (-1)] \propto yz$	
	$d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2) - (-2)] \propto xy$	
6 Dq	$d_{z^2} = (0) \propto z^2$	e_g
	$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2) + (-2)] \propto x^2 - y^2$	

În ceea ce privește tratamentul cuantic al separării orbitalilor d ai ionului central (M) în câmpul cristalin al unei *simetrii de coordinare tetraedrice* ML_4 , cu liganzii L, se procedează analog cazului octaedric ML_6 , pornindu-se de la evaluarea potențialului cristalin tetraedric produs de data aceasta de punctele $(\pm a/3^{1/2}, \mp a/3^{1/2}, a/3^{1/2})$ și $(\pm a/3^{1/2}, \mp a/3^{1/2}, -a/3^{1/2})$. Rezultă potențialul tetraedric, identic cu cel octaedric (7.14) până la factorul (-4/9):

$$V_{tet} = -\frac{4}{9} V_{oct} \quad (7.31)$$

relație care, în primul rând, va inversa semnul energiilor tuturor elementelor determinantului secular (7.25), și apoi va produce relația

$$Dq_{tet} = \frac{4}{9} Dq_{oct} \quad (7.32)$$

printr-un termen de tipul (7.22), în acord însă cu relația (7.4) dedusă în secțiunea precedentă pentru groapa energetică a separărilor orbitale în simetrie T_d și O_h , respectiv.

În acest fel toate rezultatele calitative dezvoltate în secțiunea anterioară s-au fundamentat cuantic în discursul cantitativ prezent. Se validează astfel posibilitatea extensiei fenomenologice la nivelul orbitalilor d multiplu ocupați cu electroni în câmpul cristalin, subiect ce va fi tratat în continuare.

7.3. Orbitali Multi-Electronici în Câmpul Cristalin



Tratamentul de până acum, trebuie extins, natural, la cazul orbitalilor multi-electronici aflați în câmpul cristalin (în sens de simetrie) al liganzilor (atomi sau grupe de atomi ce coordonează ionul central) [58].

Tratarea multi-electronică aduce însă cu sine un efect adițional: câmpul aplicat unui electron de către ceilalți electroni din orbitalii *multi* electronici.

Așadar, pentru satisfacerea principiului Pauli a ocupărilor orbitale, în cazul orbitalilor multi electronici în câmp cristalin apar două efecte de respingere electronică:

i. respingerea față de electronii din orbitalii de valență ai liganzilor (câmpul de liganzi propriu zis) și tratat anterior și cuantificat prin măsura Dq (octaedrică sau tetraedrică, de exemplu);

ii. respingerea inter-electronică, pentru electronii orbitalilor ionului central, cuantificată (de Racah) prin măsura așa-numitului factor B .

Apare prin urmare firească considerarea tratamentului multi-electronic, al termenilor rezultanți, în funcție de raportul dintre acești factori, Dq/B .

În cazul $Dq \gg B$ se vorbește de situația *câmpului cristalin puternic*, dar atenție, în raport cu B , pentru că Dq rămâne totuși ca o perturbație! În situația contrară, $Dq \ll B$, se tratează *cazul câmpului cristalin slab*.

Diferența practică în considerarea acestor cazuri constă în *ordinea* în care se consideră cele două influențe: cea puternică prima, cea mai slabă ulterior.

În final, ambele tratamente trebuie să genereze aceiași termeni, orbitalii multi electronici-incluzându-se degenerările, dar situați la diverse *nivele energetice*, corespunzător termenilor specifici ordinii influențelor considerate.

Se va aplica corespondența 1:1 a termenilor din ambele abordări și va rezulta așa numita diagramă a corelațiilor (Tanabe-Sugano) ce indică deplasarea energetică a acestora pe măsura creșterii câmpului cristalin.

Se va porni așadar de la analiza cazului câmpului cristalin slab, iar modelul de lucru va fi prioritar tipul orbitalilor d^2 .

Această alegere e firească, și mai mult, nu e limitativă pentru perturbațiile câmpului cristalin, deoarece cazul d^2 este analog, dar cu semn schimbat la considerațiile energetice, cu tratamentul cazului d^{5-2} în așa numitul formalism al *golurilor*, bazat pe faptul simplu că două goluri se resping cu aceeași intensitate precum două sarcini electrice în locul lor, în schimb golurile se atrag cu sarcinile de liganzi cu aceeași intensitate dar de semn opus aceleia cu care electronii ionului central se resping cu aceleași sarcini de liganzi.

În mod identic, cazurile d^1 și d^{5-1} se găsesc în același tip de relație, și așa mai departe se pot extrage informații despre termenii ionului central în câmp cristalin, pentru aceeași stoechiometrie.

În cazul stoechiometriilor diferite, efectul de câmp cristalin asupra orbitalilor d^n va fi *același* cu cel asupra orbitalilor d^{10-n} .

Se pornește cu analiza cazului câmpului cristalin slab; prin urmare, influența majoră și prima influență va fi cea a inter-repulsiei electronice.

Pentru configurația d^n , $1 < n < 10$, electronii ocupanți se pot cupla între ei în așa manieră încât să fie satisfăcută inter-repulsia B , în acord cu principiul Pauli.

La acest nivel trebuie să se țină seama de faptul că fiecare electron este caracterizat de un moment orbitalic m_l și unul de spin m_s , astfel încât interacțiile ce pot apare, apar ca și combinații de aceste momente: cuplare spin-spin, orbital-orbital, și spin-orbital, fiind denumite cuplări Russell-Saunders (L-S).

În orice caz, este asumată o tărie a cuplajelor în ordinea: spin-spin > orbital-orbital > spin-orbital.

Această schemă funcționează foarte bine pentru metalele tranziționale din primul rând, și acestea vor fi considerate în continuare. Cuplajul spin-spin generează rezultanta de spin S cu momentul de spin asociat:

$$M_S = \sum_i m_{s[i]} \quad (7.33)$$

și exprimă contribuția totală a proiecțiilor individuale de spin pentru electroni separați, pe axa Oz .

Tabelul 7.III.

Simbologia momentului orbital total pentru configurații multielectronice

L	0	1	2	3	4	5
Notația	S	P	D	F	G	H

În mod analog, cuplajul orbital-orbital produce un moment orbital rezultat L , pentru care se adoptă terminologia în majuscule pentru corespondentele atomice, în Tabelul 7.III, și a cărui proiecție pe axa Oz regăsește însumate toate momentele orbitale ale electronilor individuali:

$$M_L = \sum_i m_{l[i]} \quad (7.34)$$

În final, cuplajul spin-orbital, prescurtat L-S, dă naștere la un *moment orbital total*, $J=L+S$, cu multiplicitatea toatală $(2S+1)(2L+1)$ și generând termeni multi-electronici simbolizați prin forma $^{2S+1}L_{(J)}$.

Se ia ca exemplu cazul d^2 a 2 electroni ce pot ocupa cei 5 orbitali d , dar având la dispoziție de fapt 10 spin-orbitali (incluzând posibilitatea ca un orbital să fie ocupat de un electron cu proiecția momentului de spin $\pm 1/2$).

Posibilitățile sunt așadar date de $C_{10}^2 = 10 \cdot 9 / 2 = 45!$, spunându-se că orbitalii d^2 sunt de 45 de ori degenerați, adică conținând 45 de sub-nivele la aceeași energie orbitalică (deocamdată nu s-a considerat și acțiunea separatrice a câmpului cristalin).

Care sunt însă termenii acestui orbital multielectronic d^2 , ce se separă datorită inter-repulsiei electronice, prin intermediul factorului B ?

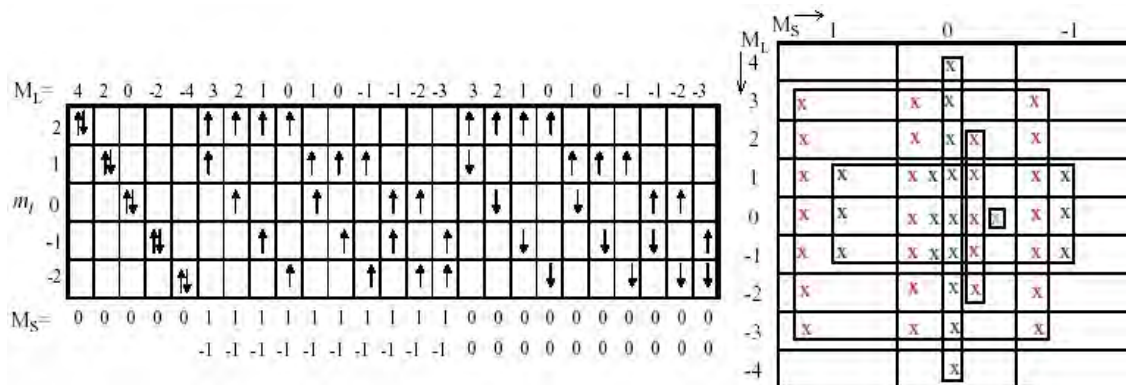


Figura 7.7.

Aranjamentul microstărilor d^2 (în stânga) și determinarea termenilor (în dreapta).

În primul rând, se pot scrie tipurile de termeni ce apar din această configurație spin-orbital, de tipul $(^{2S+1})L$ utilizându-se regula cuplărilor vectoriale, pentru care termenii L ce apar din combinarea momentelor orbitale l_1 (a electronului 1) și l_2 (a electronului 2) sunt cuprinși între (l_1+l_2) și $|l_1-l_2|$, și analog posedă un moment de spin total S cu valori între (s_1+s_2) și $|s_1-s_2|$, scăzând succesiv cu câte o unitate.

În cazul de față: $l_1=l_2=2$, iar cum pentru spinul electronic întotdeauna $s=1/2$, se generează termenii posedând $L=4$ (G), 3 (F), 2 (D), 1 (P), 0 (S) - și respectiv $S=1$ (termeni *tripleți*) și $S=0$ (termeni *singleți*), adică termenii: 1G , 3G , 1F , 3F , 1D , 3D , 1P , 3P , 1S , 3S .

Problema ce apare derivă din faptul că efectuându-se suma multiplicăților $(2S+1)(2L+1)$ pentru toți acești termeni se obține o degenerare egală cu 90 în loc de 45, ca mai sus.

Este clar că în fiecare caz s-a produs cu un termen în plus. Cum se pot atunci determina termenii ionului liber d^2 (înca nesupus acțiunii câmpului cristalin)? În Figura 7.7 este ilustrată o astfel de metodă.

În stânga Figurii 7.7 s-au modelat simbolic toate stările (M_L , M_S) ce pot apare pentru configurația d^2 din toate micro-stările (m_l , m_s) asociate. Aceste stări rezultante s-au considerat apoi în dreapta Figurii 3.64 într-un aranjament dreptunghiular $M_L \times M_S$, fiind marcate cu câte un „x”. Se identifică termenii reali ce apar din această configurație pe baza principiului că repulsia interelectronică

B este stabilizată de o multiplicitate maximă, altfel spus pentru stări electronice cu L & M_L și cu S & M_S maxime.

Pentru identificarea dreptunghiurilor $M_L \times M_S$ maxime succesive, odată identificat un dreptunghi cu linii și coloane complete se elimină x-urile de pe liniile și coloanele succesive și se trece la indicarea următorului dreptunghi, etc., indicându-se așadar valorile maxime ale M_L și M_S pentru termenii existenți, adică indentificându-se implicit și la ce L și S sunt asociați.

Rezultă termenii d^2 : ${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$.

Ultima întrebare aici: care dintre acești termeni reprezintă starea fundamentală, de energie cea mai joasă, starea „permanentă” cum o numea Bohr?

Răspunsul vine din aplicarea criteriului de mai sus și constă în două etape:

(Hund1) se identifică termenii cu S maxim;

(Hund2) dacă persistă confuzia (sunt 2 termeni cu același S) starea fundamentală corespunde la termenul cu L maxim.

Ordinea este în sensul: maximum S și apoi maximum L , în virtutea necesității de stabilizare a inter-repulsiei B mari, prin S maxim fiind „consumată” mai întâi energia susținerii a 2 electroni cu aceeași orientare de spin. Aceste reguli sunt celebrate ca *regulile lui Hund*.

În cazul de față rezultă termenul 3F la paritate cu 3P prin aplicarea regulii Hund1, iar prin aplicarea Hund2 se identifică 3F ca termenul fundamental al ionului liber d^2 .

În Tabelul 7.IV sunt listați termenii generați de considerarea inter-repulsiei electronice B pentru configurațiile orbitale d^n , cu identificarea termenului fundamental. A se nota faptul că termenii d^n sunt identici cu cei corespunzători configurațiilor d^{10-n} .

Următorul pas, după considarea efectului factorului B de repulsie inter-electronică, este considerarea termenilor ionului central în câmpul cristalin, adică tratând repulsia electronică a electronilor din acești termeni față de electronii de valență ai liganzilor de coordinație.

Tabelul 7.IV.

Termenii ionilor liberi în configurația d^n

Configurație	Termen Fundamental	Termeni pentru Stările Excitate
d^1, d^9	2D	-
d^2, d^8	3F	${}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	4F	${}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2 \times {}^2D, {}^2P$
d^4, d^6	5D	${}^3H, {}^3G, 2 \times {}^3F, {}^3D, 2 \times {}^3P, {}^1I, 2 \times {}^1G, {}^1F, 2 \times {}^1D, 2 \times {}^1S$
d^5	6S	${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, 2 \times {}^2G, 2 \times {}^2F, 3 \times {}^2D, {}^2P, {}^2S$

La acest punct se va considera cazul de lucru ai termenilor configurației d^2 și se va alege simetria coordinării de tip octaedral (O_h) cu liganzii distribuiți în colțurile unui octaedru regulat în jurul ionului central.

În această situație, trebuie considerată, termen cu termen din Tabelul 7.IV, modalitatea de separare, sau de ridicare a degenerării, sau a multiplicității totale $(2S+1)(2L+1)$, în câmpul cristalin O_h .

Înainte de a avansa în considerații ulterioare, trebuie specificat cum termenii, ca energii ale, configurațiilor multielectronice rezultați în urma aplicării operațiilor de simetrie ale unui grup de simetrie (aici O_h) combinată cu repulsia inter-electronică se notează cu litere capitale, și corespund reprezentărilor ireductibile de grup și termenilor orbitali, în timp ce cu litere minuscule se reprezintă orbitalii corespunzători din separarea de câmp, cum e cazul Figurilor 7.4 și 7.5, inclusiv pentru prezența repulsiei inter-electronice B .

Altă observație esențială este aceea că în ordinea actuală, prima dată efectul acțiunii lui B , și apoi a câmpului cristalin Dq , multiplicitatea de spin $(2S+1)$ a termenilor din ionul liber nu se schimbă sub acțiunea câmpului cristalin slab.

Pornindu-se de la aceste observații, se poate lista mai departe, pentru fiecare termen al ionului liber, termenii generați în urma separărilor cauzate de prezența ulterioară a unui câmp cristalin O_h , precum în Tabelul 7.V, pentru care nu s-a mai specificat multiplicitatea de spin a fiecărui termen în câmp cristalin, fiind aceeași ca a ionului de proveniență, pentru o configurație d^n dată.

De notat cum separările termenilor ionului liber în câmpul cristalin din Tabelul 7.V pot fi deduse pe cale analitică, precum în capitolul anterior - cu rezultate cuantice identice raționamentului imaginar (Gedanken-în l. Germană) ce prescria gruparea orbitalilor echivalenți, față de un tip anume de repulsie față de sarcinile liganzi din coordinare, în termeni.

Tabelul 7.V.

Termenii separați de câmpul cristalin O_h (dreapta) din termenii Russell-Sounders d^n (stânga)

S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	E_g, T_{2g}
F	A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}
G	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
H	$E_g, 2 \times T_{1g}, T_{2g}$
I	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, 2 \times T_{2g}$

De exemplu, orbitalii s și $p_{x/y/z}$ sunt echivalenți relativ la tăria respingerii față de sarcinile liganzilor din simetria O_h (și la fel și pentru T_d), și păstrându-și degenerările vor fi reprezentați de termenii ireductibili corespunzători a_{1g} și t_{1g} ,

în cazul simetriei T_d renunțându-se la subindicele „g”, iar termenii multi-electronici corespunzători cu $L=l$ vor „moșteni” un comportament asemănător, marcat însă prin litere capitale în Tabelul 7.V, devenind termenii A_{1g} și T_{1g} .

La fel pentru termenii D, abstrași în Tabelul 7.V direct în simetria câmpului cristalin O_h din termenii uni-electronici e_g și t_{2g} .

În mod analog se procedează și pentru ceilalți tipuri de orbitali. În final se vor reține din Tabelul 7.V doar descompunerile termenilor:

$$\begin{array}{l} \boxed{{}^3F \rightarrow {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g},} \\ \boxed{{}^3P \rightarrow {}^3T_{1g},} \\ \boxed{{}^1G \rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g},} \\ \boxed{{}^1D \rightarrow {}^1E_g + {}^1T_{2g},} \\ \boxed{{}^1S \rightarrow {}^1A_{1g}.} \end{array}$$

În continuare se va aplica procedura inversă: se va considera mai întâi acțiunea câmpului cristalin Dq ca fiind cea mai mare (cazul câmpului cristalin puternic), și apoi se va implica efectul inter-repulsiei electronice B .

Pentru cazul multi-electronic în câmp cristalin puternic, termenii ionului central în simetria cristalină considerată se pot determina prin aplicarea produsului direct între reprezentările ireductibile din cadrul teoriei grupurilor.

Înainte de a se prezenta metoda, se definește produsul direct (și se notează cu \times) între două reprezentări ireductibile X_i și X_j ale unui grup de simetrie ca fiind produsul caracterelor corespondente, pe clase de operații de simetrie în grup, rezultând o nouă reprezentare a grupului, de obicei reductibilă la reprezentările ireductibile ale grupului printr-o combinație liniară a acestora:

$$X_i \times X_j = \sum_n q X_n . \quad (7.35)$$

Tabelul 7.VI.

Reguli de descompunere a produsului direct în grupurile de simetrie.

A	B	E	T	$g \& u$	'&''	$1 \& 2$
$A \times A = A$	$B \times A = B$	$E \times A = E$	$T \times A = T$	$g \times g = g$	' \times ' = '	$1 \times 1 = 1$
$A \times B = B$	$B \times B = A$	$E \times B = E$	$T \times B = T$	$g \times u = u$	' \times ' = ''	$1 \times 2 = 2$
$A \times E = E$	$B \times E = E$	$E \times E = *$	$T \times E = T_1 + T_2$	$u \times g = u$	'' \times ' = ''	$2 \times 1 = 2$
$A \times T = T$	$B \times T = T$	$E \times T = T_1 + T_2$	$T \times T = **$	$u \times u = g$	'' \times ' = '	$2 \times 2 = 1$

* pentru O , T_d , C_{3v} & D_6 : $E_{1(2)} \times E_{2(1)} = B_1 + B_2 + E_1$; $E_{1(2)} \times E_{1(2)} = A_1 + A_2 + E_2$;

pentru C_{4v} , D_4 , etc.: $E_{1(2)} \times E_{1(2)} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$;

** $T_{1(2)} \times T_{1(2)} = A_1 + E + T_1 + T_2$; $T_{1(2)} \times T_{2(1)} = A_2 + E + T_1 + T_2$

Se poate evalua descompunerea (7.35), reducerea produsului direct la reprezentările ireductibile de grup, de la caz la caz, conform procedurii

explicitate în secțiunea 3.2.1, însă ajută mult sistematizarea regulilor cu ajutorul regulilor de descompunere din Tabelul 7.VI.

Odată introdus conceptul de produs direct, se poate stabili regula determinării termenilor multi-electronici ce apar datorită acțiunii puternice a câmpului cristalin (de simetrie): *dacă se cunoaște un termen într-o configurație electronică, atunci termenii ce apar din configurația ce are un electron în plus va avea termenii reprezentărilor ireductibile ce apar ca urmare a produsului direct între termenul inițial și termenul de simetrie al electronului adăugat.*

Concret, la cazul analizat al configurației d^2 în câmpul O_h , se pornește de la configurația d^1 care în câmpul cristalin O_h se separă în termenii t_{2g} și e_g .

Al doilea electron se poate adăuga la oricare dintre acești termeni, rezultând combinațiile de termeni:

$$t_{2g} \times t_{2g} \rightarrow \underline{T_{2g}} \times \underline{T_{2g}},$$

$$t_{2g} \times e_g \rightarrow \underline{T_{2g}} \times \underline{E_{2g}},$$

$$\text{și } e_g \times e_g \rightarrow \underline{E_{2g}} \times \underline{E_{2g}}.$$

La acest punct se epuizează influența câmpului cristalin Dq din analiză și „intră în joc” efectul repulsiei inter-electronice B , ce se va stabili prin descompunerile produselor directe obținute. Utilizându-se regulile din Tabelul 7.VI se găsesc imediat descompunerile ireductibile corespunzătoare:

$$\underline{T_{2g}} \times \underline{T_{2g}} \rightarrow {}^a A_{1g} + {}^b E_g + {}^c T_{1g} + {}^d T_{2g};$$

$$\underline{T_{2g}} \times \underline{E_g} \rightarrow {}^u T_{1g} + {}^v T_{2g};$$

$$\underline{E_g} \times \underline{E_g} \rightarrow {}^p E_g + {}^q A_{1g} + {}^r A_{2g},$$

pentru care, încă trebuie determinate multiplicitățile asociate. Multiplicitățile se determină ținându-se cont în fiecare caz de combinațiile de spin permise de principiul Pauli.

Astfel, pentru produsul $\underline{T_{2g}} \times \underline{T_{2g}}$ cei doi electroni au la dispoziție 6 spini-orbitali, prin urmare combinațiile sunt $C_6^2 = 6 \times 5 / 2 = 15$, egal cu multiplicitatea admisă; pentru $\underline{T_{2g}} \times \underline{E_g}$ cei doi electroni se pot combina în două orientări de spin și cu 6 orbitali la dispoziție producându-se 24 posibilități de ocupare, corespunzând multiplicității totale a acestui produs; în fine, pentru $\underline{E_g} \times \underline{E_g}$ există pentru cei doi electroni 4 spini-orbitali adică producând $C_4^2 = 4 \times 3 / 2 = 6$ posibilități de ocupare, ca multiplicități asociate. În total se însumează $15 + 24 + 6 = 45!$ posibilități, adică s-a regăsit degenerarea anterioară din cazul câmpului cristalin slab. Din nou apare însă problema atribuirii multiplicităților de spin, adică identificarea termenilor reali ce se separă în final.

Pentru cazul $t_{2g} \times e_g \rightarrow \underline{T_{2g}} \times \underline{E_{2g}}$ este vorba de 2 electroni distribuiți între 2 tipuri distincte de orbitali, prin urmare, pot avea orientări de spin independente, iar termenii totali generați putând fi deopotrivă tripleți (electronul din t_{2g} are orientarea de spin precum a celui din e_g , rezultând $S=3$) sau singleți (electronul din t_{2g} are orientarea de spin opusă celui din e_g , rezultând $S=1$). Prin urmare, acest produs direct generează termenii: $\underline{T_{2g}} \times \underline{E_g} \rightarrow {}^3 T_{1g} + {}^3 T_{2g} + {}^1 T_{1g} + {}^1 T_{2g}$. Pentru determinarea multiplicităților celorlalți termeni din celelalte două produse

directe se aplică metoda generală, datorată lui Bethe, a *coborîrii de simetrie* pe baza observației ca această operație de scădere a simetriei câmpului cristalin (sau de liganzi) *nu afectează spinul*, și deci nici multiciplitatea sa.

Așadar, se va căuta pentru fiecare tip de produs simetria inferioară a lui O_h în care termenii dublu (E) și triplu (T) degenerați se regăsesc ca sumă de termeni (reprezentări ireductibile) ne-degenerate (de tipul A sau B). În Tabelul 7.VII sunt redată corelările între reprezentările ireductibile ale grupului O_h și suma corespunzătoare a reprezentărilor ireductibile pentru grupurile de simetrie inferioare.

Tabelul 7.VII.

Corelarea reprezentărilor ireductibile ale grupului O_h cu cele ale grupurilor de simetrie mai joasă .

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$	$A_1 + A_2$	E_g	E	$A_g + B_g$
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_g + 2B_g$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$B_2 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_{1g} + E_g$	$A_1 + E$	$2A_g + B_g$
A_{1u}	A_1	A_1	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_2	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_1 + B_1$	$A_2 + B_2$	$A_1 + A_2$	E_u	E	$A_u + B_u$
T_{1u}	T_1	T_1	$A_{2u} + E_u$	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_{2u} + E_u$	$A_2 + E$	$A_u + 2B_u$
T_{2u}	T_2	T_2	$B_{2u} + E_u$	$A_2 + E$	$B_1 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_{1u} + E_u$	$A_1 + E$	$2A_u + B_u$

Cum se procedează? Din analiza Tabelului 7.VII se observă imediat cum E_g din O_h corespunde la $A_{1g} + B_{1g}$ în grupul D_h , și respectiv T_{2g} din O_h corespunde la $2A_g + B_g$ în grupul C_{2h} .

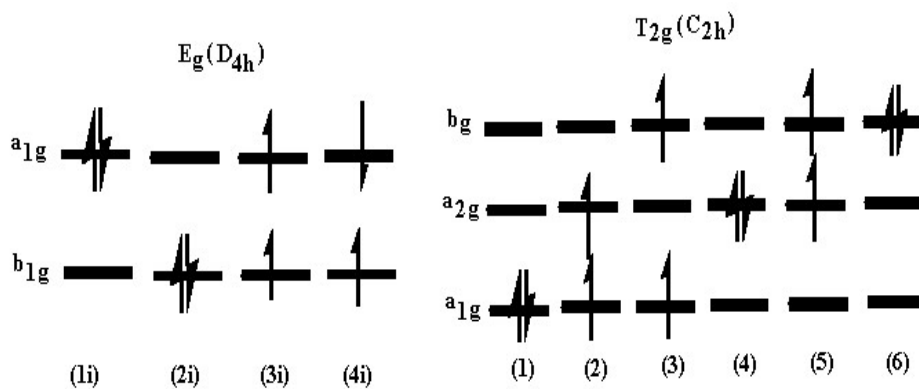


Figura 7.8.

Ocupările orbitale cu 2 electroni pentru E_g „coborît” în grupul D_{4h} (stânga) și pentru T_{2g} „coborât” în grupul C_{2h} (dreapta), respectiv.

Așadar produsul de tip $E_g \times E_g$ se „coboară” la produsele directe între ocupările orbitalelor nedegenerate a_{1g} și b_{1g} din stânga Figurii 7.8, pe când produsul $T_{2g} \times T_{2g}$ se va „coboară” la produsele directe între orbitalii nedegenerați a_{1g} , a_{2g} , și b_g din dreapta Figurii 7.8.

Efectuându-se în continuare produsele directe pentru tipurile de ocupări orbitale din Figura 7.8, în acord cu regulile din Tabelul 7.VI, se obțin pentru $E_g(D_{4h})$ termenii:

$$(1i): a_{1g} \times a_{1g} = a_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g},$$

$$(2i): b_{1g} \times b_{1g} = a_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g},$$

$$(3i) \& (4i): a_{1g} \times b_{1g} = b_{1g} \rightarrow ({}^1B_{1g} \& {}^3B_{1g}),$$

în acest ultim caz putând exista sau o combinație de triplet sau una de singlet, precum este indicat în variantele (3i) și (4i) din Figura 7.8.

Pentru termenii $T_{2g}(C_{2h})$ se obțin analog termenii:

$$(1): a_{1g} \times a_{1g} = a_{1g} \rightarrow {}^1A_g,$$

$$(2): a_{1g} \times a_{2g} = a_{2g} \rightarrow ({}^1A_g \& {}^3A_g),$$

$$(3): a_{1g} \times b_g = b_g \rightarrow ({}^1B_g \& {}^3B_g),$$

$$(4): a_{2g} \times a_{2g} = a_{2g} \rightarrow {}^1A_g,$$

$$(5): a_{1g} \times b_g = b_g \rightarrow ({}^1B_g \& {}^3B_g),$$

$$(6): b_g \times b_g = a_g \rightarrow {}^1A_g.$$

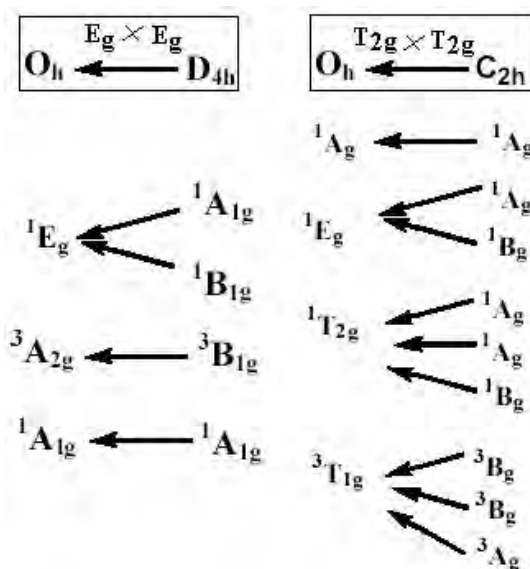


Figura 7.9.

Corespondențele unu-la-unul între termenii produselor directe $E_g \times E_g$ (stânga) și $T_{2g} \times T_{2g}$ (dreapta) de la simetriile inferioare lui O_h , D_{4h} -stânga și C_{2h} -dreapta, spre O_h .

În final, pentru fiecare produs direct vizat, $E_g \times E_g$ și $T_{2g} \times T_{2g}$, se vor obține direct termenii existenți, prin re-compunerea acestora din termenii cu

aceiași multiplicitate de spin obținuți în simetriile mai joase, D_{4h} și C_{2h} , respectiv, luați câte o singură dată, în așa fel încât să se respecte regula de descompunere a termenilor din O_h , conform Tabelului 7.VII.

Această corespondență de re-compunere a termenilor este redată schematic în Figura 7.9, de unde se obțin termenii în O_h direct cu multiplicitatea de spin căutată.

Colectându-se rezultatele și termenii obținuți se obțin, în imaginea câmpului cristalin puternic, descompunerile:

$$\begin{aligned} T_{2g} \times E_g &\rightarrow {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}, \\ T_{2g} \times T_{2g} &\rightarrow {}^1A_g + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g}, \\ E_g \times E_g &\rightarrow {}^1E_g + {}^3A_{2g} + {}^1A_{1g}. \end{aligned}$$

Acești termeni din câmpul cristalin puternic trebuie să fie identici cu cei similari obținuți în imaginea câmpului cristalin slab, pentru ca în final ambele efecte (Dq și B) s-au luat în considerare, deși în ordine diferită.

În consecință, se vor corela acești termeni, astfel încât să nu se întretaie liniile ce unesc termenii similari din cele două abordări. Rezultă așa numita diagramă de corelare a termenilor configurației d^2 în simetria cristalină (sau de coordinare) O_h , Figura 7.10-stânga.

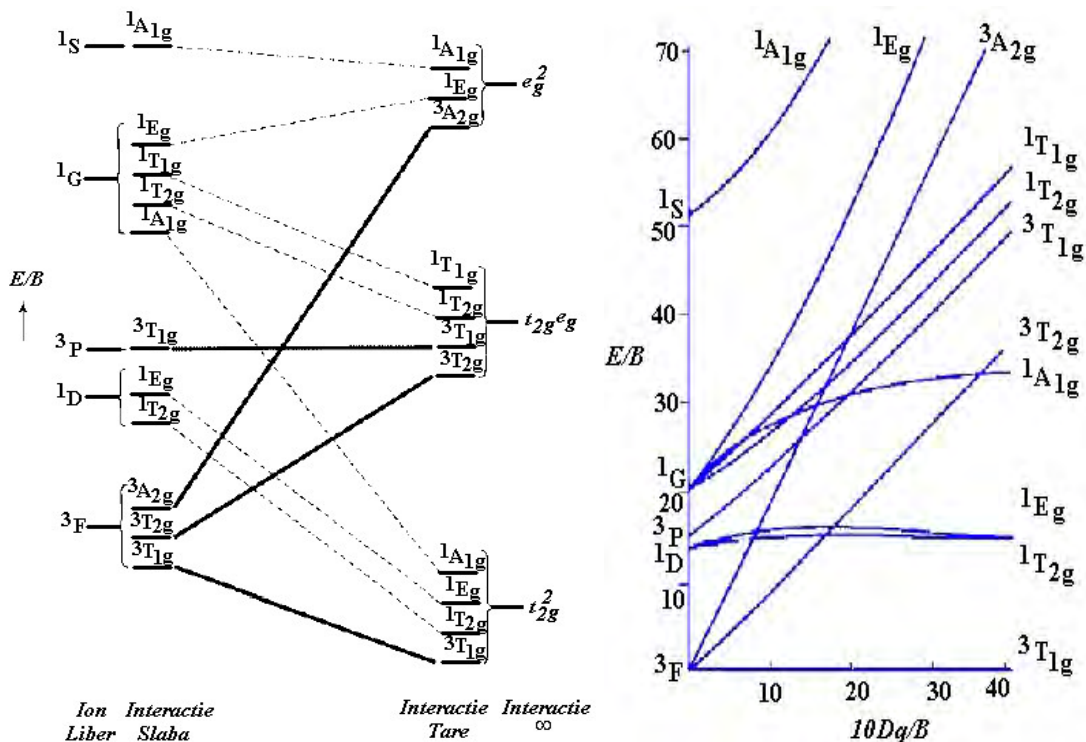


Figura 7.10.

Diagrama de corelare a termenilor (stânga) și diagrama Tanabe-Sugano (dreapta) pentru configurația d^2 .

Această diagramă poate fi și mai mult raționalizată într-un grafic al creșterilor eigen-energiilor termenilor ionului liber atunci când este supus unui câmp cristalin din ce în ce mai puternic, dinspre slab spre puternic, rezultând așa numita diagramă Tanabe-Sugano, Figura 7.10-dreapta.

Prin urmare, tot discursul prezent a condus la aceste diagrame Tanabe-Sugano; la ce folosesc? La prescrierea și analiza tranzițiilor spectrale, între termenii unei configurații electronice într-o simetrie de coordinare dată.

Pentru a înțelege aceste tranziții este utilă introducerea numitelor *reguli de selecție ale tranzițiilor*, ce le selectează pe acelea ce satisfac:

1. regula de spin $\Delta S = 0$ între termenii tranziției (cu alte cuvinte se permit tranzițiile între termeni de aceeași multiplicitate doar, fără schimbarea orientării de spin) și

2. regula orbitală (a lui Laporte) care permite doar tranzițiile ce satisfac saltul în momentul orbital $\Delta l = \pm 1$ între termenii tranziției (altfel spus, redistribuția electronilor în interiorul aceluiași substrat, sau de tipul $g \rightarrow g$ și $u \rightarrow u$, este interzisă).

Pot exista și relaxări ale acestor reguli, prin cuplări spin-orbită dar tranzițiile respective sunt de mică intensitate, și apar prin vibrațiile complexului (octaedral) pentru asimetriile moleculei, sau când orbitalii π -acceptori și π -donori ai liganzilor se mixează (hibridizează) cu orbitalii d ai ionului central, ne-mai-apărând tranziții $d-d$ pure.

În orice caz, transferurile de sarcină, de la ligand la metal sau de la metal la ligand, sunt în general extrem de intense și se găsesc în partea UV a spectrului, Figura 7.11. Tranzițiile $d-d$ din regiunile UV și V, fiind în general interzise, sunt de intensitate slabă.

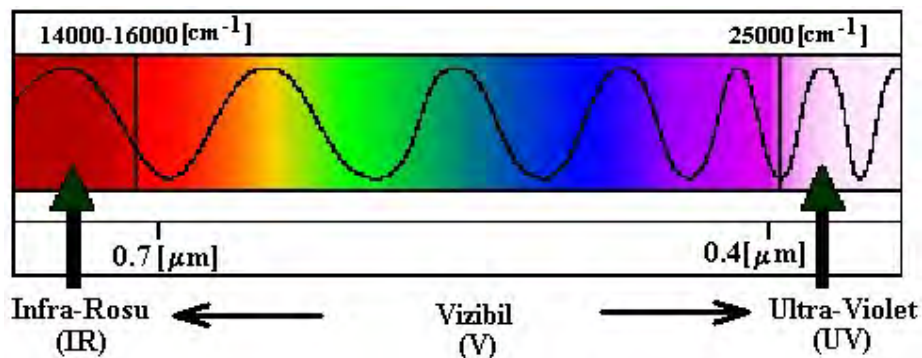


Figura 7.11.

Spectrul radiației electromagnetice de la IR la UV.

Exemple tipice de tranziții electronice sunt listate în Tabelul 7.VIII în funcție de gradul de „violare” al regulilor de tranziție spectrale de mai sus și alături de coeficientul de extincție ϵ în relație directă cu intensitatea benzilor spectrale.

Tabelul 7.VIII.

Tranziții electronice tipice în complexe ionice.

Tipul tranziției	Exemplu	ϵ [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$]
Spin interzisă, Laporte interzisă	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.1
Spin interzisă, Laporte interzisă	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1
Spin interzisă, Laporte parțial permisă prin mixul $d-p$ (T_d)	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	50
Spin permisă, Laporte permisă (benzi de transfer de sarcină)	$[\text{TiCl}_6]^{2-}$ sau MnO_4^-	1000

Revenind la diagrama Tanabe-Sugano din Figura 7.10-dreapta, este clar că în virtutea regulilor de selecție sunt interzise tranzițiile electronice ce violează atât regula spinului cât și regula lui Laporte.

Termenul ce reprezintă starea fundamentală a configurației d^2 în câmp cristalin O_h este termenul de cea mai joasă energie, așadar ${}^3T_{1g}$ - și prin urmare tranzițiile ce apar implică cu necesitate acest termen. Se pune de exemplu problema stabilirii determinării parametrului de câmp cristalin $10Dq=\Delta_o$ pentru complexul $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ din înregistrarea spectrală $d-d$ din Figura 7.12-(a)

Procedura este simplă:

(a) se identifică numeric cele două frecvențe din spectru și rezultă $\nu_1=17.200$ [cm^{-1}] și $\nu_2=25.600$ [cm^{-1}];

(b) se folosește digrama Tanabe Sugano pentru $d^2(O_h)$, Figura 7.12-(b) și se identifică cum aceste frecvențe corepund tranzițiilor între termenii:

$\nu_1: {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, și între termenii:

$\nu_2: {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$.

Se observă cum în acest caz este satisfăcută regula de spin, dar nu și cea Laporte pentru tranzițiile spectrale, ceea ce justifică valorile coeficientul de extincție ϵ [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$], pe axa verticală, de ordinul unităților pentru intensitățile acestor tranziții.

În continuare se urmărește pe diagrama Tanabe-Sugano valorile și raportul celor două tipuri de tranziții și se alcătuiește grila din Figura 7.12-(c).

Cu ajutorul acestei grile se găsește că raportul actual $\nu_2/\nu_1=256/172=1.49$ corespunde la un raport $10Dq/B \approx 28$.

Pentru a afla mărimea $10Dq$ mai trebuie determinat factorul B . Acesta se determină conlocându-se valoarea $10Dq/B=28$ pe axa verticală în acest punct în diagrama (b) din Figura 7.12, pe rând, frecvențelor $\nu_{1, 2}$ și respectiv valorilor E/B de pe axa corespunzătoare.

Astfel, pentru $\nu_1 \rightarrow E_1/B_1 \approx 25.9$, iar pentru $\nu_2 \rightarrow E_2/B_2 \approx 38.7$. Înlocuindu-se, în unități atomice, valorile frecvențelor din spectru, în locul energiilor E_1 și E_2 rezultă respectiv factorii $B_1 = 664.093$ [cm^{-1}] și $B_2 = 661.499$ [cm^{-1}], adică o valoare medie pentru $B \approx 662.771$ [cm^{-1}].

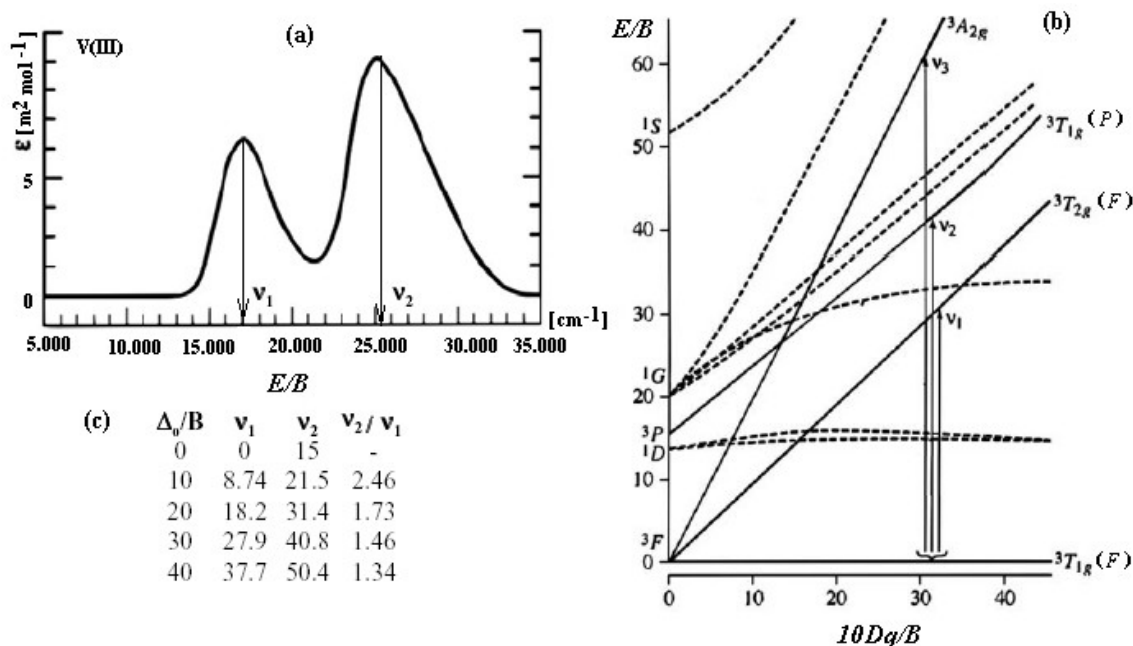


Figura 7.12.

(a): Spectrul d-d al complexului $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; (b): digrama Tanabe Sugano $d^2(O_h)$ cu identificarea tranzițiilor spectrale din diagrama (a); (c) grila corespondențelor E/B versus $10Dq/B$ pentru primele două frecvențe spectrale, precum și raportul acestora.

În final, rezultă imediat tăria câmpului cristalin $10Dq = \Delta_o = (2.8)(662.771) = 18557.6$ [cm^{-1}], indicând un câmp de intensitate medie. Mai mult, odată determinat factorul B se poate prezice pe baza diagramei Tanabe-Sugano inclusiv frecvența celei de-a treia tranziții $\nu_3: {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ din Figura 7.12-(b).

Pentru aceasta se va identifica mai departe valoarea raportului E/B în punctul unde linia curbă a termenului ${}^3A_{2g}(F)$ este între-tăiată de verticala la $10Dq/B = 28$. Se obține $E_3/B \approx 53 \rightarrow \nu_3 = (53)(662.771) \approx 35126.9$ [cm^{-1}].

Acest tip de analiză se poate efectua pentru orice tip de spectru, când se are la dispoziție diagrama de tip Tanabe-Sugano a configurației electronice respective în câmpul de simetrie impus de coordonarea analizată. Alte efecte ale câmpului de liganzi, mai general decât cel cristalin, sunt prezentate în secțiunea următoare.

8. Câmpul de Liganzi



În descrierea câmpului cristalin și al efectelor sale s-a putut remarca cum nici măcar nu s-a menționat despre *forțele atractive de legătură*, fiind invariabil considerate doar efectele repulsive.

Teoria câmpului de liganzi vine să completeze acest aspect al forțelor de atracție în legătura chimică, prin combinarea teoriei câmpului cristalin dezvoltată de Bethe și van Vleck (în jurul anului 1930) cu teoria contemporană a legăturii de valență a lui Pauling ce asumă formarea unui complex ca o reacție între bazele Lewis (liganzii) și acizii Lewis (metalele sau ionii de metal).

Astfel rezultă tipul de legătură covalentă coordinată, sau dativă, ca un ingredient de tipul „orbitalilor moleculari” în teoria de câmp cristalin. Mai concret, se suplimentează tratarea liganzilor cu imaginea orbitalilor moleculari, adică admițându-se și termenii și orbitalii rezultați din hibridizarea orbitalilor liganzi.

În esență, pentru metalul sau ionul central se consideră starea sa de valență, cu orbitalii de valență (s , p , d) scriși precum este prescrisă separarea acelui tip de orbital în câmp cristalin; liganzii în schimb nu se mai consideră doar ca sarcini punctuale ci li se atribuie indentitate orbitală, de tip s și p , pentru care se consideră și hibridizările lor, de tipurile σ și π .

Se reduc aceste hibridizări în reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie al coordinației și se găsesc termenii ce corespund orbitalilor de legătură și de anti-legătură din partea liganzilor, față de ionul central.

Se construiește apoi diagrama de corelare unu-la-unu a termenilor asociați metalului cu cei ai sistemului de liganzi, proces echivalent cu hibridizarea finală $s-p-d$ și determinarea orbitalilor complexului. Aceste diagrame caracterizează complexul și legătura dativă la nivelul cuantic.

Se va exemplifica coordonarea O_h și se va alege arbitrar complexul $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$ ca reprezentant, Figura 8.1 (stânga-sus).

Pentru atomul de Co se consideră starea de valență cu orbitalii s , p , d , care, în virtutea teoriei câmpului cristalin din capitolul precedent, în câmpul O_h se asociază termenilor $s \rightarrow A_{1g}$, $p \rightarrow T_{1u}$, $d \rightarrow E_g + T_{2g}$. Analiza termenilor metalului central se termină aici.

Se trece la analiza orbitalilor s și p de liganzi cu simetria O_h . Hibridizările posibile sunt cele de tip σ ($s-s$ & $s-p$) și π ($p-p$), Figura 8.1 (stânga-jos). Acești orbitali hibridi vor fi caracterizați de simetriile cu reprezentările reductibile $X_{(s\&p)\sigma}$ și $X_{p\pi}$ din Tabelul 8.I, cu reducerile în baza ireductibilă a grupului O_h , , cu ajutorul Tabelului de caractere al grupului O_h [59], a se vedea și metodologia expusă în capitolul următor.

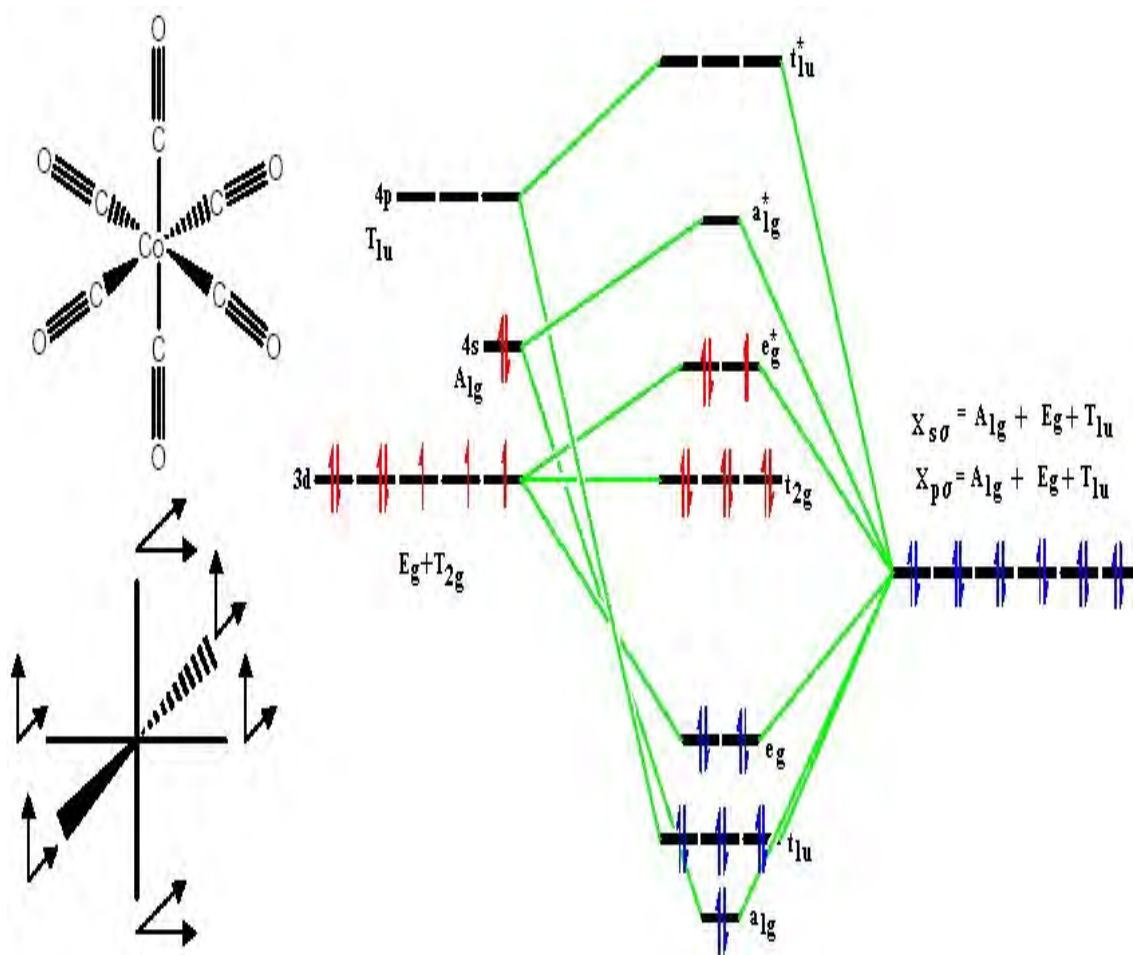
Tabelul 8.I.

Tabelul de caractere și reprezentările reductibile $X_{(s\&p)\sigma}$ și $X_{p\pi}$ ale orbitalilor hibridi de liganzi în simetria O_h .

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$X_{(s\&p)\sigma}$	+6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$=A_{1g}+E_g+T_{1g}$
$X_{p\pi}$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	$=T_{1g}+T_{2g}+T_{1u}+T_{2u}$

Dacă se consideră, la început, doar orbitalii hibridi σ ai liganzilor, rezultă termenii de liganzi $X_{s\sigma} \rightarrow A_{1g}+E_g+T_{1g}$ și $X_{p\sigma} \rightarrow A_{1g}+E_g+T_{1g}$, respectiv.

Prin corelarea acestor termenilor de liganzi cu cei ai ionului central de mai sus, unu-la-unul, rezultă diagrama orbitalilor moleculari a complexului, din Figura 8.1 (dreapta).

**Figura 8.1.**

Stânga sus: complexul $[Co(CO)_6]^{3+}$; stânga jos: orientarea orbitalilor p din hibridizarea $\pi(p-p)$ a liganzilor din coordonarea O_h ; dreapta: diagrama orbitalilor moleculari pentru complexul sau molecula AB_6 .

Din diagrama de corelare din Figura 8.1 (dreapta) rezultă clar cum ultimele două nivele ocupate corespund orbitalilor e_g^* și t_{2g} , adică același tip de orbitali degenerați prescriși pentru separarea orbitalilor d (ai metalului central) în câmpul cristalin O_h (a se vedea Figura 7.4), cu singura diferență că acum se prescrie orbitalul e_g^* în loc de e_g .

Se confirmă astfel abordarea câmpului de liganzi ca o imagine generalizată a câmpului cristalin pentru legatura dativă.

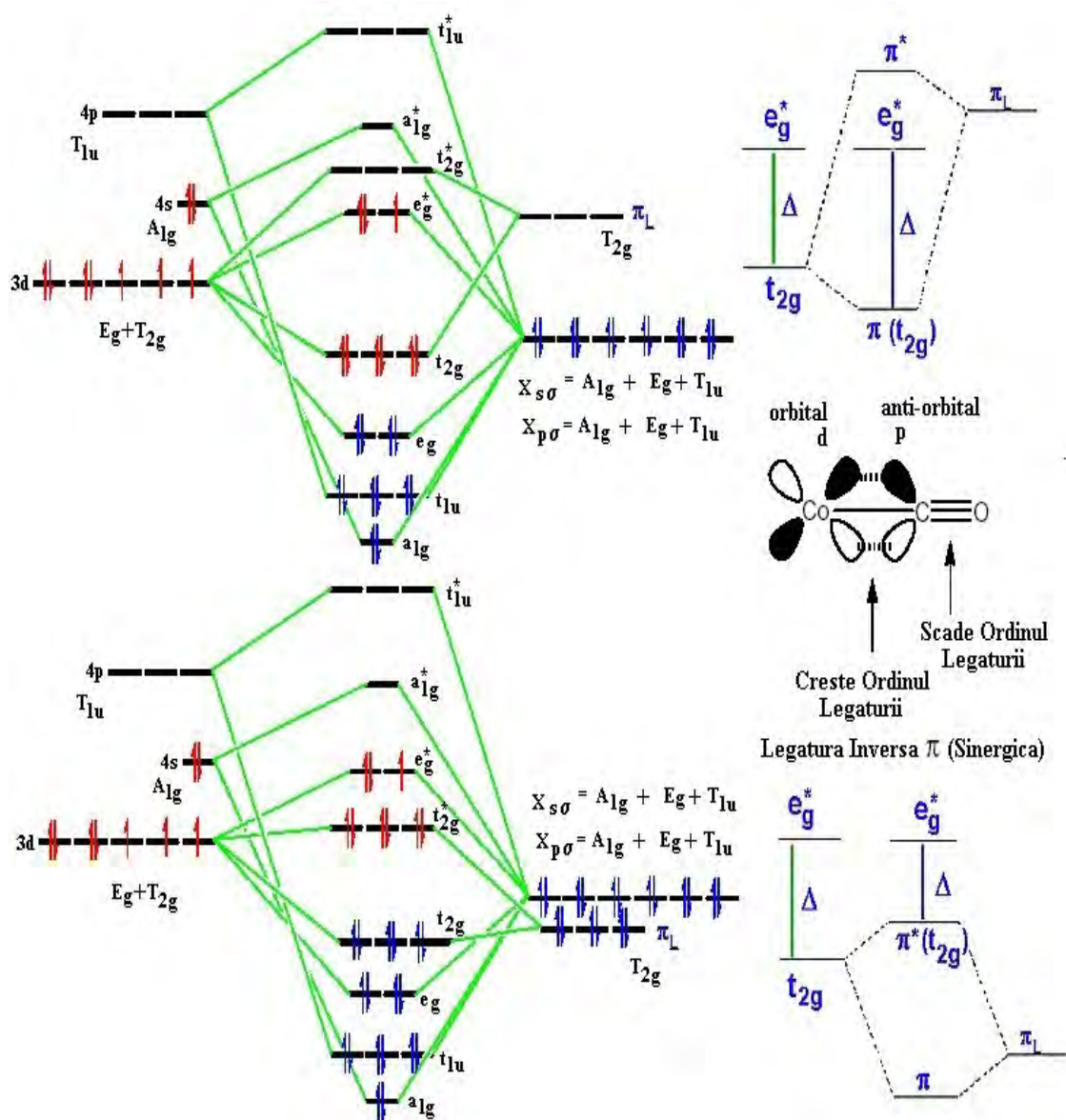


Figura 8.2.

Diagrama de corelare AB_6 cu orbitalul de ligand hibrid π_L nesaturat (sus) și saturat (jos) cu detaliile separărilor ultimelor orbitale ocupate (dreapta sus și jos), și efectul legăturii π sinergice, detaliat la nivelul retro-legăturii, „backbonding” (în dreapta-mijloc).

În condițiile în care se consideră și influența orbitalului hibrid de ligand π , acesta, conform Tabelului 8.I va produce termenii: $X_{p\pi} \rightarrow T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$.

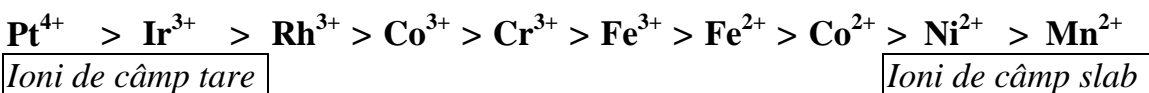
Datorită faptului că în general legătura π este mai slabă decât cea σ , considerarea orbitalului hibrid de ligand π_L nu va modifica radical diagrama de corelare a termenilor de liganzi din legătura σ cu termenii ionului central, ci mai degrabă va avea un efect *asupra* ei.

Dintre termenii legăturii π_L doar termenul T_{2g} este potrivit corelării cu termenul T_{2g} al ionului central, în orbitalul molecular t_{2g} din Figura 8.1-dreapta. Însă și această corelare se poate face în două ipostaze: ligandul acceptor (acid), Figura 8.2-sus, sau ligandul donor (baza), Figura 8.2-jos, producându-se o mărire și respectiv o micșorare a separărilor ultimelor nivele ocupate.

Din cele două posibilități de situare și rol energetic al orbitalului π_L apare fenomenul *legăturii sinergetice* (ciclice) ligand-metal-ligand, când, pe rând, ligandul îndeplinește rol de acceptor (ipostaza retro-legăturii -, „backbonding”-) respectiv de donor față de metalul central, Figura 8.2-dreapta-mijloc.

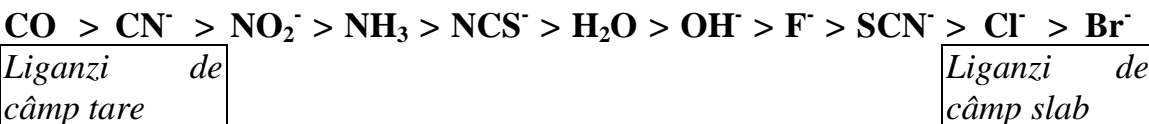
Acest efect sinergic de ligand abolește dogma câmpului cristalin prin care liganzii se reduc la sarcini punctuale negative și pot îndeplini doar rolul de donori. Existența separării orbitale în regim de back-bonding a fost confirmată experimental, prin înregistrarea spectrului de absorbție al complexilor în situația în care se menține geometria și liganzii constanți și se schimbă ionul central, sau vice-versa.

Astfel s-au constituit așa numitele *serii spectro-chimice*. De exemplu, în cazul menținerii geometriei și a tipului de liganzi constant, separarea orbitală descrește în seria:



de la *ionii de câmp tare* până la *ionii de câmp slab*.

În mod analog, se introduce seria liganzilor de la cei de câmp tare până la cei de câmp slab, pentru când se menține geometria și ionul coordinații constante:



Până acum s-au considerat doar complexe cu simetrie înaltă, precum cele O_h sau T_d . Dar ce se întâmplă în coordonările cu simetrie mai scăzută? Spectrele electronice vor deveni mult mai complicate pentru că orbitalii sunt mai puțin degenerați (mai puțin grupați).

Totuși, chiar în complexele cu mare simetrie pot apare distorsiuni cu efect în coborîrea simetriei, a coordinării și a coborîrii energiei celui mai înalt orbital ocupat (HOMO) sau al termenului stării fundamentale.

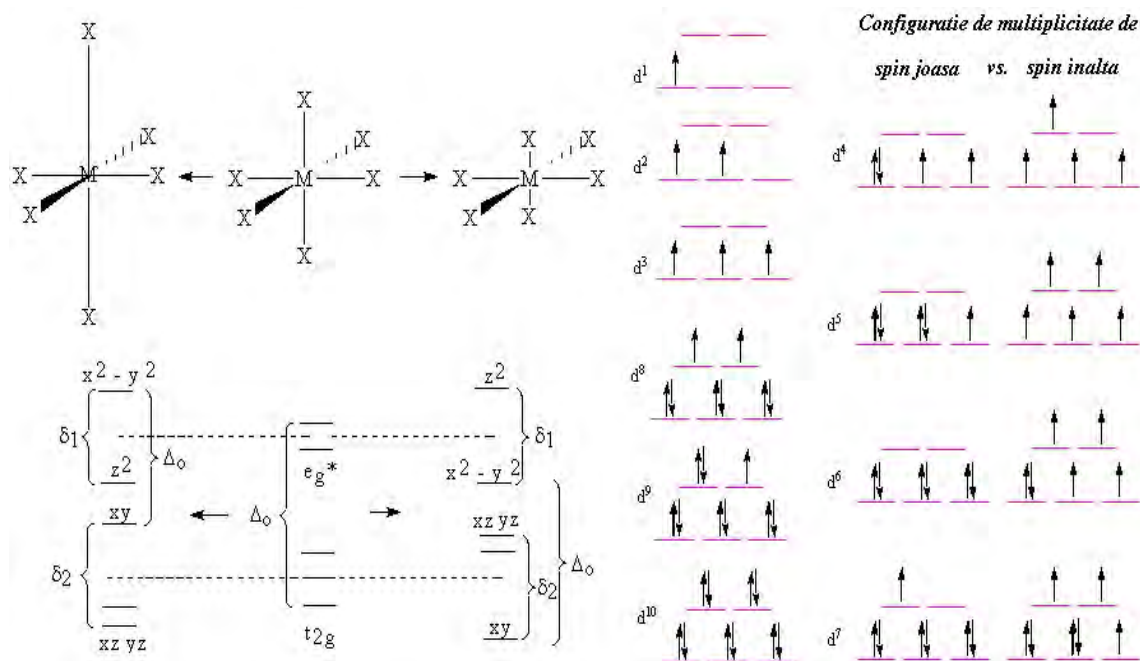


Figura 8.3.

Distorsiuni de tip Jahn-Teller (stânga) și configurațiile dⁿ înaltă și joasă de spin (dreapta).

Acest comportament de coborîre a simetriei și energiei prin distorsiuni se raționalizează prin *Teorema Jahn-Teller*, enunțată prima dată în 1930 și apoi formalizată de Orgel în 1950, care afirmă cum „într-o moleculă neliniară într-o stare electronică degenerată, vor apare distorsiuni care să coboare simetria, să înlăture degenerarea și să micșoreze energia.”

Teorema Jahn-Teller nu prezice tipul distorsiunilor ce vor apare, ci doar faptul că *centrul de simetrie al complexului trebuie să rămână constant*, pentru că față de el se coboară simetria inițială, Figura 8.3-stânga. Și totuși, care este baza fenomenologică a apariției acestor distorsiuni?

Răspunsul este: configurația electronică de spin! Forța promotoare a distorsiunii este un efect steric al straturilor *d* deschise (cu electroni având spinul ne-împerechiat), Figura 8.3-dreapta.

În speciile cu *configurația de spin înalt* este favorizat efectul Jahn-Teller pentru configurațiile *d⁴* și *d⁹* deoarece prezintă degenerare orbitală în configurația *e_g*, și respectiv pentru configurațiile *d¹*, *d²*, *d⁶*, și *d⁷* deoarece prezintă degenerare orbitală *t_{2g}*. Pentru speciile cu *configurație de spin joasă* efectul Jahn-Teller s-a consacrat drept „static”, fiind observat în multe complexe, precum cele prezentate în Tabelul 8.II.

Apare însă și un *efect Jahn-Teller cooperativ*, cu variația temperaturii, pentru care, peste o anumită limită centrii de distorsiune din moleculă devin independenți unul de altul, manifestându-se dinamic.

Tabelul 8.II.

Exemple de complexe distorsionate Jahn-Teller [57].

Specia	Inter-distanțe [în pico-metri: pm]
CuBr ₂	4 Br la 240pm / 2 Br la 318pm
CuCl ₂	4 Cl la 230pm / 2 Cl la 295pm
CuCl ₂ ·2H ₂ O	2 O la 193pm / 2 Cl la 228pm / 2 Cl la 295pm
CsCuCl ₃	4 Cl la 230pm / 2 Cl la 265pm
CuF ₂	4 F la 193pm / 2 F la 227pm
CuSO ₄ ·4NH ₃ ·H ₂ O	4 N la 205pm / 1 O la 259pm / 1 O la 337pm
K ₂ CuF ₄	4 F la 191 pm / 2 F la 237pm
CrF ₂	4 F la 200pm / 2 F la 243pm
KCrF ₃	4 F la 214pm / 2 F la 200pm
MnF ₃	2 F la 209pm / 2 F la 191pm 2 F la 179pm

Un astfel de tip documentat de complexe corespunde structurii M₂PbCu(NO₂)₆, care, pentru M=Cs, sub 285K se manifestă o simetrie tetragonală, fenomen ce apare pentru M=K la temperaturi sub 273K, pentru M=Rb la mai puțin de 276K, iar pentru M=Tl sub limita de 245K. Deasupra acestor temperaturi complexul se prezintă cu simetrie octaedrică.

O altă consecință sterică a configurației electronice a orbitalilor *d* în câmpul de liganzi constă în stabilizarea energetică într-o anumite configurație a simetriei de coordonare.

Este un simplu exercițiu calcularea acestor energii de stabilizare a câmpului de liganzi (ESCL), de exemplu, pentru simetria O_h în imaginea configurație de spin înalt (Figura 8.3-dreapta) în raport cu lărgimea Δ_o a separării seturilor de orbitali degenerați *t*_{2g} și *e*_g, a se vedea Figura 7.4, cu rezultatele din coloana a 4-a din Tabelul 8.III.

Valorile ESCL/Δ_o din coloana a 4-a din Tabelul 8.III corespund ionilor în starea de oxidare (II), de la care se pot obține valorile corespunzătoare pentru starea de oxidare (III) prin simpla multiplicare unu-la-unu cu factorul 3/2, obținându-se coloana a 5-a.

Trecerea la simetria de coordonare teraedrală (T_d) se poate obține de asemenea direct din coloana a 4-a, pentru ionii metalici în starea de oxidare (II) prin multiplicarea cu factorul 4/9, conform relațiilor (7.4) și (7.32), însă corespondența se va face invers, pentru că energiile T_d corespund la minus energiile din O_h, alfel spus se va multiplica coloana a 4-a din Tabelul 8.III cu factorul 4/9, unu-la-unu, iar rezultatele se vor scrie în ordine inversă în coloana a 6-a.

Trecerea de la valorile $ESCL(T_d)/\Delta_o$ pentru ionii în stare de valență (II) la cele corespunzătoare ionilor în starea de valență (III), în cadrul simetriei T_d , se va face din nou prin multiplicarea coloanei a 6-a cu factorul 3/2 și obținerea unu-la-unul a coloanei 7 din Tabelul 8.III.

Tabelul 8.III.

Energiile de stabilizare a câmpului de liganzi (ESCL) în raport cu lărgimea de separare orbitală în câmp octaedric Δ_o pentru configurațiile d^n de spin înalt pentru simetriile O_h și T_d .

Configurația electronică	O_h				T_d		Exemple de Ioni
	actual	uniform	$ESCL/\Delta_o$ (B^{2+})	$ESCL/\Delta_o$ (B^{3+})	$ESCL/\Delta_o$ (A^{2+})	$ESCL/\Delta_o$ (A^{3+})	
d^0	t_{2g}^0	(0)	0	0	0	0	Fe^{3+} , Mn^{2+}
d^1	t_{2g}^1	1(3/5)	2/5	3/5	12/45	2/5	Fe^{2+} , Co^{3+}
d^2	t_{2g}^2	2(3/5)	4/5	6/5	8/15	4/5	Co^{2+}
d^3	t_{2g}^3	3(3/5)	6/5	9/5	16/45	8/15	Ni^{2+}
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4(2/5)	3/5	9/10	8/45	4/15	Mn^{3+}
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5(2/5)	0	0	0	0	Fe^{3+} , Mn^{2+}
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	6(3/5)	2/5	3/5	12/45	2/5	Fe^{2+} , Co^{3+}
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	7(3/5)	4/5	6/5	8/15	4/5	Co^{2+}
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	8(3/5)	6/5	9/5	16/45	8/15	Ni^{2+}
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	9(2/5)	3/5	9/10	8/45	4/15	Mn^{3+}
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	10(2/5)	0	0	0	0	Fe^{3+} , Mn^{2+}

În acest fel se pot reprezenta variațiile $ESCL/\Delta_o$ pentru coordinerile O_h și T_d , precum și diferența lor, Figura 8.4-stânga, ceea ce indică și gradul de preferință de ocupare a ionilor centrali într-o locație coordonată octaedric, cu cât energia sa de stabilizare este mai mare (pe scala negativă).

Utilitatea acestor ESCL constă tocmai în puterea de predicție în ce grad un tip de ion metalic cu o configurație electronică anume va ocupa cu preponderență o locație coordonată octaedric sau nu.

Acest tip de analiză se dovedește a fi unicul instrument de raționalizare (pe baze cuantice) a modului de atribuire a structurilor de spinel, Figura 8.4-dreapta, ca fiind prioritar în stare „normală” sau „inversă”.

Aceasta deoarece, regula de raționalizare prin raportul razelor ionice prezice cum cationii cu rază mică preferă locațiile traedrice (de tipul $MgAl_2O_4$), de unde ar rezulta că cei mai mulți spineli ar trebui să fie „inverși”, pe când

analiza energiilor de latice (prin calculul constantei Madelung de rețea), prezice cum cationii cu sarcină mare ar ocupa preferențial locațiile octaedrice, de tipul TiMg_2O_4 , ceea ce ar clasifica majoritatea spinelilor ca fiind „normali”.

Desigur că în prezența acestor două criterii cu efecte contrare, apare necesitatea introducerii unui argument decisiv care să raționalizeze structura de spinel ca fiind cea observată.

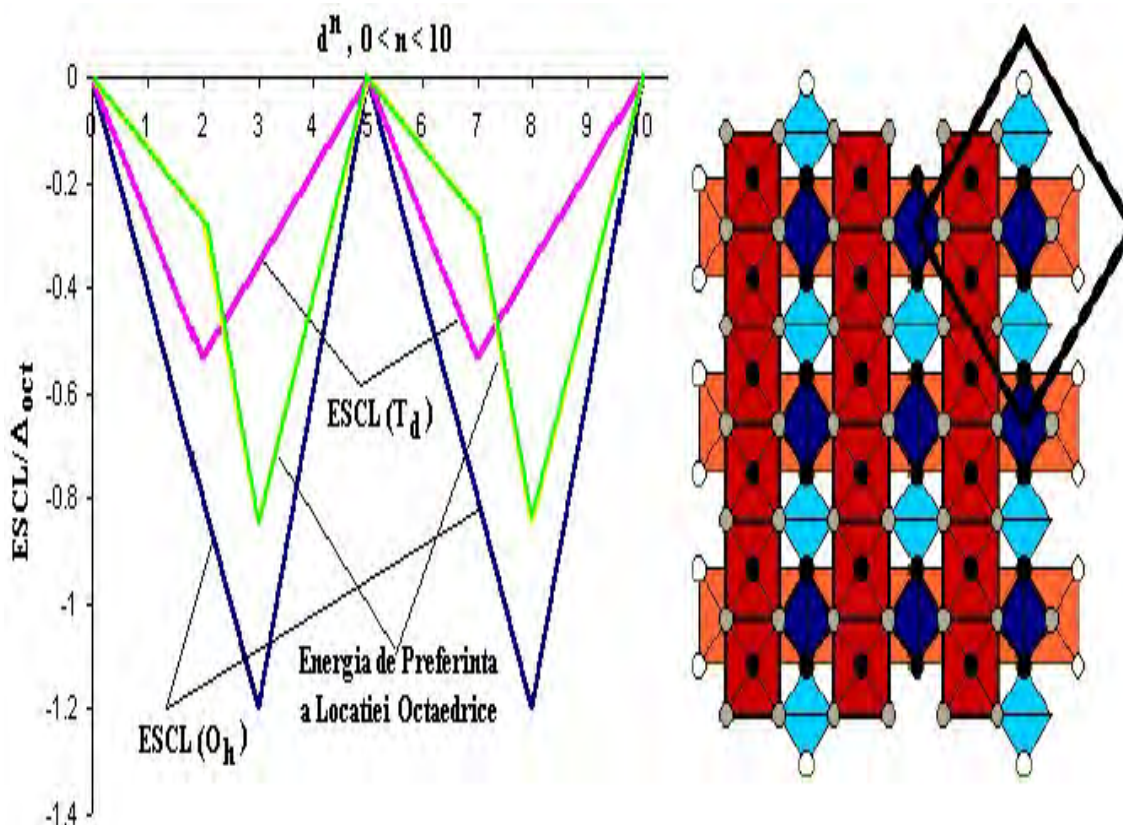


Figura 8.4.

Stânga: variațiile energiilor de stabilizare în câmpul de liganzi (ESCL) O_h și T_d precum și a energiei de preferință a locației octaedrice; dreapta: schematizarea structurii de spinel prin locațiile de tip O_h și T_d .

La acest punct apelul la procedeul de stabilizare energetică a câmpului de liganzi este de natură în a clarifica acest tip de preferință, consistent cu fundamentul cuantic al coordinației într-o simetrie anume (O_h sau T_d) și cu observațiile experimentale.

În Tabelul 8.IV sunt prezentate exemple de calcul a ESCL pentru stabilirea tipului preferențial de spinel, pentru câteva cazuri concrete, procedeul fiind similar și general pentru orice altă particularizare.

Configurația ce produce ESCL cea mai mare (în sens negativ) e mai stabilă, determinând și preponderența structurii ca fiind de tipul normal $A^{2+}(T_d)[B^{3+}(O_h)]_2O_4$ sau invers $[A^{3+}(O_h)B^{3+}(O_h)]B^{2+}(T_d)O_4$, respectiv.

S-au prezentat așadar bazele calitative, cantitative și aplicațiile câmpului cristalin și de liganzi în analiza, interpretarea și prezicerea structurilor complexilor chimici, reiterându-se puterea de raționalizare a structurilor electronice prin simetria de coordinare.

Tabelul 8.IV.

Deciderea structurii de spinel „normal/invers” prin procedeul calcului energiei de stabilizare în câmpul de liganzi, pe baza datelor din Tabelul 8.III.

	Mn₃O₄	Fe₃O₄	NiFe₂O₄
Normal	(d ⁵ A ²⁺)(d ⁴ B ³⁺) ₂ : 0+2(9/10)=1.8	(d ⁶ A ²⁺)(d ⁵ B ³⁺) ₂ : (12/45)+2(0)=0.27	(d ⁸ A ²⁺)(d ⁵ B ³⁺) ₂ : (16/45)+2(0)=0.36
Invers	(d ⁴ A ³⁺)(d ⁴ B ³⁺)(d ⁵ B ²⁺): (4/15)+(9/10)+0=1.17	(d ⁵ A ³⁺)(d ⁵ B ³⁺)(d ⁶ B ²⁺): 0+0+(2/5)=0.4	(d ⁵ A ³⁺)(d ⁷ B ³⁺)(d ⁸ B ²⁺): 0+(6/5)+(6/5)=2.4
Observat	<i>Normal</i>	<i>Invers</i>	<i>Invers</i>

Rămâne însă deschisă problema paternității conceptelor (cuantice) de *simetrie* (de grup) și *orbitali* moleculari: „cine pe cine precede”?

Un posibil răspuns se poate da odată cu elaborarea imaginii cuantice a structurii electronice a materiei prin primatul *conceptului de simetrie* electronică față de acela al eigen-funcției de undă, în ceea ce a devenit Teoria Orbitalilor Moleculari.

Nașterea, elaborarea, și extensiile acestei teorii în raționalizarea legăturilor chimice se constituie a fi obiectul secțiunilor următoare.

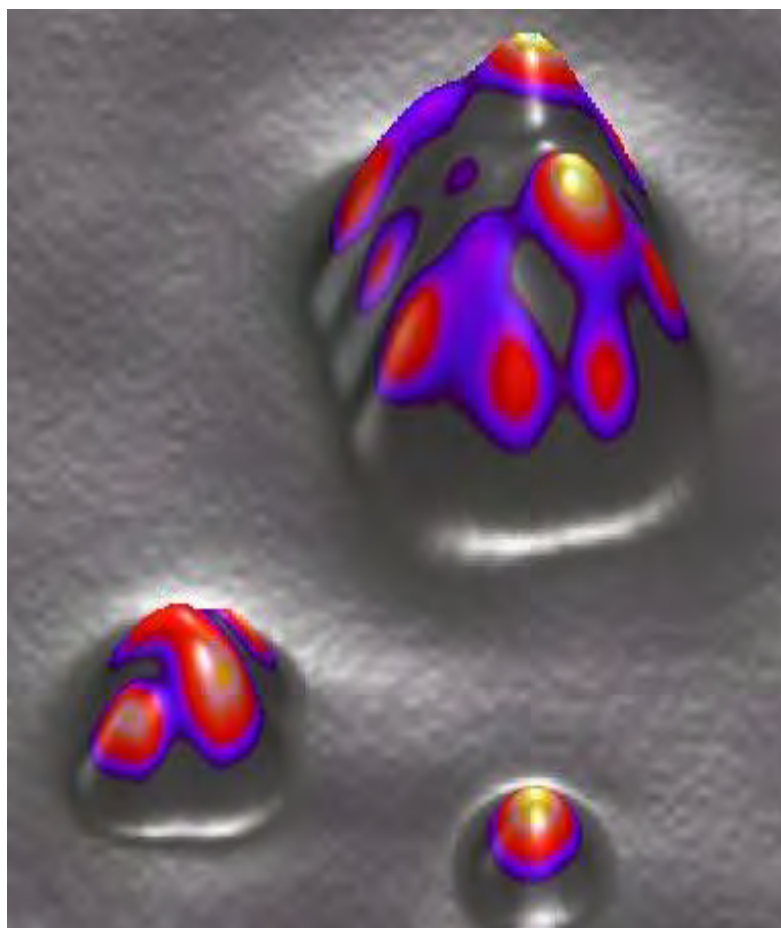


IV: DE LA ORBITALII MOLECULARI LA REȚEAUA CRISTALINĂ

- SISTEMELE MOLECULARE ȘI GRUPURILE DE SIMETRIE

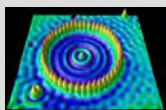
- LCAO ȘI APROXIMAȚIA MOLECULARĂ HÜCKEL

- TEOREMA BLOCH ȘI ORBITALII CRISTALINI



"...iată am văzut...Aceste roți...după făptură toate aveau aceeași înfățișare. Și după alcătuirea și făptura lor parcă erau vârâte una în alta."

Cartea lui Iezechiel



9. Sistemele Moleculare și Grupurile de Simetrie



C. A. Coulson în 1972 spunea că „nu poate fi înțeles comportamentul unei molecule până când nu i se cunoaște structura”, referindu-se la importanța abordărilor cuantice în studiul moleculelor.

De fapt, prin considerarea moleculelor, sistemele de tratat devin nu doar multi-electronice dar și *multi-nuclee*, astfel încât trebuie studiată starea electronilor în câmpul comun al nucleelor. Cazul câmpului periodic al nucleelor va corespunde stării și legăturii metalice. Secțiunile de față detaliază din perspectiva cuantică această imagine a stărilor multi-electronice-multi-nuclee.

În primul rând se va rescrie ecuația Schrödinger (3.10) pentru un sistem de electroni (de masă m_0) și nuclee (nucleul “ a ” având masa m_a), neglijându-se spinul și *corelarea* electronilor (corecția cuantică la interacția electron-electron clasică Coulombică) sub forma:

$$\hat{H} \cdot \Psi \equiv \left\{ - \sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 \cdot - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 \cdot + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V(a, r) + U(a) \right\} \Psi = E \Psi \quad (9.1)$$

unde $\nabla^2 \equiv \Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ corespunde operatorului Laplacian (pătratul gradientului), $V(a, r)$ corespunde potențialului electroni-nuclee, iar $U(a)$ celui nuclear-nuclear, cu r vectorii de poziție ai electronilor într-un sistem cartezian.

Precum în cazul problemei atomului cuantic, și în cazul molecular se recurge la rescrierea soluției a ecuației (9.1) ca o partiționare de eigen-funcții pe sub-sistemele electronilor $\psi(a, r)$ și ale nucleelor $\phi(a)$:

$$\Psi = \psi(a, r) \phi(a) \quad . \quad (9.2)$$

La baza aproximației (9.2) stă faptul că masa electronilor este considerabil mai mică (de cca. 2000 de ori!) decât cea a nucleelor, fiind astfel rezonabil să se asume că “ciclurile orbitale” ale electronilor se desfașoară fără a se modifica semnificativ aranjamentul reciproc al nucleelor (numit *configurația nucleelor*) și poartă denumirea de *aproximație adiabatică* sau *Born-Oppenheimer* [60].

Se aplică însă și reciproca, anume că *aranjamentul reciproc al nucleelor sau configurația acestora determină în mod direct starea sub-sistemului electronic*, fapt pentru care eigen-funcția electronică are o dependență parametrică de configurația nucleelor: $\psi(a, r)$.

Ultima idee are o importanță colosală în descrierea sistemelor moleculare; aceasta deoarece partiționarea (9.2) chiar producând o re-formulare a problemei (9.1) nu o epuizează nici pe departe, fiind necesară o aproximație ulterioară,

aproximația uni-electronică, și chiar și așa soluția problemei moleculare se poate formula doar self-consistent (iterativ) și nu în forma analitică compactă.

Pentru o caracterizare cuantică analitică însă, ideea dependenței orbitalilor (egen-funcțiilor) electronice de configurația nucleelor deschide însă o posibilitate de analiză, pe cât de interesantă pe atât de riguroasă: apelul la *simetria moleculară!*

Care este legătura între simetria moleculară și mecanica cuantică? Operațiile de simetrie! Prin definiție, operațiile de simetrie (R) „operează” asupra nucleelor moleculelor întreschimbându-le, cu alte cuvinte: (i) au *rol de operatori* (\hat{R}) ai sistemului global (electroni-nuclee), și (ii) nu modifică eigen-stările moleculei, astfel încât *comută* cu Hamiltonianul (\hat{H}) molecular: $\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R}$. Prin combinarea ultimei relații cu ecuația (9.1) rezultă succesiv:

$$\hat{H}(\hat{R}\Psi) = (\hat{H}\hat{R})\Psi = (\hat{R}\hat{H})\Psi = \hat{R}(\hat{H}\Psi) = \hat{R}(E\Psi) = E(\hat{R}\Psi), \quad (9.3)$$

de unde, din identitatea termenilor extremi, rezultă că și $\hat{R}\Psi$ este o *eigen-funcție de stare* a sistemului molecular considerat. Dar o eigen-funcție de stare trebuie să satisfacă condiția de normalizare (3.3) simultan cu eigen-funcția Ψ . Această simultaneitate (ca sistem matematic) poate fi îndeplinită *dacă și numai dacă* $\hat{R}\Psi$ și Ψ sunt legate prin relația:

$$\hat{R}\Psi = (\pm 1)\Psi \quad . \quad (9.4)$$

Rezultatul (9.4) are o importanță imensă.

În primul rând apare sub forma unei ecuații de eigen-valori pentru operatorul operației de simetrie \hat{R} , ceea ce conferă deplina identitate cuantică operațiilor de simetrie aplicate sistemelor moleculare.

În al doilea rând, deși nu rezolvă eigen-funcțiile moleculare $\hat{R}\Psi$, fiind la fel de dificil de găsit precum e rezolvarea ecuației inițiale (3.10), *rezolvă în schimb eigen-valorile unei operații de simetrie*. Acestea sunt două, +1 și -1, numere întregi, discrete, cuantificate așadar. Aceste eigen-valori ale operatorilor (operațiilor) de simetrie poartă denumirea specială de *caractere ale operației R* în grupul de simetrie din care face parte (operația de simetrie R) - și se notează cu $\Gamma(R)$.

În al treilea rând, și nu mai puțin important, *aceste eigen-valori, sau caractere, corespund reprezentărilor ireductibile* (care nu mai pot fi ulterior reduse printr-o operație de similaritate) *ale operațiilor de simetrie într-un grup*.

În cazul reprezentării prin matrici ale operațiilor de simetrie în grupurile de simetrie, reprezentarea cea mai uzuală, mai ales în cristalografie [61],

caracterul unei operații de simetrie corespunde la suma numerelor pe diagonala principală a matricii sale ireductibile.

În acest sens, prin reprezentarea matriceală a grupurilor de simetrie (asociate moleculelor) este clar cum eigen-valorile (caracterele) +1 și -1 corespund matricilor uni-dimensionale [+1] și [-1], respectiv.

Astfel se desprinde ideea cum ecuația (9.4) corespunde eigen-funcțiilor *ne-degenerate* (când nivelul cuantic principal nu este *separat energetic* pe sub-nivelele sale orbitale) și *reprezentărilor uni-dimensionale ireductibile*.

Aceste reprezentări uni-dimensionale ireductibile se notează după *simbologia Mulliken*: cu „A” dacă caracterul +1 se înregistrează la operația de simetrie în jurul axei principale C_n , și cu „B” pentru situația de anti-simetrie în jurul axei C_n specificată de caracterul -1.

Pentru reprezentările *bi-dimensionale ireductibile* (matricea operației de simetrie diagonalizată în lungul diagonalei principale în blocuri de matrici uni-dimensionale ireductibile) se folosește notația „E” (a nu se confunda cu operația de simetrie identitate!), iar pentru reprezentările tri-dimensionale ireductibile se folosește simbolul „T”.

La toate aceste simboluri se mai adaugă sub-indicii „1” și „2” dacă se înregistrează simetria, respectiv antisimetria în raport cu o axă $C_2 \perp C_n$ sau față de $\sigma_v \perp C_n$ (dacă C_2 coincide cu C_n).

În mod analog se adaugă supra-indicii <'> și <'> pentru simetria respectiv anti-simetria față de planul σ_h (dacă este cazul) și din nou ca sub-indici se adaugă simbolurile „g” (gerade= par, în l. Germană) și „u” (un-gerade=impar, în l. Germană) pentru simetria/antisimetria față de centrul de inversie i (dacă este cazul).

Datorită importanței cuantice relevate a caracterului unei operații de simetrie în caracterizarea structurilor moleculare, apare ca naturală necesitatea formulării unor reguli cu caracter general care să permită stabilirea caracterelor (eigen-valorilor) operațiilor de simetrie într-un grup de simetrie G de ordinul h (numărul total de operații de simetrie din grup).

Aceste reguli derivă dintr-o expresie foarte generală ce leagă caracterele operațiilor de simetrie dintr-un grup, numită *marea teoremă ortogonală*,

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad , \quad (9.5)$$

și care spune riguros cum „într-un grup, elementele de matrice în reprezentările ireductibile $[\Gamma_i(R)_{mn}]$ sunt componente ale unui vector în spațiul h -dimensional, că toți acești vectori sunt mutual ortogonali și că fiecare vector este normalizat astfel încât pătratul <<lungimii>> sale are valoarea h/l_i ”, cu l_i dimensiunea reprezentării ireductibile i , iar $\delta_{ij} = 1$ pentru $i=j$ și egal cu 0 în rest (simbolul *delta Kronecker*) [48].

Relația (9.5) se poate înțelege mai bine prin consecințele sale: cele 5 reguli pentru determinarea caracterelor operațiilor de simetrie dintr-un grup.

Dar, ca să fie și mai clară, expunerea se va acompania de un exemplu, cel al grupului C_{2v} . Tabelul 4.III spune că acest grup posedă 4 operații de simetrie: E , C_2 , σ_v , σ_v' . Se caută reprezentările ireductibile ale acestui grup.

În primul rând, câte reprezentări ireductibile sunt?

R1. Aici, prima regulă spune că numărul reprezentărilor ireductibile egalează numărul de clase în grup. În cazul grupului C_{2v} există 4 clase, fiecare cu o singură operație de simetrie, cele de mai sus.

Prin urmare, trebuie să existe 4 reprezentări ireductibile, notate deocamdată ca necunoscute X_1 , X_2 , X_3 , și X_4 .

Fiecare dintre aceste 4 reprezentări ireductibile se vor asocia cu cele 4 clase (în cazul de față chiar operații) de simetrie din grupul C_{2v} astfel încât legătura dintre ele să fie caracterele operațiilor de simetrie în reprezentările respective. Alfel spus se vor *reprezenta* operațiile de simetrie în fiecare dintre cele 4 reprezentări ireductibile prin caracterele corespunzătoare.

Se generează astfel așa numita *tablă a caracterelor*, ca un corespondent cuantic al tablei grupurilor.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
$X_1(?)$?	?	?	?
$X_2(?)$?	?	?	?
$X_3(?)$?	?	?	?
$X_4(?)$?	?	?	?

R2. O altă *regulă de construcție* a tablei de caractere prescrie că toate operațiile de simetrie dintr-o clasă posedă același caracter într-o reprezentare (ireductibilă sau reductibilă), regulă satisfăcută de la sine de construcția tabelului în cazul grupului C_{2v} de mai sus. Urmează *regulile de completare* a tabelului de caractere.

R3. Într-un grup, suma pătratelor *dimensiunilor reprezentărilor ireductibile* egalează ordinul grupului h . Cum dimensiunea unei reprezentări ireductibile este fixată de modulul caracterului operației identitate în acea reprezentare prima regulă se va scrie matematic:

$$\sum_i [\Gamma_i(E)]^2 = h \quad . \quad (9.6)$$

În cazul grupului C_{2v} aplicarea regulii (9.6) cu $h = 4$ permite completarea primei coloane într-un mod unic, știut fiind ca dimensiunea oricărei reprezentări trebuie să fie *minim* 1.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
$X_1(?)$	$\mathbf{1:(1)^2}$?	?	?
$X_2(?)$	$\mathbf{1:(1)^2}$?	?	?
$X_3(?)$	$\mathbf{1:(1)^2}$?	?	?
$X_4(?)$	$\mathbf{1:(1)^2}$?	?	?

R4. Următoarea regulă spune că „suma pătratelor tuturor caracterelor pentru orice reprezentare ireductibilă egalează ordinul grupului”, altfel spus ceea ce prescrie R3 „pe verticală” R4 re-formulează pe „orizontală” și se scrie matematic în cazul general:

$$\sum_R g[\Gamma_i(R)]^2 = h \quad (9.7)$$

incluzând și cazul când există g operații de simetrie în clasa de simetrie a operației R . Pentru grupul C_{2v} toate clasele de simetrie au $g=1$, iar completarea „orizontală” se poate face deja pentru prima reprezentare ireductibilă, care se și identifică prin urmare cu reprezentarea A_1 în baza regulilor simbolismului Mulliken:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
A_1	$\mathbf{1}$	$\mathbf{1}$	$\mathbf{1}$	$\mathbf{1}$
$X_2(?)$	$\mathbf{1}$?	?	?
$X_3(?)$	$\mathbf{1}$?	?	?
$X_4(?)$	$\mathbf{1}$?	?	?

R5. Restul tablei de caractere se completează pe baza regulii care poartă din plin condiția de ortogonalitate între două reprezentări ireductibile diferite, sub forma matematică generală:

$$\sum_R g[\Gamma_i(R)][\Gamma_j(R)] = 0 \quad . \quad (9.8)$$

Această regulă se aplică de cele mai multe ori „vizual” dar se poate rescrie și riguros într-un sistem de ecuații algebrice.

Cazul grupului C_{2v} este unul vizual, fiind clar că în spațiile goale rămase din ultimul tabel pe fiecare linie orizontală (reprezentare ireductibilă necunoscută) trebuie să existe obligatoriu două poziții (două caractere) de tipul -1, și 2 de tipul +1, și în poziții diferite de la reprezentare la reprezentare astfel încât să se verifice condiția (9.8) la produsul caracterelor între oricare două reprezentări ireductibile diferite.

Rezultă tabelul:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

unde, din nou, în funcție de poziția caracterelor -1 s-au denumit reprezentările ireductibile respective în acord cu terminologia Mulliken. Analize similare pot fi extinse [59], la oricare din grupurile punctuale moleculare din Tabelul 4.III.

Două întrebări fundamentale se ridică de acum cu privire la reprezentările ireductibile ale unui grup de simetrie a unei molecule:

(i) ce reprezintă de fapt?, și

(ii) la ce folosesc? în caracterizarea structurii moleculare.

Caracterele am văzut că se pot asocia cu eigen-valorile operatorilor operațiilor de simetrie, ecuația (9.4).

De asemenea, din discuția anterioară s-a fixat cum dezvoltarea orizontală a caracterelor după operațiile (clasele mai general) de simetrie asociate dintr-un grup, $\sum_R g[\Gamma_i(R)]$, caracterizează o reprezentare ireductibilă.

În același timp produsul a două astfel de mărimi diferite satisface relația de tip ortogonală fixată de marea teoremă ortogonală (9.5).

Dar conform postulatului [P3] al mecanicii cuantice, astfel de mărimi ortogonale precum reprezentările ireductibile ale grupurilor de simetrie se pot constitui ca un *set complet de bază* (i) *pentru eigen-funcțiile sistemului* (molecular aici) *analizat* (ii).

Așadar am răspuns deodată la ambele întrebări (i) și (ii) anterioare.

Totuși, în practică, un sistem molecular se analizează pornindu-se de la atomii săi de bază, adică admițându-se ca punct de plecare *orbitalii atomici ai atomilor constituienți ca set de bază primordial*.

De la setul atomic la cel molecular, prin intermediul simetriilor grupului molecular, se trece prin 4 etape principale, în continuare explicitate.

S1. Setul atomic de bază va genera în raport cu operațiile de simetrie ale grupului moleculei respective o *reprezentare reductibilă*, a cărei determinare se va face prin fixarea fiecărui caracter din reprezentare după regula:

$$\Gamma_{total}(R) = N_{AtomiFicși} \Gamma_{xyz}(R) \quad , \quad (9.9)$$

ceea ce prescrie că pentru fiecare operație de simetrie se obține caracterul total fixându-se numărul de atomi care *nu* sunt mișcați în nici un fel de operația de simetrie efectuată ($N_{Atomi\ Ficși}$) și se multiplică cu caracterul $\Gamma_{xyz}(R) = +1$ sau -1 asociat unui atom ce își schimbă poziția simetric respectiv antisimetric relativ la operația de simetrie considerată.

S2. Reprezentarea reductibilă (9.9) va trebui *redușă* la reprezentările ireductibile ale grupului molecular folosindu-se formula de decompoziție abstrasă din teorema de ortogonalitate (9.5):

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g[\Gamma_i(R)][\Gamma_{total}(R)] \quad (9.10)$$

Rezultatul descompunerii cu coeficienții din (9.10) indică:

(1) *numărul total de reprezentări ireductibile* ce contribuie la reprezentarea reductibilă, ceea ce mai departe indică numărul de orbitali moleculari (eigen-funcții) admise de sistemul electronic cu geometria (simetria) nucleară considerată, și

(2) *tipul reprezentărilor ireductibile* ce contribuie la decompoziția reprezentării reductibile (9.9).

S3. Se va considera *proiecția* setului atomic de bază în raport cu reprezentările ireductibile ale grupului moleculei care contribuie la decompoziția reprezentării reductibile (9.9), folosindu-se *operatorii proiectoarelor incomplete* (ne-normalizați):

$$\hat{P}^{X_i} \bullet = \frac{l_i}{h} \sum_R [\Gamma_i(R)] \hat{R} \bullet \quad (9.11)$$

și se *aplică* fiecărui membru al setului atomic de bază, eliminându-se cazurile proiecțiilor nule (cazurile triviale) și a celor echivalente (prin operații de simetrie ale grupului).

În final pentru fiecare reprezentare ireductibilă ce contribuie (chiar în multiplu) la descompunerea reprezentării reductibile inițiale se va reține rezultatul proiecției ne-echiavelente și ne-trivial nule, rezultat care va fi o eigen-funcție pentru sistemul molecular analizat, și se va chema SALC (Symmetry-Adapted Linear Combination = Combinație Liniară Adaptată prin Simetrie).

Se poate verifica cum funcțiile SALC obținute sunt eigen-funcții ale simetriei de grup, dacă aplicându-se fiecărui SALC oricare operație de simetrie din grup se obțin identități de tipul (9.4)!

S4. Se normalizează eigen-funcțiile moleculare, SALC-urile, obținute și se construiesc orbitalii moleculari prin combinațiile liniare (suma, diferența) ale acestora, astfel încât să fie atâtea câte indică numărul (1) de la (S4).

Se poate verifica corectitudinea analizei dacă pentru fiecare orbital molecular obținut se construiește reprezentarea reductibilă asociată iar aceasta se descopmpune în aceleași reprezentări ireductibile precum cea a atomilor (orbitalilor atomici) din setul de bază primordial, pașii (S1) și (S2).

Ca exemplu, se consideră molecula de alil, C_3H_5 , reprezentat în coordonate carteziene în Figura 9.1, pentru care, prezenând simetria grupului C_{2v} , se poate folosi tabela de caractere determinată anterior.

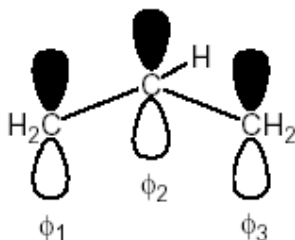


Figura 9.1.

Setul orbitalilor atomici p_z pentru descrierea legăturii π din molecula C_3H_5 .

(S1). Se decide setul orbitalilor atomici de bază ca fiind orbitalii p_z (ϕ_1 , ϕ_2 și ϕ_3), câte unul pentru fiecare atom din moleculă. Se supun acești orbitali atomici simetriilor moleculii, grupului C_{2v} , pentru stabilirea reprezentării reductibile de simetrie pe care o generează acest set primordial atomic.

În cazul de față, o schimbare a fazei loburilor orbitalilor p_z (ilustrată în Figura 9.1 prin alb/negru) față de starea inițială în urma unei operații de simetrie echivalează cu caracterul -1 în (9.9).

Procedându-se în acest fel pentru toate operațiile grupului C_{2v} , se obține reprezentarea reductibilă a C_3H_5 :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
X	3	-1	1	-3

(S2). În continuare se va „reduce” reprezentarea totală reductibilă obținută anterior la reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v} , ceea ce produce – prin aplicarea (9.10) – în cazul de față rezultatele: $a_{A_1}=0$, $a_{A_2}=1$, $a_{B_1}=2$, $a_{B_2}=0$, generându-se descompunerea (reducerea): $X=A_2+2B_1$.

Ultimul rezultat indică deja existența a 3 orbitali moleculari ce trebuie să provină din combinațiile eigen-funcțiilor SALC normalizate în urma proiecțiilor (9.11) (ne-triviale și ne-echivalente) ale orbitalilor atomici pe reprezentările ireductibile. (S3).&(S4).

Se obțin mai întâi proiecțiile (9.11) și apoi se normalizează eigen-funcțiile SALC:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2} \cdot \phi_1 &= (\phi_1 - \phi_3)/2 \rightarrow \text{SALC}(A_2) = (\phi_1 - \phi_3)/\sqrt{2}, \\ \hat{P}^{B_2} \cdot \phi_1 &= (\phi_1 + \phi_3)/2 \rightarrow \text{SALC}_1(B_1) = (\phi_1 + \phi_3)/\sqrt{2}, \end{aligned}$$

$$\hat{P}^{B_2} \cdot \phi_2 = \phi_2 \rightarrow \text{SALC}_2(B_1) = \phi_2 \quad (9.12)$$

În final se formează cei 3 orbitali moleculari ai moleculei alil considerându-se combinațiile liniare ale eigen-funcțiilor SALC cu aceeași simetrie (în cazul de față pentru reprezentarea B_2), ignorându-se factorii de normalizare:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &\approx (\phi_1 + \phi_3) + \phi_2 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3, \\ \Psi_2 &\approx (\phi_1 + \phi_3) - \phi_2 = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3, \\ \Psi_3 &\approx \phi_1 - \phi_3 \end{aligned} \quad (9.13)$$

Reprezentarea orbitalilor moleculari (9.13) respectând fazele orbitale (+ sau – în fața orbitalilor atomici p_z din baza primordială) este redată în Figura 9.2.

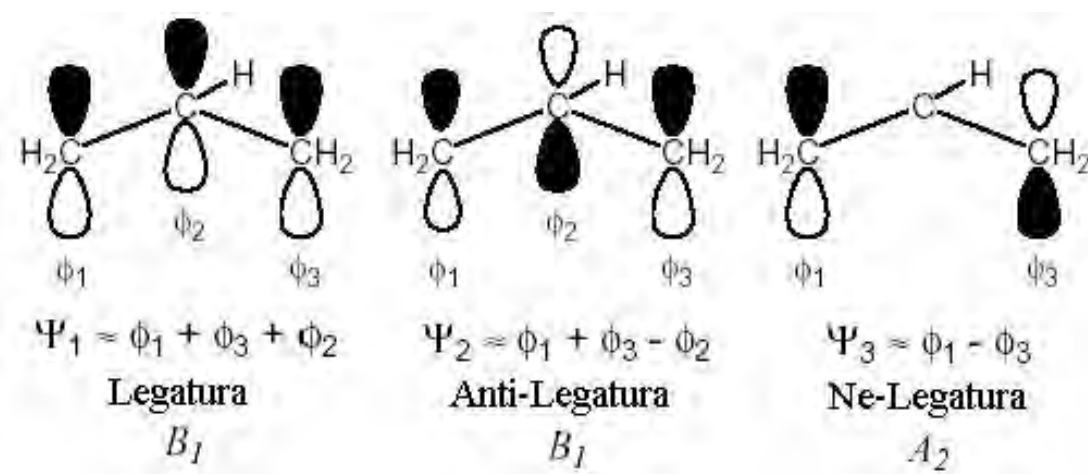


Figura 9.2.

Orbitalii moleculari pentru molecula de alil.

Astfel, pe baza teoriei grupurilor de simetrie și a reprezentărilor sale, și în special prin procedeul SALC expus, se poate construi o imagine cuantică a legăturilor moleculare, *fără aproximații*, însă și fără posibilitatea „ordonării” energetice a orbitalelor obținute și fără capacitatea de apreciere a gradului real de combinare a orbitalilor atomici în orbitalii moleculari. Informații energetice și de hibridizare a orbitalilor moleculari pot fi însă obținute apelându-se la aproximații suplimentare, adresate în următorul capitol.

10. LCAO și Aproximația Moleculară Hückel



În baza postulatului setului de bază [P3], ecuația (3.5), formalismul SALC pentru construcția orbitalilor moleculari din orbitalii atomici prin intermediul grupului de simetrie molecular poate fi generalizat la construcția orbitalilor moleculari (Ψ_k) din combinația liniară a orbitalilor atomici (ϕ_i), prescurtat LCAO-, „Linear Combinations of Atomic Orbitals”,

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^n c_{ik} \phi_i \quad (10.1)$$

apelându-se pentru determinarea coeficienților c_{ik} la postulatul ecuație Schrödinger secundă [P4], ecuația (3.10), rescrisă sub formă integrală:

$$\int \Psi_k \left[\left(\hat{H} - E \right) \bullet \Psi_k \right] d\tau = 0 \quad (10.2)$$

Cu expresia (10.1) în (10.2) apar termeni integrali tipici ce se renotează și interpretează astfel:

$$H_{ii} = \int \phi_i \hat{H} \bullet \phi_i d\tau \quad (10.3)$$

ca integrala ce definește energia orbitalului atomic ϕ_i și care se numește *integrala Coulomb*;

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \bullet \phi_j d\tau \quad (10.4)$$

ca integrala ce definește energia interacției între orbitalii atomici ϕ_i și ϕ_j , descrie energia de legătură între doi orbitali atomici, și se numește *integrala de rezonanță*;

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (10.5)$$

ca fiind *integrala de acoperire* între orbitalii atomici ϕ_i și ϕ_j și care devine identică cu valoarea delta Kronecker, $S_{ij} = \delta_{ij}$, dacă orbitalii atomici în discuție sunt ortogonali.

Cu aceste notații, ecuația variațională (10.2) devine sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} c_{11}(H_{11} - ES_{11}) + \dots + c_{1n}(H_{1n} - ES_{1n}) = 0 \\ \vdots \\ c_{n1}(H_{n1} - ES_{n1}) + \dots + c_{nn}(H_{nn} - ES_{nn}) = 0 \end{cases} \quad (10.6)$$

Este important de notat cum numărul de ecuații (10.6) este egal cu numărul de orbitali atomici considerați (n în acest caz) și egal cu numărul de orbitali moleculari ce vor fi generați: soluțiile sistemului (10.6) sunt coeficienții orbitalici din ecuația (10.1).

Totuși, din imposibilitatea de a evalua analitic și numeric la modul general integralele H_{ii} , H_{ij} și S_{ij} se recurge în continuare la raționalizarea prin aproximații.

Cea mai simplă este *aproximația Hückel*, care deși crudă, dă rezultate deosebite în anumite situații specifice (și mai ales pentru orbitalii moleculari π ai hidrocarburilor planare).

Aproximația Hückel consideră:

1. pentru atomii i care nu sunt direct implicați în legături: $H_{ij}=0$;
2. dacă toți atomii și legăturile sunt identice în moleculă atunci toți termenii H_{ij} sunt identici și egali pentru atomii direct implicați în legături, și se simbolizează prin valoarea β ; la fel pentru termenii H_{ii} și se simbolizează prin valoarea α .
3. se consideră orbitalii atomici orto-normali, adică satisfacând identitatea integralelor de acoperire cu valoarea delta Kronecker: $S_{ij}=\delta_{ij}$.

În aceste condiții, sistemul secular (10.6) se simplifică considerabil, a cărui soluție există dacă și numai dacă *determinantul secular Hückel* asociat este zero, generându-se ecuația:

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \dots & \beta_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \beta_{n1} & \dots & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (10.7)$$

Chiar și cu simplificarea (10.7) rămâne problema rezolvării ecuației (polinomiale) generate de acest determinant.

Din fericire, chiar în cazul general există posibilitatea simplificării prin factoriazarea în blocuri diagonale a determinantului (10.7), pentru a căror soluții se determină din egalizarea la zero a fiecărui bloc-factor diagonal.

De unde această posibilitate?

Din legatura orbitalilor atomici cu reprezentarea SALC a orbitalilor moleculari, și ei construiți pe baza combinațiilor liniare a orbitalilor atomici, precum LCAO.

Cum se procedează?

Se enumeră simbolic orbitalii moleculari și se asociază la reprezentările ireductibile, asociate descompunerii reprezentării reductibile setului primordial

al orbitalilor atomici, grupați (câte unul, câte doi, etc.) după multiplicitățile cu care reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie al moleculei apar în descompunerea reprezentării reductibile a orbitalilor atomici.

Se folosește această listă pentru denumirea corespunzătoare a liniilor și coloanelor în determinantul secular Hückel.

Doar unde se intersectează liniile și coloanele din determinant aparținând aceleiași reprezentări ireductibile vor exista elemente ne-nule, în baza marii teoreme ortogonale (9.5) ce recomandă SALC ca fiind eigen-funcții ortogonale. Se ține în plus cont de *adiacenta* „×” SALC ce prescrie contribuții *unitare* pentru orbitalii atomici vecini și *zero* în rest. Astfel, determinantul se factorizează în blocuri diagonale ce se rezolvă unul câte unul prin egalarea corespunzătoare cu zero.

Pentru mai bună înțelegere a procedeelelor expuse se va relua (sau continua) exemplul moleculei de alil din capitolul precedent, Figura 9.1. Reprezentarea LCAO prescrie cum eigen-funcțiile moleculare ale moleculei C_3H_5 au forma generală:

$$\Psi_k = c_{1k}\phi_1 + c_{2k}\phi_2 + c_{3k}\phi_3, \quad k = 1, 2, 3. \quad (10.8)$$

Coeficienții $c_{1,2,3}$ din (10.8) se vor determina apelându-se la aproximația Hückel, factorizarea determinantului secular asociat conform fenomenologiei SALC și, folosindu-se în acest cadru, condiția de normalizare, postulatul [P2] prin ecuația (3.3), a eigen-orbitalilor (10.8), ceea ce generează ecuația suplimentară (când este cazul):

$$(c_{1k})^2 + (c_{2k})^2 + (c_{3k})^2 = 1, \quad k = 1, 2, 3. \quad (10.9)$$

Se particularizează determinantul secular Hückel (10.7) în cazul moleculei alil pentru care se recunoaște $\beta_{13} = \beta_{31} = 0$, atomii „1” și „3” nefiind direct legați, și se obține ecuația:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (10.10)$$

Ecuația (10.10) nu este dificil de rezolvat în cazul de față, dar se va exemplifica modul SALC de factorizare în blocuri diagonale, ce reduce în multe cazuri volumul de calcul.

Se inserează eigen-funcțiile moleculare (10.8) grupate după descompunerea în reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v} pentru orbitali atomici p_z ai moleculei de alil, $X=A_2+2B_1$, pentru care prin considerarea compunerii „×” SALC din (9.12) se obțin și factorii adiacenți, de exemplu:

$$\begin{aligned}
 \text{SALC}_1(B_1) \times \text{SALC}_2(B_1) &= 2^{-1/2}(\phi_1 + \phi_3) \times \phi_2 \\
 &= 2^{-1/2}(\phi_1 \times \phi_2 + \phi_3 \times \phi_2) \\
 &= 2^{-1/2}(\phi_1 \times \phi_2 + \phi_3 \times \phi_2) \\
 &= 2^{-1/2}(1 + 1) \\
 &= \sqrt{2} \\
 &= \text{SALC}_2(B_1) \times \text{SALC}_1(B_1).
 \end{aligned}$$

Astfel, se generează corespondențele:

$$\underbrace{\Psi_1, \Psi_2}_{B_1}, \underbrace{\Psi_3}_{A_2} \rightarrow \begin{array}{cccc} & \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_3 \\ \Psi_1 & \alpha - E & \sqrt{2}\beta & 0 \\ \Psi_2 & \sqrt{2}\beta & \alpha - E & 0 \\ \Psi_3 & 0 & 0 & \alpha - E \end{array}$$

producându-se factorizarea ecuației (10.10) în două ecuații simplificate, reduse corespunzător cu reprezentările ireductibile asociate:

$$B_1 : \begin{vmatrix} \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \& \quad A_2 : |\alpha - E| = 0 \quad (10.11)$$

cu soluțiile simple ale eigen-energiilor respective:

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta; E_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta; E_3 = \alpha \quad . \quad (10.12)$$

Pentru fiecare eigen-energie se rezolvă sistemul secular de ecuații asociat:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E_k & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E_k & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ c_{3k} \end{pmatrix} = 0, k = 1, 2, 3 \quad (10.13)$$

în conjuncție cu condiția de normalizare (10.9) pentru generarea coeficienților LCAO și în final a orbitalilor moleculari (10.8) pentru molecula de alil.

Se obțin rezultatele:

$$\begin{aligned}
 E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta &\rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 : \text{orbital molecular de legătură;} \\
 E_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta &\rightarrow \Psi_2 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 : \text{orbital molecular de anti-legătură;} \\
 E_3 = \alpha &\rightarrow \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 : \text{orbital molecular de ne-legătură.} \quad (10.14)
 \end{aligned}$$

În primul rând, se observă strânsa asemănare a rezultatelor (10.14) cu cele obținute prin metoda SALC exclusivă, ecuația (9.13), mai puțin coeficienții și faptul că în prezenta abordare s-au dedus și eigen-energiile asociate, astfel încât se poate alcătui *dispunerea spectrală* a acestor orbitali moleculari.

Considerând integrala α ca referențială, se convine fixarea ei la zero, $\alpha=0$, de unde rezultă eigen-energiile moleculare în unități β , precum este înfățișat și în Figura 10.1.

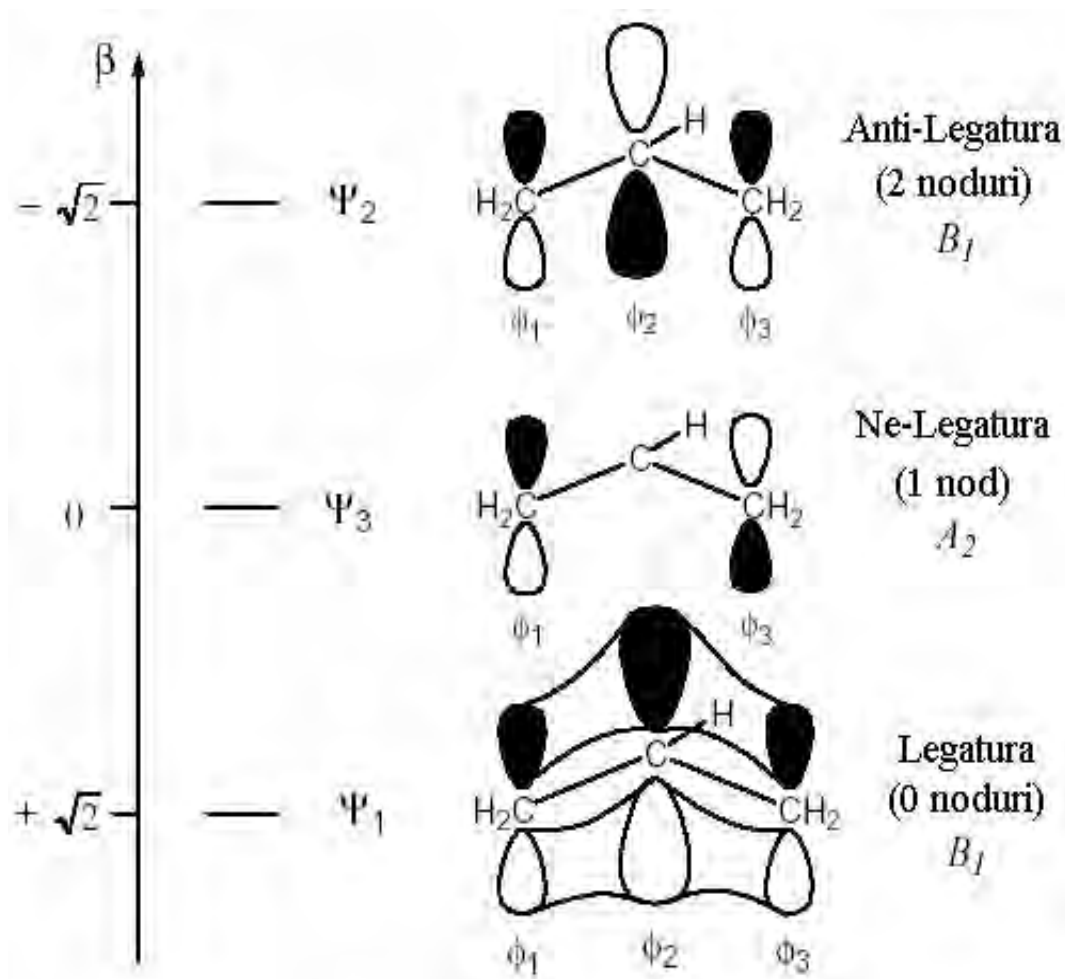


Figura 10.1.

Eigen-energiile și orbitalii moleculei de alil.

Ca observație, coeficienții orbitalilor atomici în (10.14) sunt *cei reali*, adică aceia ce fixează dimensiunea lobilor orbitalilor atomici în orbitalii moleculari asociați, având așadar rolul descrierii *populării* acestor orbitali atomici în moleculă.

Dacă în relațiile (9.13) s-ar fi considerat și coeficienții prescriși de SALC-urile de proveniență, ecuația (9.12), se observă că pentru orbitalii moleculari $\Psi_{1,2}$

aceștia nu ar fi corespuns cu cei determinați în (10.14), de aceea, în capitolul anterior, s-a preferat modelarea echi-orbitală reprezentată în Figura 9.2.

Fazele și nodurile (punctele de schimbare a fazei) orbitalilor atomici în orbitalii moleculari s-au păstrat însă.

Este așadar demn de remarcat cum proprietățile de simetrie moleculare determină structura cuantică a moleculelor, chiar dacă pentru o caracterizare aprofundată (eigen-energii, popularea orbitalilor moleculari, etc.) această abordare trebuie completată cu aproximații suplimentare, precum cea Hückel aici considerată.

11. Teorema Bloch și Orbitalii Cristalini



Modelul molecular cuantic prezentat, chiar și în aproximația

Hückel, este destul de general ca să permită lărgirea discursului de la molecule la orbitalii cristalini.

În primul rând se poate formula cazul polienelor liniare de tipul C_nH_{n+2} , pentru care, șirul de atomi identici și periodici formează un câmp nuclear periodic, prototip pentru o dispunere reticulară (pe un singur rând) a atomilor, ca puncte structurale, într-un cristal.

Aplicarea modelului Hückel descris anterior pentru cazul general al moleculelor (quasi) liniare va produce eigen-energiile orbitale ca având dependența:

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right), \quad j = 1, 2, 3, \dots, n \quad (11.1)$$

ușor de re-particularizat (pentru verificare) în cazul moleculei de alil cu $n=3$, care pentru $j=1, 2, 3$ produce respectiv nivelele E_1, E_3 și E_2 precum soluțiile (10.12). Dispunerea spectrală a orbitalilor moleculari pentru cazurile moleculelor cu atomi identici, legați liniar și consecutiv va avea forma generală reprezentată în Figura 11.1.

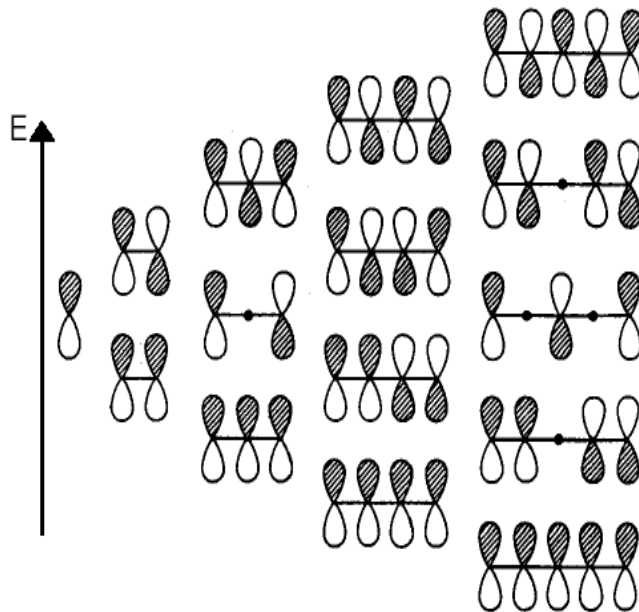


Figura 11.1.

Dispunerea spectrală a orbitalilor moleculelor poliene liniare.

Ecuția (11.1) permite o generalizare ulterioară de la molecule cu un număr infinit de atomi dispuși liniar precum într-un șir reticular, sau o direcție cristalografică într-un corp solid.

Care este așadar limita expresiei (11.1) când $n \rightarrow \infty$?

În primul rând, pentru n tinzând la infinit apar și o infinitate de nivele spectrale intermediare, ceea ce este echivalent cu o unire efectivă a acestora în benzi spectrale.

Câte sunt?

În principal sunt trei astfel de benzi, corespunzătoare tipurilor de legături moleculare:

- cea de Legătură (banda de cea mai joasă energie) corespunzând așa numitei *benzi de valență* (prescurtat BV),
- cea de Anti-Legătură (banda de energie cea mai înaltă) corespunzând așa numitei *benzi de conducție* (prescurtat BC) și
- cea de Ne-Legătură (banda de energie intermediară) corespunzând unei *benzi trecere* (prescurtat BT, original în engleză este „Band Gap”= mot-a-mot: banda de groapă, dar în sens de salt, de trecere; uneori se denumește și Bandă Interzisă, dar în sens cuantic poate produce confuzie, existând stări accesibile și permise și în interiorul acesteia),

reprezentate schematic în Figura 11.2.

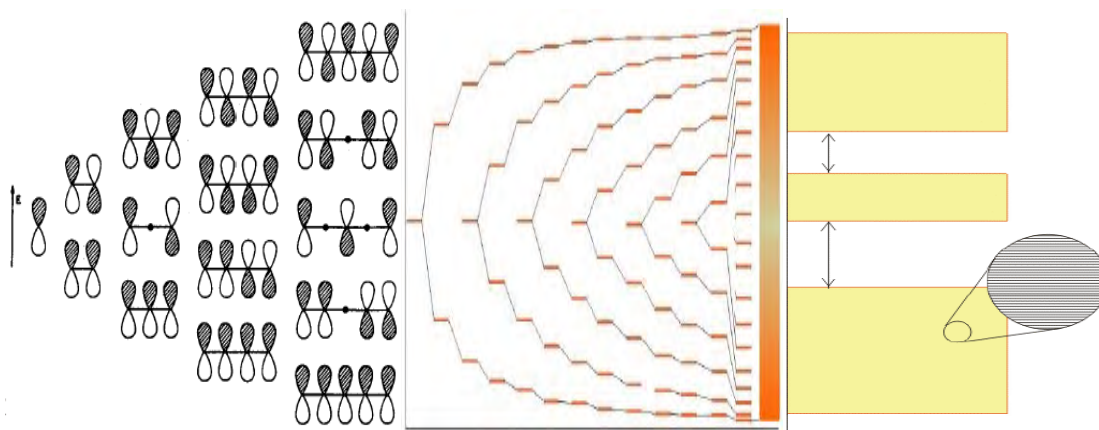


Figura 11.2.

Generalizarea orbitaliilor moleculari la benzile electronice în solid.

În al doilea rând, din punct de vedere matematic, care este generalizarea pentru n tinzând la infinit a expresiei (11.1)? Cel mai simplu caz constă în considerarea inițială a nivelului cu j maxim, $j=n$, și efectuarea limitei $n \rightarrow \infty$,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\pi \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{n}{n+1}\right)\right) = \alpha + 2\beta \cos(\pi) \quad (11.2)$$

după care re-considerarea posibilității de variare a expresiei (11.2) și pentru celelalte nivele spectrale se face prin introducerea unui parametru k ,

$$k = \frac{\pi}{a} \quad (11.3)$$

în termenii căruia se scrie expresia generală a variației energiei nivelor orbitale într-un șir reticular infinit de atomi legați:

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (11.4)$$

cu reprezentarea continuă din Figura 11.3 pe un interval relevant de variație a parametrului k , $0 \leq k \leq \pi/a$, ținându-se cont de proprietatea de paritate a funcției cosinus: $E(k) = E(-k)$.

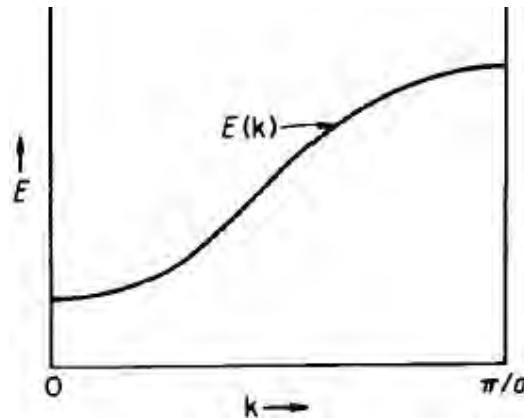


Figura 11.3.

Variația energiei spectrale a unui șir reticular infinit de atomi identici reciproc aflați la distanța „a”.

Cine este „a” din expresiile (11.3) și (11.4)?

Dimensiunea sa fizică nu are importanță deoarece se anulează la înscrierea parametrului k din (11.3) în expresia (11.4).

Așadar există libertatea alegerii semnificației potrivite cu modelul fizico-chimic cuantic abordat. În imaginea atomilor așezați într-un număr infinit pe un șir reticular, singura informație fizică nespecificată până acum este *distanța periodică* dintre aceștia.

În plus, în cazul alegerii parametrului a ca măsură pentru distanța dintre doi atomi învecinați – și parametrul k din (11.3) ar căpăta semnificația fizică pe care o au vectorii de undă electromagnetici.

Această identificare permite ulterior indicarea tipului de unde electromagnetice *sensibile* la împrăștierea (interacția) cu atomii șirului reticular

cristalin considerat, iar în cazul dimensiunilor rețelelor cristaline a este de ordinul Å ($10^{-10}m$) ceea ce corespunde în spectrul electromagnetic cu radiația X.

Ultima observație este esențială, pentru justificarea și motivarea difracției cu raze X pe cristale, ca un eficient instrument experimental pentru investigarea aranjărilor periodice în laticia (starea solidă asociată) unei substanțe sau compus chimic.

Așadar pentru un șir reticular compus din atomi dispuși periodic la distanța a unul de celălalt, eigen-energia asociată acestui sistem multiatomic legat corespunde expresiei (11.4).

Dar eigen-funcțiile asociate?

Pentru a putea răspunde la această întrebare, mai întâi trebuie analizat *potențialul periodic* produs de această dispunere atomică,

$$V(x) = V(x+a) \quad , \quad (11.5)$$

reprezentat în Figura 11.4 cu liniile continue suprapuse liniilor punctate ale potențialelor Coulombiene asociate nucleelor atomilor din șir.

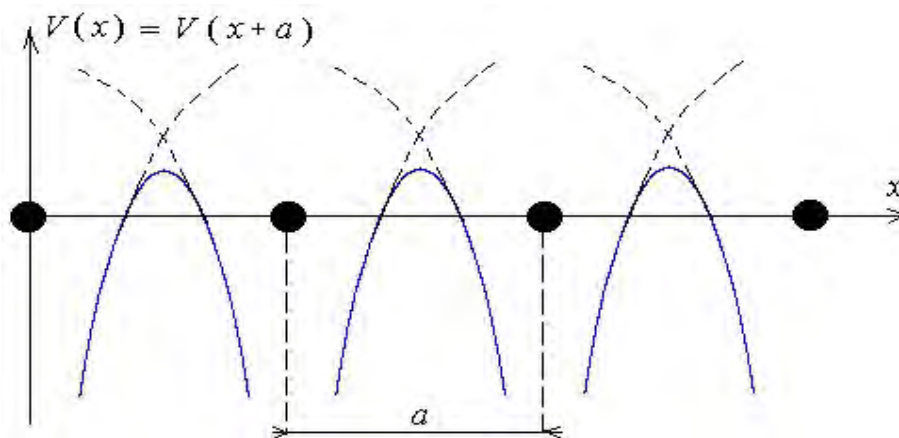


Figura 11.4.

Potențialul periodic pentru un șir reticular atomic cristalin.

Din punct de vedere analitic, periodicitatea potențialului, ecuația (11.5), permite scrierea efectivă a formei potențialului într-o formă generală, numită dezvoltare Fourier:

$$V(x) = \sum_n v_k \exp(ik_n x) \quad , \quad k_n = n \frac{2\pi}{a} \quad (11.6)$$

unde v_k sunt așa numiții coeficienți Fourier, iar k_n este în acord cu parametrul (11.3) și care pentru a definind distanța cristalografică fundamentală pe x corespunde așa numitului vector reciproc al laticiei (șirului reticular) considerat.

Datorită identității Euler,

$$\exp(im) = \cos(m) + i \sin(m) , \quad (11.7)$$

se poate verifica imediat cum soluția (11.6) satisface ecuația (11.5). Mesajul soluției (11.6) este acela că funcțiile periodice se transformă în relație cu termenii de tipul $\exp(ik_n x)$.

La nivelul eigen-funcției, reticulare în acest caz sau cristaline în general, periodicitatea rețelei cristaline impune o transformare a eigen-funcției de tipul potențialului precum în (11.5) sau este modificată de alți termeni periodici?

Răspunsul se poate da considerând *translația periodică în cristal* ca operație de simetrie specifică, precum operații de simetrie în moleculă, modelării eigen-funcției cristaline.

Care este relația operatorului translație \hat{T} față de Hamiltonianul sistemului periodic?

Hamiltonianul cristalin este periodic pentru că potențialul (11.5) în care electronii evoluează este periodic. Pe de altă parte, operatorul translație asupra eigen-funcției cristaline, prin definiția translației periodice, produce rezultatul:

$$\hat{T}_a \bullet \Psi(x) = \Psi(x+a) . \quad (11.8)$$

Combinându-se relația (11.8) cu Hamiltonianul periodic al sistemului cristalin rezultă șirul de identități:

$$\hat{T}_a \left(\hat{H} \bullet \Psi(x) \right) = \hat{H}(x+a) \bullet \Psi(x+a) = \hat{H}(x) \bullet \Psi(x+a) = \hat{H} \hat{T}_a \bullet \Psi(x) \quad (11.9)$$

cea ce generează relația de comutativitate între operatorul de translație și Hamiltonianul sistemului: $\hat{T}_a \hat{H} = \hat{H} \hat{T}_a$.

Pe baza acestei comutativități, conform postulatului [P3] al mecanicii cuantice, rezultă, în continuare, că Hamiltonianul sistemului și operatorul de translație posedă același set de eigen-funcții Ψ , ceea ce implică pentru operatorul de translație existența ecuației de eigen-valori (conform postulatului [P1] al mecanicii cuantice):

$$\hat{T}_a \bullet \Psi(x) = t(a) \Psi(x) \quad (11.10)$$

cu $t(a)$ eigen-valorile operatorului de translație.

Identificând acum ecuațiile (11.8) și (11.10) rezultă că eigen-funcția cristalină trebuie să se transforme în rețeaua periodică după expresia:

$$\Psi(x+a) = t(a)\Psi(x) . \quad (11.11)$$

Așadar periodicitatea se reflectă analitic la nivelul eigen-funcțiilor cristaline în mod diferit de comportamentul potențialului periodic, ecuația (11.5), dar corelat cu eigen-valorile operatorului de translație.

În continuare, determinarea acestor eigen-valori se va face apelându-se la proprietatea de comutativitate și compunere a translațiilor succesive după formula:

$$\hat{T}_a \hat{T}_{a'} = \hat{T}_{a'} \hat{T}_a = \hat{T}_{a+a'} \quad (11.12)$$

ceea ce produce alternativ eigen-ecuațiile:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{a'} \hat{T}_a \bullet \Psi(x) &= t(a) \hat{T}_{a'} \bullet \Psi(x) = t(a)t(a')\Psi(x) , \\ \hat{T}_a \hat{T}_{a'} \bullet \Psi(x) &= \hat{T}_{a+a'} \bullet \Psi(x) = t(a+a')\Psi(x) \end{aligned} \quad (11.13)$$

din a căror obligatorie identitate rezultă ecuația eigen-valorilor:

$$t(a+a') = t(a)t(a') \quad (11.14)$$

și a cărei soluție poate fi *doar* de formă exponențială. Acum, în relație cu prescripția dezvoltării Fourier a potențialului periodic (11.6) și a interpretării sale, alegerea naturală a formei exponențiale a eigen-funcțiilor operatorilor de translație va fi:

$$t(a) = \exp(ik_a a) \quad (11.15)$$

cu k_a așa numitul vectorul reciproc pe direcția lui a în acest caz. Pentru cazul tri-dimensional generalizarea este imediată, dacă se consideră vectorii rețelei scriși în baza (a, b, c) a direcțiilor cristalografice:

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + l\vec{c} \quad (11.16)$$

pentru care rezultă eigen-valorile la translație:

$$t(\vec{R}) = t(\vec{a})^m t(\vec{b})^n t(\vec{c})^l = \exp(i\vec{k}\vec{R}) \quad (11.17)$$

cu \vec{k} vectorul (întreg) al rețelei reciproce. În aceste condiții, eigen-funcția cristalină satisface, pe baza periodicității rețelei, forma generală:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k}\vec{R})\Psi(\vec{r}) \quad (11.18)$$

expresie celebrată ca *teorema Bloch* pentru eigen-funcțiile cristaline [62], aici demonstrată.

Revenind la șirul reticular de atomi, cum se poate scrie eigen-funcția sa în virtutea deja expusei forme Bloch a unei eigen-funcții cristaline?

Răspunsul se poate formula, în sfârșit, apelându-se la postulatul [P3] al funcțiilor de bază, admitându-se orbitalii atomici ca set de bază pentru eigen-funcțiile cristaline, precum dezvoltarea LCAO pentru eigen-funcțiile moleculare, ecuația (10.1), dar ținându-se cont și de prescripția Bloch (11.18) în sensul includerii eigen-valorilor de translație (11.15) sau (11.17), în plus, față de cazul molecular.

Rezultă așa numiții *orbitali cristalini*:

$$\Psi_k = \sum_n \exp(inka)\phi_n \quad (11.19)$$

Legătura dintre forma orbitalilor cristalini (11.19) și eigen-energiile asociate (11.4) constă în particularizările valorilor lui k , în așa numitele *puncte- k* , ceea ce individualizează diversele tipuri de orbitali cristalini.

Bunaoară se pot imediat evalua orbitalii cristalini corespunzători punctelor k extreme pentru *zona* de variație continuă din Figura 11.3, $k=0$ și $k=\pi/a$, ceea ce generează respectiv orbitalul cristalin în *centrul zonei* (notat cu Γ) cu *dezvoltarea în orbitalii atomici toți în fază*:

$$\Psi_\Gamma = \sum_n \phi_n = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \dots \quad (11.20)$$

și orbitalul cristalin la *marginea zonei* (notat cu X) cu *dezvoltarea în orbitalii atomici toți în opoziție de fază*:

$$\Psi_X = \sum_n (-1)^n \phi_n = \phi_0 - \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \dots \quad (11.21)$$

„Vizualizarea” acestor tipuri de orbitali cristalini din seriile (11.20) și (11.21) de orbitali atomici, pentru varii tipuri de orbitali atomici, este redată în Tabelul 11.I.

Se observă din analiza Tabelului 11.I cum, de exemplu, orbitalii atomici de tip s , $p_{x,y}$, d_{z^2} , d_{xy} și $d_{x^2-y^2}$ produc, prin aranjarea lor în fază prescrisă de (11.20), *orbitali cristalini de legatură* în centrul k -zonei (Γ), și respectiv, prin aranjarea lor în anti-fază precum este prescris de dezvoltarea (11.21), orbitali de anti-legatura la marginea k -zonei (X). Situația se inversează pentru orbitalii

cristalini construiți din aranjările în faza/anti-fază a orbitalilor atomici de tip p_z , d_{xz} , și d_{yz} .

Tabelul 11.I.

Tipuri de orbitali cristalini (OC) în centrul (Γ) și la marginea (X) k -zonei eigen-energiilor cristaline pentru diverse tipuri de orbitali atomici (OA) de bază.

$\Gamma (k=0)$			$X (k=\pi/a)$	
OC	Șirul de OA în OC	OA	Șirul de OA în OC	OC
σ		s		σ^*
π		p_x, p_y		π^*
σ^*		p_z		σ
σ		d_{z^2}		σ^*
π^*		d_{xz}, d_{yz}		π
δ		$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$		δ^*

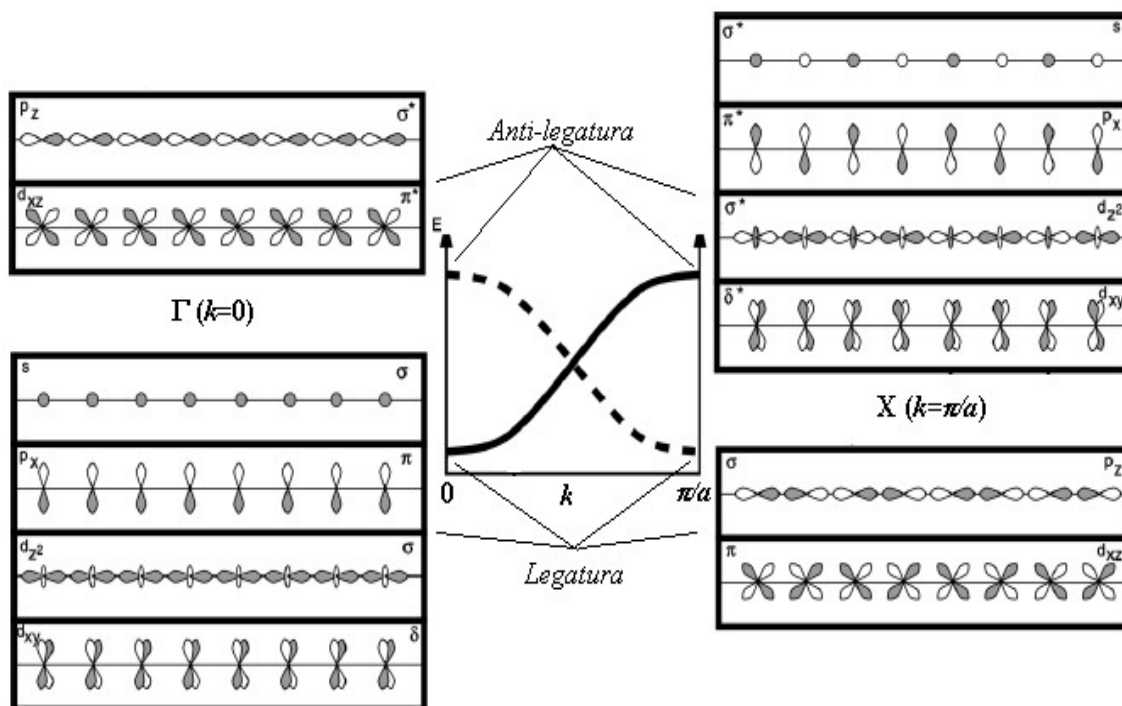


Figura 11.5.

Orbitalii cristalini în centrul și la marginea k -zonei eigen-energiilor asociate.

În Figura 11.5 se ilustrează dispunerea acestor orbitali cristalini de legătură/anti legătură în raport cu eigen-energiile corespondente din Figura 11.3.

În acest fel, orbitalii cristalini, precum cei moleculari, sunt derivați din setul de bază al orbitalilor atomici, ai atomilor componenți, în cadrul fenomenologiei cuantice.

Secțiunile de față au tratat ierarhia: de la atom, la molecula, la solid generalizând și prezervând de la fiecare nivel de organizare al materiei informațiile și caracteristicile necesare, comune, ce contribuie la descrierea unei organizări structurale mai complexe, precum a fost cazul extrinderii și particularizării imaginii LCAO și a aproximației Hückel de la nivelul descrierii orbitalilor moleculari la eigen-funcțiile și eigen-energiile cristaline, ținându-se cont de specificitatea periodicității unei latice, de unde și „corecția” Bloch față de cazul molecular.

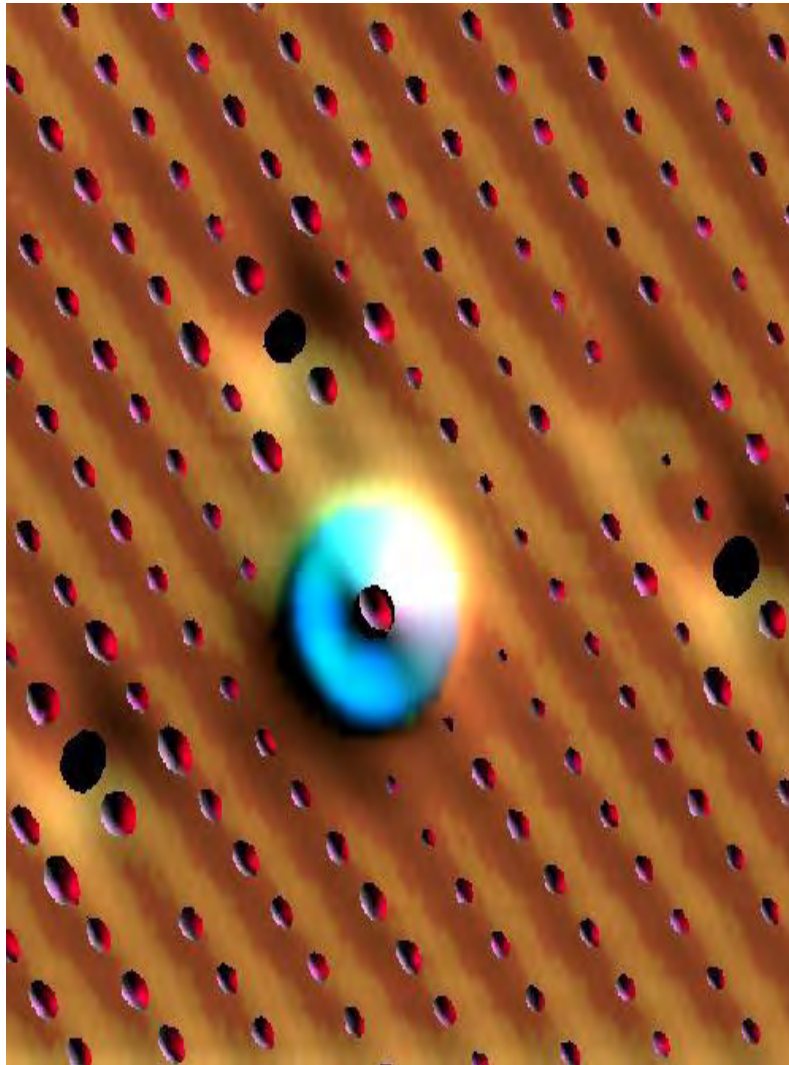
În orice caz, descrierea cuantică a stării solide și cristaline se poate face și direct, considerându-se ecuația Schrödinger secundă (3.10) pentru potențialul periodic cristalin (11.5), dar admițând aproximații relativ la forma acestui potențial, în intervalul unei perioade.

Acest tip de abordare va fi ambientată în secțiunile ce urmează, pentru a înfățișa și argumenta și „încrucișat” imaginea de k -zone și benzi energetice aici dedusă, specifică descrierii cuantice a stării solide (cristaline).



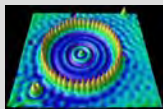
V: SOLIDUL CRISTALIN CUANTIC

- CRISTALUL
CUANTIC
- SOLIDUL
CUANTIC



*Precum e geometrul în încercarea
ca cercul să-l măsoare
și nu descoperă... principiul căutat,
Tot astfel fost-am eu în fața noului născut!*

Dante, *Divina Comedie*



12. Cristalul Cuantic

În 1783 Immanuel Kant afirmă cum „rațiunea umană și-a permis de multe ori în a construi știința precum un turn și apoi în a-l dărâma complet pentru a-i analiza fundația; nu este niciodată prea târziu de a deveni rezonabili și înțelepți; dar cu cât cunoașterea vine mai târziu, cu atât este mai dificil în a promova o reformă!”

În secțiunile anterioare s-a ajuns la caracterizarea orbitalilor cristalini lărgind cadrul imaginii cuantice a electronilor în câmpul nucleelor din aproape în aproape, de la atom, la molecula, la solid.

Fără a „dărâma” acest edificiu, în secțiunile de față se va relua însă discursul caracterizării cuantice a structurii cristaline, însă în mod direct pornind efectiv de la specificul acestei stări: periodicitatea planelor cristalografice. Astfel, procedeul „inductiv” din secțiunile precedente va fi completat și confirmat de cel „deductiv” actual.

12.1. Rețeaua Reciprocă



Caracteristica de bază al unui aranjament cristalin constă în *existența planelor cristalografice*, care implicit „colectează” periodicitățile aranjărilor punctelor structurale (atomi și ansamble de atomi) în toate direcțiile în care se extinde cristalul.

Notațiile Miller ca indici ai planelor cristalografice echivalente (hkl), aparținând aceleiași familii de plane, ce au în comun aceeași *distanță interplanară* d_{hkl} măsurată *pe direcția normală* între oricare două plane consecutive din aceeași familie.

Caracterizarea planelor cristalografice și a familiilor de astfel de plane prin direcțiile normale la acestea a generat posibilitatea reprezentării tuturor familiilor de plane prin proiecțiile normalelor prin procedeul *proiecției stereografice*.

Totuși, proiecția stereografică, deși eficientă în *stabilirea orientărilor* familiilor de plane, *nu* poate da indicații asupra distanței interplanare specifice acelei familii.

Astfel, un nou tip de proiecție cristalografică trebuie introdusă în relație cu planele cristalografice, familiile de plane, direcțiile normale dar și cu distanța interplanară.

O astfel de proiecție a fost introdusă prima dată de P. P. Ewald în 1921 și apoi detaliată prin aplicațiile sale de J. D. Bernal în 1927 și este numită *rețea reciprocă (prescurtat RR)*, pentru faptul că este construită din puncte *asociate*

inverselor $1/d_{hkl}$ distanțelor interplanare în rețeaua directă (prescurtat RD). În acest fel se păstrează ambele caracteristici cristalografice:

1. caracterizarea familiilor de plane cristalografice prin direcțiile normale la planele lor (altfel spus, o serie întregă de plane paralele se reprezintă printr-o singură direcție) și

2. caracteristica distanței interplanare este inclusă în relația de invers proporționalitate, prin care, pe direcția normalei familiei de plane se fixează punctul caracteristic (altfel spus, acum s-a restrâns și mai mult caracterizarea familiei de plane, de la direcția normalei lor comune la *punctul asociat inversului distanței interplanare specific familiei*) [62].

Pentru fixarea și mai bine a avantajului ideatic introdus de rețeaua reciproca-proiecție a rețelei directe, se consideră în Figura 12.1 un sistem triclinic de axe cristalografice și familia de plane cristalografice (100).

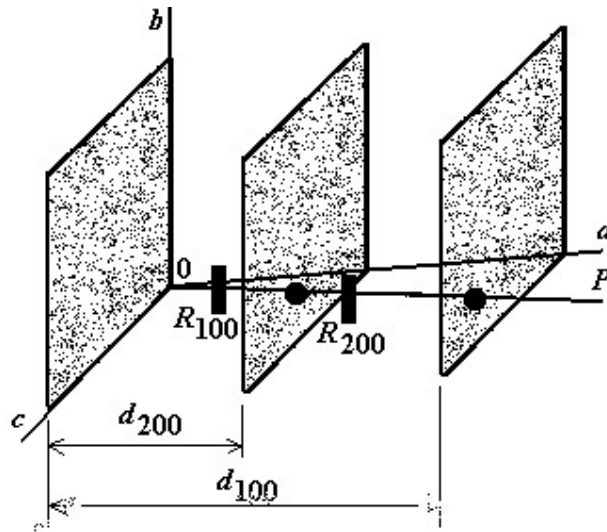


Figura 12.1.

Construcția unui șir reticular în rețeaua reciprocă.

Familia de plane (100) este caracterizată de normala comună OP. În plus, distanța interplanară este d_{100} . La această distanță îi va corespunde (prin proiecție) distanța inversă $R_{100}=M/d_{100}$, cu M un factor de proporționalitate a proiecției (numit și *factor de mărire*).

În continuare, din definiția indexării prin indici Miller, este clar cum familia de plane (200) „taie” axa Oa la distanța $\frac{1}{2}a$ și prin urmare va fi caracterizată, pe aceeași normală ca a familiei de plane (100), de distanța interplanară $d_{200}=d_{100}/2$. Această distanță va fi însă proiectată în distanța inversă $R_{200}=M/d_{200}=2M/d_{100}=2R_{100}$.

Așadar, ceea ce în indexarea Miller apărea ca familii de plane situate în ordine inversă față de creșterea ordinului indicilor Miller, în proiecția reciprocă apare, natural, ca un șir de puncte consecutive.

În cuvinte și mai simple, proiecția reciprocă inversează încă o dată („da replică”, inversează reciproc) indexarea Miller a planelor cristalografice.

Ceea ce s-a realizat, în fapt proiectat, prin Figura 12.1 nu este altceva decât direcția cristalografică a , în lungul căreia se înregistrează planele cristalografice cu distanțele inter-planare d_{h00} , proiectate reciproc în direcția $OP=a^*$ denumită astfel *direcția cristalografică reciprocă* în lungul căreia se proiectează distanțele reciproce R_{h00} , ca moduli ai vectorilor reciproci $\underline{d}_{h00}^*=ha^*$ ($h=1,2,3,\dots$).

Se remarcă așadar cum direcția a^* (direcția lui OP) este din construcție (din definiția proiecției reciproce) perpendiculara pe planele din familia de plane $(h00)$, și prin urmare este perpendiculara și pe direcțiile cristalografice b și c ale spațiului direct (ce formează planul paralel cu planele d_{h00}).

Construcții și proiecții similare se pot considera și pentru planele de tipul $(0k0)$ și $(00l)$ cu distanțele interplanare d_{0k0} și d_{00l} pentru care rezultă, respectiv, direcțiile cristalografice reciproce b^* și c^* precum și vectorii reciproci $\underline{d}_{0k0}^*=kb^*$ ($k=1,2,3,\dots$) și $\underline{d}_{00l}^*=lc^*$ ($l=1,2,3,\dots$).

Vectorii de baza ai rețelei reciproce astfel formate sunt ortogonali pe vectorii de bază ai rețelei directe:

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (12.1)$$

formând așa numita *celulă unitate în rețeaua reciprocă*, Figura 12.2.

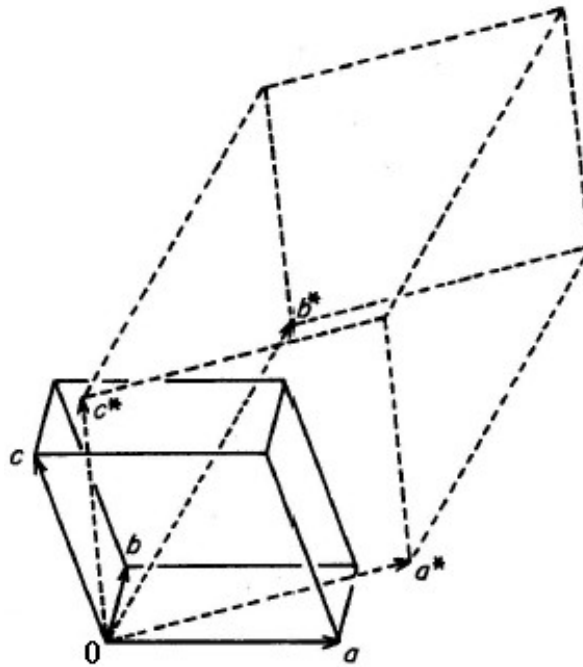


Figura 12.2.

Construcția celulei unitate în spațiul reciproc (linia punctată).

Dar care sunt expresiile vectoriale și modulele vectorilor cristalografici ai rețelei reciproce?

Pentru această determinare se apelează la expresia vectorială a volumului celulei unitate.

În spațiul direct, vectorii fundamentali (a, b, c) generează volumul celulei unitate cu expresia $V = a \cdot (b \times c)$, cu $(b \times c)$ corespunzând vectorului n normal la aria A_{bc} a feței celulei unitate fixate de vectorii b și c .

În același timp, același volum se poate exprima considerându-se pe direcția normalei n distanța interplanară d_{100} : $V = d_{100} A_{bc} = \frac{d_{100} \cdot n \cdot (b \times c)}$.

Egalitatea celor două expresii echivalente ale volumului celulei unitate se scrie mai întâi sub forma: $n / [(n \cdot n) d_{100}] = (b \times c) / [a \cdot (b \times c)]$, de unde, ținându-se cont de calitatea normalei la A_{bc} , $n \cdot n = 1$, și de construcția din Figura 12.1, $n / d_{100} = n R_{100} / M = a^*$, rezultă imediat expresia vectorului fundamental a^* în rețeaua reciprocă, și analog pentru celelalte direcții b^* și c^* , obținându-se setul de relații:

$$a^* = b \times c / [a \cdot (b \times c)], \quad b^* = c \times a / [a \cdot (b \times c)], \quad c^* = a \times b / [a \cdot (b \times c)]. \quad (12.2)$$

Relațiile (12.2) permit calcularea produselor scalare între vectorii fundamentali ai rețelei reciproce și cei corespondenți în rețeaua directă, cu rezultatele:

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (12.3)$$

în baza proprietății de ciclicitate a produsului scalar față de cel vectorial, $a \cdot (b \times c) = b \cdot (c \times a) = c \cdot (a \times b)$.

Rezultatul (12.3) este în acord și justifică în plus titulatura de rețea reciprocă pentru rețeaua construită pe vectorii reciproci a^* , b^* , c^* abstrăși din cei fundamentali ai rețelei directe conform relațiilor (12.2).

În plus, cu ajutorul expresiilor (12.2) se pot calcula și cosinuşii directori, cosinuşii unghiurilor α^* , β^* , γ^* respectiv dintre vectorii rețelei reciproce (b^*, c^*) , (a^*, c^*) , (a^*, b^*) în funcție de cosinuşii directori ai unghiurilor α , β , γ respectiv dintre vectorii rețelei directe (b, c) , (a, c) , (a, b) .

Rezultatele generale corespund cazului celulei unitate a singoniei triclinice. Lista completă a rezultatelor pentru cele șapte sisteme cristaline din Tabelul 5.I este prezentată în Tabelul 12.I.

Prin urmare, orice vector d_{hkl}^* în rețeaua reciprocă se poate scrie în funcție de vectorii de bază ai rețelei reciproce la modul general:

$$d_{hkl}^* = h a^* + k b^* + l c^* . \quad (12.4)$$

Care este însă relația dintre vectorul d_{hkl}^* din rețeaua reciprocă și vectorul d_{hkl} din rețeaua directă?

Tabelul 12.I.

Relațiile între modulurile și cosinușii directori în rețelelor reciproce față de cele directe pentru cele 7 sisteme cristaline.

	a^*	b^*	c^*	$\cos\alpha^*$ sau α^*	$\cos\beta^*$ sau β^*	$\cos\gamma^*$ sau γ^*
Tri-clinic	$\frac{bc\sin\alpha}{V}$	$\frac{casin\beta}{V}$	$\frac{absin\gamma}{V}$	$(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) / (\sin\beta\sin\gamma)$	$(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) / (\sin\gamma\sin\alpha)$	$(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) / (\sin\alpha\sin\beta)$
Mon-oclinic	$\frac{1}{(a\sin\beta)}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{(c\sin\beta)}$	$\alpha^* = \alpha = 90^\circ$	$\beta^* = 180^\circ - \beta$	$\gamma^* = \gamma = 90^\circ$
Orto-rombic	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{c}$	$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$		
Tetra-gonal	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{c}$	$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$		
Rombo-edral	$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{[a\sin\alpha\sin\alpha^*]}$			$\alpha^* = \beta^* = \gamma^*, \cos(\alpha^*/2) = 1/[2\cos(\alpha/2)]$		
Hexa-gonal	$a^* = b^* = \frac{2}{[a\sqrt{3}]}$		$\frac{1}{c}$	$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$		$\gamma^* = 60^\circ$
Cubic	$a^* = b^* = c^* = 1/a$			$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$		

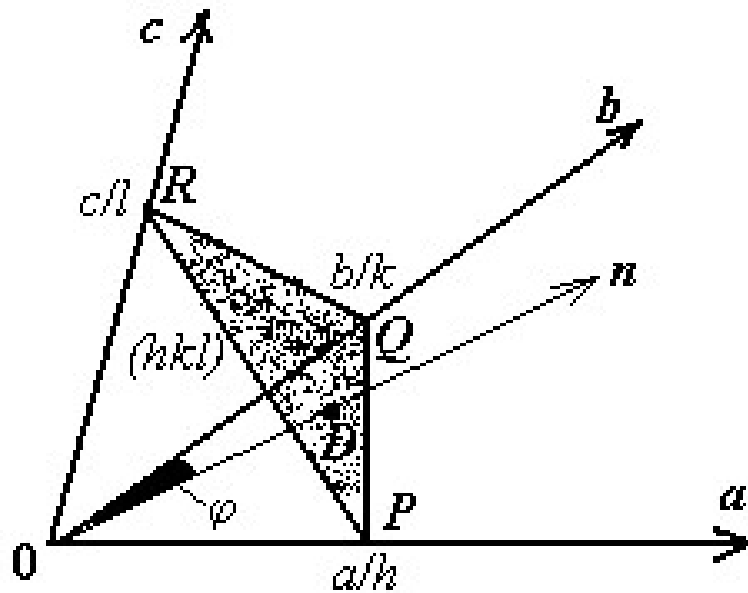


Figura 12.3.

Planul cristalografic (hkl) și tăieturile sale pe axele spațiului reciproc.

Întrebarea are două etape: nivelul vectorial și nivelul modulelor. În formularea răspunsurilor se pornește de la considerarea planului cristalografic

(hkl) în rețeaua directă, ce taie direcțiile cristalografice fundamentale a , b , c la distanțele a/h , b/k , și c/l , respectiv, precum în Figura 12.3.

Pentru răspunsul la nivelul vectorial, în construcția din Figura 12.3 vectorul PQ , de exemplu, se scrie în raport cu vectorii rețelei directe: $PQ = b/k - a/h$. În continuare, se efectuează produsul scalar dintre acest vector și cel din (12.4), ce proiectează planul (hkl) în rețeaua reciprocă, și se obține, ținându-se cont de relațiile (12.1) și (12.3), și de distribuția produsului scalar, identitatea:

$$d_{hkl}^* \cdot PQ = (h a^* + k b^* + l c^*) \cdot (b/k - a/h) = 0 \quad (12.5)$$

ceea ce indică perpendicularitatea vectorului d_{hkl}^* pe vectorul PQ .

În mod similar se arată cum vectorul d_{hkl}^* este perpendicular și pe vectorul QR , adică în final este perpendicular pe planul PQR , adică este orientat în direcția normalei n la planul cristalografic (hkl) în Figura 12.3.

Astfel s-a răspuns la orientarea vectorială a lui d_{hkl}^* .

Pentru măsura sa scalară, ca modul al vectorului asociat, se va rescrie mai întâi vectorul d_{hkl}^* în funcție de modulul său d_{hkl}^* și de normala în lungul căreia este orientat: $d_{hkl}^* = n d_{hkl}^*$.

Din ultima relație, combinată cu expresia generală (12.4) rezultă o expresie analitică pentru vectorul n :

$$n = (h a^* + k b^* + l c^*) / d_{hkl}^* \quad . \quad (12.6)$$

Expresia (12.6) poate fi ulterior folosită pentru rescrierea distanței interplanare d_{hkl} , care în spațiul direct se masoară pe direcția normalei la planul cristalografic (hkl), de exemplu prin șirul de identități, pe baza Figurii 12.3:

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= OQ \\ &= OQ \cos(\varphi) \\ &= (b/k) \cdot n \\ &= (b/k) \cdot (h a^* + k b^* + l c^*) / d_{hkl}^* \\ &= 1 / d_{hkl}^* \end{aligned} \quad (12.7)$$

unde din nou s-au folosit proprietățile (12.1) și (12.3).

Rezultă așadar că vectorul d_{hkl}^* din rețeaua reciprocă este perpendicular pe planul cristalografic (hkl) și are magnitudinea $1/d_{hkl}$ corespunzătoare inversului distanței interplanare pentru familia de plane (hkl).

În continuare, pe baza răspunsurilor anterioare, se pune problema: cum se proiectează în rețeaua reciprocă rețelele și celulele unitate Bravais din cele șapte singonii cristaline, și la ce tip de celulă unitate le corespunde proiecția?

În Figura 12.4 este exemplificat cum celula unitate de tip cubic F se transformă în celula unitate de tip I în rețeaua reciprocă, prin transformarea distanțelor interplanare minime, ce corespund tipurilor de plane (010) și (111)

din celula F în rețeaua directă, în *puncte* din celula I în rețeaua reciprocă, puncte aflate la distanțe egale cu inversul distanțelor interplanare din rețeaua directă.

În mod analog, dacă se pornește de la o celulă cubică de tip I în rețeaua directă se va obține în rețeaua reciprocă o celulă cubică de tipul F.

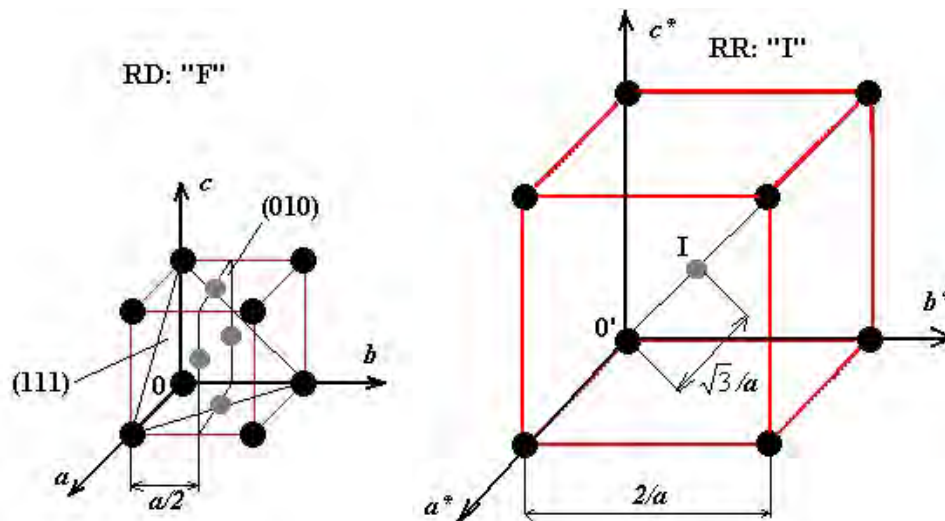


Figura 12.4.

Proiecția celulei unitate cubice F din rețeaua directă (RD) în celula unitate I din rețeaua reciprocă (RR).

Lista completă a corespondențelor celulelor unitate Bravais din rețeaua directă și cea reciprocă, este redată în Tabelul 12.II.

În afară însă de rețelele Bravais [61], spațiul cristalin poate fi partiționat (și respectiv re-compus) în mod *omogen* și printr-o construcție specială: *celula unitate Wigner-Seitz* (prescurtat: CWS).

Acest tip de celulă nu este una în plus față de cele Bravais, pentru că se poate construi din oricare din acestea.

Construcția se bazează pe spațiul închis de unirea medianelor (linii sau plane) ce taie mijlocul distanțelor cele mai scurte din jurul unui punct structural, astfel că, celula unitate rezultată, CWS, fiind chiar o *primitivă*.

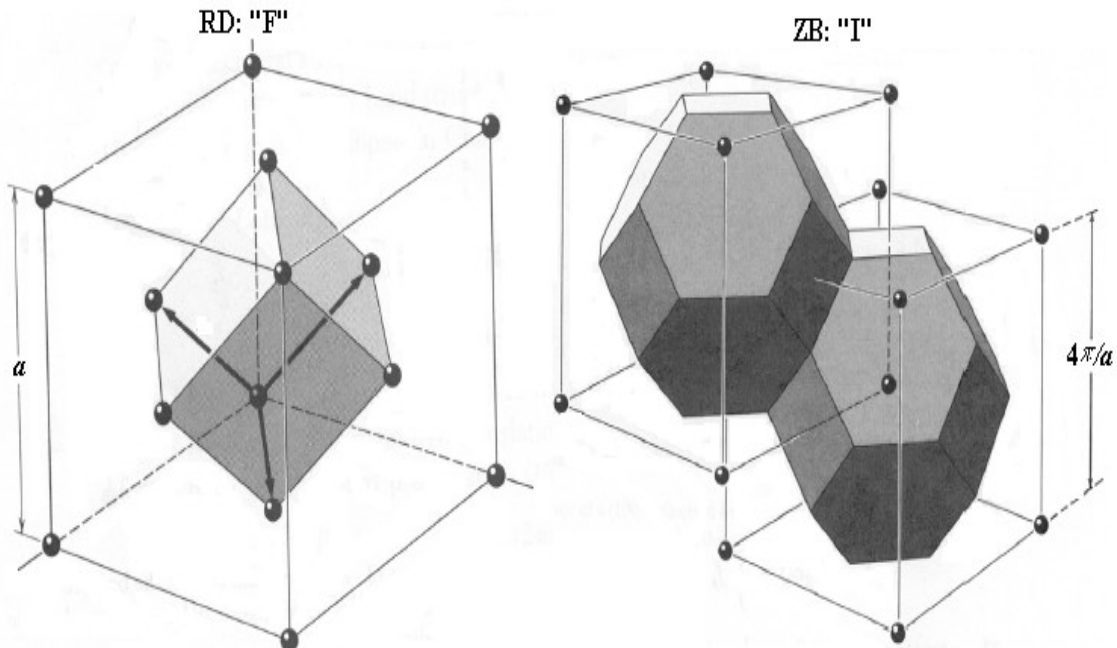
Construcția similară din spațiul reciproc se numește *zona Brillouin* și poate fi obținută sau prin proiecția CWS în spațiul reciproc sau prin proiecția celulei unitate ce stă la baza CWS din spațiul direct în cel reciproc, urmând ca în acest spațiu reciproc să se procedeze la unirea medianelor dintre punctele cele mai apropiate din jurul unui punct reciproc de interes.

Astfel, prin acest procedeu se poate *întotdeauna* construi o celulă primitivă direct din celula unitate, din orice celulă Bravais, fără a se apela la celule unitate învecinate, pentru „reducerea” celulei unitate la celule primitive. *Zonele Brillouin sunt prin urmare celule primitive în spațiul reciproc*, obținute direct din orice proiecție reciprocă a oricărei celule Bravais.

Tabelul 12.II.

Correspondențele celulelor unitate Bravais între rețeaua directă (RD) și rețeaua reciprocă (RR).

Singonia	Tipul de celulă în RD	Tipul de celulă în RR
<i>Triclinic</i>	P(primitivă)	P
<i>Monoclinic</i>	P	P
	C	C
<i>Ortorombic</i>	P	P
	I	F
	F	I
<i>Tetragonal</i>	C	C
	P	P
	I	I
<i>Romboedral</i>	R	R
<i>Hexagonal</i>	P	P
<i>Cubic</i>	P	P
	I	F
	F	I

**Figura 12.5.**

Celula primitivă cubică din celula cubică F (stânga) în rețeaua directă (RD) și celula primitivă (octaedron trunchiat) ca Zona Brillouin (ZB) din celula I , reciproca lui F în rețeaua reciprocă (dreapta).

Pentru a se păstra corespondența cu exemplul din Figura 12.4, în Figura 12.5 sunt redate celulele primitive construite în rețeaua directă din celula cubică F, și în rețeaua reciprocă din celula cubică I, proiecția reciprocă a lui F.

Se remarcă cum, într-adevar, zona Brillouin este celula primitivă în spațiul reciproc, fiind construită în jurul punctului central din celula I (ca proiecție reciprocă a lui F din rețeaua directă) însă necuprinzând nici un alt punct reciproc în spațiul închis de unirea planelor mediane la distanțele față de punctul central spre cele mai apropiate puncte vecine (din colțurile cubului).

Se remarcă de asemenea cum în Figura 12.5, spre deosebire de cazul Figurii 12.4, s-a abolit disproporția dimensiunilor celulelor cubice între rețelele directe și reciproce, cele din rețeaua reciprocă fiind multiplicare de acum cu factorul $M=2\pi$, operație permisă de factorul de mărire M , introdus chiar din discuția construcției rețelei reciproce (Figura 12.1).

Dincolo însă de avantajul tratării proporțiilor similare, introducerea factorului $M=2\pi$ pentru proiecția distanței $a/2$ în $2M/a$ (Figura 12.4) permite identificarea mărimii $M/a=2\pi/a$ specifică rețelei reciproce cu o mărime fizică precisă: modulul vectorului de undă $k=2\pi/\lambda$, ce indexează numărul nodurilor unei unde cu lungimea de undă λ .

Facând un pas și mai departe, în dorința caracterizării cuantice a unui cristal, k se poate corela cu nodurile stării de „undă” a eigen-funcției Schrödinger-Bloch asociate, ecuația (3.58), și, de asemenea se poate corela cu impulsul stării de „corpusul” asociate prin legătura de Broglie [27]:

$$p=k\hbar \quad . \quad (12.8)$$

Introducerea spațiului reciproc permite așadar atât caracterizarea prin proiecție *unitară* (planele se reprezintă prin puncte) și *completă* (sunt prezente ambele informații de orientare și de distanță interplanară) a planelor cristalografice din spațiul direct, cât și posibilitatea *reprezentării cuantice* a acestora prin caracterizarea Zonelor Brillouin a vectorilor de undă asociați eigen-stărilor cristaline.

12.2. Modele Cuantice Cristaline

Modele tipice pentru ilustrarea caracterizării stărilor cuantice cristaline vor fi prezentate, în contextul rețelei reciproce, în secțiunile de față.

12.2.1. Modelul Cuantic al Electronilor Liberi în Cristal



Un cristal este compus din atomi sau ansambluri de atomi ordonați în spațiu. Atomii sunt ocupați de electroni în straturi cuantice, conform regulilor de ocupare ale energiei minime și a penetrării orbitale maxime (de exemplu Figura 6.5) ceea ce le conferă o clasificare după straturile complet ocupate și cele libere în sistemul periodic din Figura 6.6.

Așadar, atomul cuantic într-o stare oarecare Ψ (fundamentală sau excitată) poate fi tratat simplificat ca fiind compus dintr-o *stare de miez* Ψ^m ce include straturile ocupate (de energie minimă și cele orbitale apropiate de nucleu) și o *stare de valență* Ψ^v cu stratul cel mai depărtat (complet sau incomplet) de influența nucleului.

Din punct de vedere cuantic, ca o astfel de separare de stări să fie validă este necesar ca eigen-funcțiile asociate să fie ortogonale,

$$\int \Psi^m(r)\Psi^v(r)dv = 0 , \quad (12.9)$$

pentru a se constitui baza pentru orice funcție de stare atomică (postulatul [P3] al mecanicii cuantice) [63].

Prin urmare, și cristalul fiind compus din atomi legați periodic poate fi la rândul său caracterizat prin două stări de bază, ortogonale, de miez Ψ_k^m și de valență Ψ_k^v , însă fiind caracterizate și de vectorul de undă asociat pachetului de unde acestor stări, conform relației (12.8), și legăturii intime (descrise în secțiunea precedentă) cu planele cristalografice prin rețeaua reciprocă și (zonele) zona Brillouin.

În Figura 12.6 este ilustrată procedura de construcție ortogonală a eigen-funcției de valență din modulațiile k (de frecvență sau noduri) ale eigen-funcției de miez.

Rezultă ideea că pentru satisfacerea ortogonalității, eigen-funcția de valență trebuie să fie modulată de frecvențe mari și multe noduri k , ceea ce este echivalent cu existența unei extra-energii de valență: k mare înseamnă p mare, conform (12.8), ceea ce înseamnă energie $E=p^2/2m$ mai mare.

Extra-energia de valență are însă rolul ecranării și a anulării quasi-totale a potențialelor Coulombice ale nucleelor atomilor dispuși periodic în rețeaua cristalină, stânga Figurii 12.7, rezultând un *potențial net* ce poate fi la rândul său *modelat* printr-un potențial de tip groapă de potențial, precum în dreapta Figurii 12.7, pentru întregul potențial cristalin.

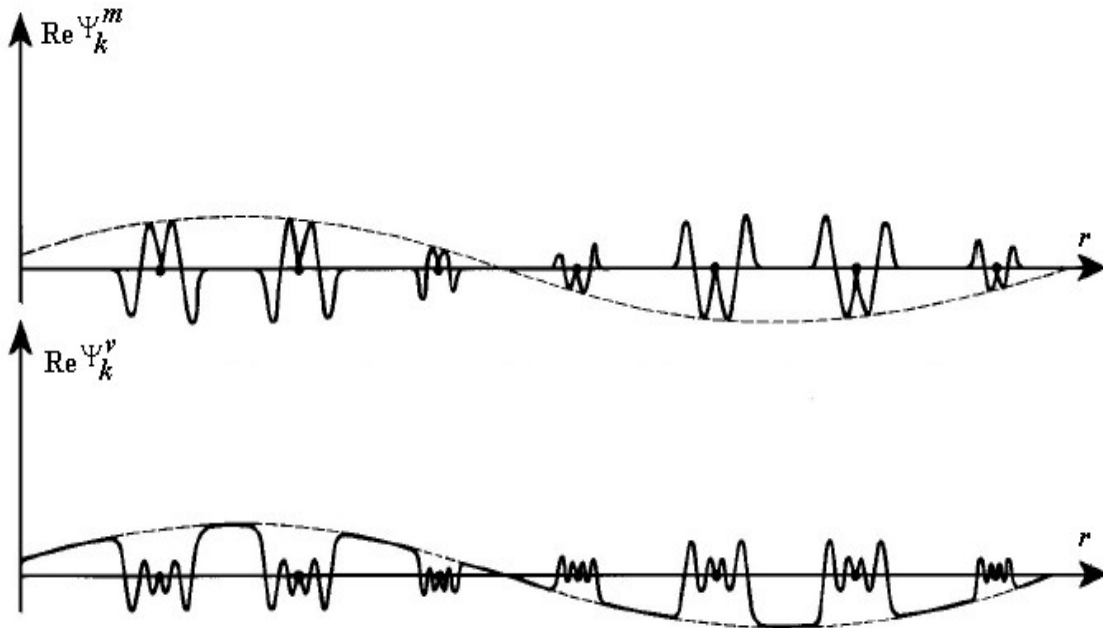


Figura 12.6.

Construcția stării de valență cristaline (jos) din condiția de ortogonalitate față de starea de miez cristalină (sus), în raport cu modulările vectorului de undă asociat acestor stări.

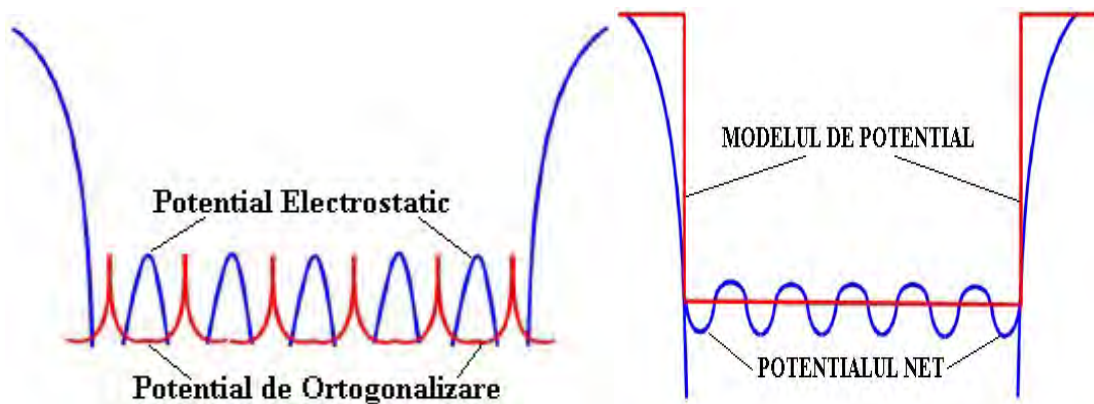


Figura 12.7.

Construcția potențialului de ortogonalizare pentru cel periodic Coulombian (stânga), cu efectul în apariția potențialului net și a modelului de potențial al electronilor liberi într-un cristal (dreapta).

Acest tip de tratare este fundamentat prin așa numita *teorie a pseudo-potențialelor*, din care, în cazul de față rezultă *imaginea electronilor liberi* din cristal ce se mișcă într-o groapă de potențial (de lungimea L , lungimea cristalului).

Ecuția Schrödinger (3.10) pentru modelul electronilor liberi în cristal,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi = E\Psi \quad , \quad (12.10a)$$

nu trebuie văzută doar ca simpla particularizare a ecuației Schrödinger generale pentru absența potențialului extern aplicat electronilor în cristal, $V(r)=0$, ci mai degrabă (și mult mai corect) ca o re-scalare energetică:

$$E = E_{\text{Coulombic(Miez)+Ortogonal(Valenta)}} - V_{\text{Coulombic}}$$

Ecuția (12.10)-a se poate rescrie, redusă la direcția cristalografică x , ca o ecuație diferențială de ordinul II :

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + k\Psi(x) = 0 \quad , \quad (12.10b)$$

unde s-a identificat vectorul de undă:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 \quad (12.11)$$

din combinarea ecuației (12.8) cu prima expresie a energiei totale din Tabelul 3.I.

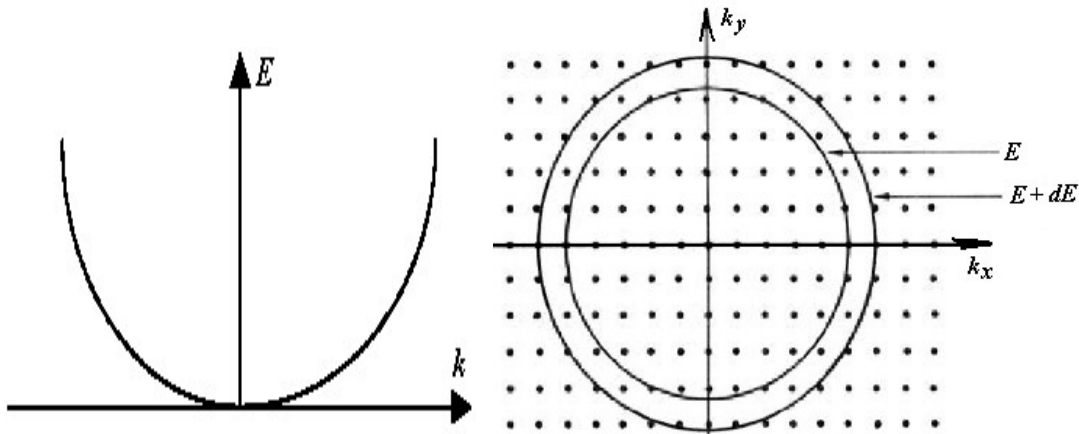


Figura 12.8.

Dependența parabolică E-k (stânga) și proiecția acesteia în spațiul k-reciproc (dreapta).

Expresia (12.11) arată cum energia electronică totală variază parabolic cu variația vectorului de undă asociat din spațiul reciproc, Figura 12.8. Așadar, energia totală va fi cuantificată dacă vectorii de undă sunt cuantificați. Să vedem mai departe.

Eigen-soluțiile ecuației (12.10b) sunt de forma:

$$\Psi_k^{1,2}(x) = c_{1,2} \exp(\pm ikx) \quad (12.12)$$

ușor de verificat prin substituția directă a (12.12) în (12.10). Coeficienții $c_{1,2}$ se determină din condiția de normalizare a eigen-funcțiilor, din postulatul [P2] al mecanicii cuantice, adaptat la condițiile modelului cuantic cristalin prezent:

$$\int_0^L [\Psi_k^{1,2}(x)]^* \Psi_k^{1,2}(x) dx = 1 \Rightarrow c_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{L}} \quad (12.13)$$

Cu coeficienții (12.13), eigen-funcțiile (12.12) se rescriu:

$$\Psi_k^{1,2}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(\pm ikx) \quad (12.14)$$

Dacă se exploatează și condiția de periodicitate a cristalului, atunci și eigen-funcțiile trebuie să fie periodice la capetele cristalului, ceea ce generează cuantificarea lui k în cristal:

$$\Psi_k^{1,2}(x=0) = \Psi_k^{1,2}(x=L) \Leftrightarrow 1 = \exp(ikL) \Rightarrow k = n \frac{2\pi}{L} \quad (12.15)$$

ceea ce înseamnă că stările electronice permise în cristal sunt uniform distribuite în spațiul reciproc k la distanța $2\pi/L$ unele de altele. Acest rezultat permite introducerea noțiunii de *densitate a stărilor electronice*, ca inversul separării lor:

$$g(k) = \frac{L}{2\pi} \quad (12.16)$$

astfel încât numărul de stări electronice permise în intervalul $(k, k+dk)$ va fi dat de $g(k)dk$.

Dacă se consideră N celule unitate cubice (de latura a) în cristal, atunci

$$L=Na \quad (12.17)$$

iar numărul total de stări permise în *prima zona Brillouin* ($-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$) va fi:

$$\int_{-\pi/a}^{+\pi/a} g(k) dk = \frac{L}{2\pi} \frac{2\pi}{a} = \frac{L}{a} = N \quad (12.18)$$

adică egal cu numărul de celule unitate (nu de atomi!) din sistem. Acest important rezultat permite așadar caracterizarea cuantică a întregului cristal prin analiza redusă în spațiul reciproc la nivelul primei zone Brillouin.

Mai mult, în cazul 3D pentru un cristal isotrop se poate scrie succesiv:

$$g(k) dk = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{v}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{v}{2\pi^2} k^2 dk \quad (12.19)$$

Dacă din relațiile (12.11) pentru dependența $E=E(k)$ se ia prima derivată sub forma:

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m_e} k = \frac{\hbar^2}{m_e} \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} = \hbar \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \quad (12.20)$$

și este combinată cu expresia (12.19), se poate rescrie densitatea de stări permise ca funcție de energia totală, ținându-se cont și de factorul de multiplicitate 2 pentru cele două stări de spin (în sus și în jos) admise pentru electroni,

$$g(E) = 2g(k) \frac{dk}{dE} = \frac{vm_e}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e E} \quad (12.21)$$

ceea ce spune că numărul de stări electronice permise cu energia E pe unitatea de volum, $g(E)/v$, nu depinde de dimensiunea materialului, fiind o proprietate internă, proprie stărilor electronice într-un solid.

Rezultatul este foarte important pentru descrierea proprietăților electrice ale solidelor și va fi utilizat în capitolul următor.

În plus, densitatea de stări $g(E)$ permite evaluarea numărului de electroni liberi din cristal prin integrarea după întreg spectrul energetic.

Aici se introduce o altă noțiune fundamentală: nivelul energetic maxim ce poate fi populat de electroni este o mărime finită și se numește (*energie*) nivel Fermi și se notează cu E_F .

Acest nivel nu poate fi infinit, altfel s-ar crea imaginea de electroni auto-ionizati din cristal. Așadar, numărul electronilor liberi dintr-un cristal izotrop va fi:

$$N_e = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{v\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{v\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2} \quad (12.22)$$

relație ce permite, în primul rând, folosirea ei inversă, exprimând energia Fermi în funcție de numărul de electroni liberi din cristal:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{v} \right)^{2/3}, \quad (12.23)$$

și, apoi, introducerea și a vectorului de undă asociat acestei energii în baza relației de tip (12.11),

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \Rightarrow k_F = \left(\frac{3\pi^2 N_e}{v} \right)^{1/3}, \quad (12.24)$$

ceea ce permite raportarea energiei Fermi la spațiul reciproc al k -punctelor.

În termenii zonelor Brillouin, proiecția din dreapta Figurii 12.9, va fi completată progresiv până la k_F ce fixează E_F și care epuizează ocuparea cu electroni a nivelelelor permise în cristal, generându-se așa numitele *suprafețe* (în cazul de față sfera) *Fermi*, Figura 12.9.

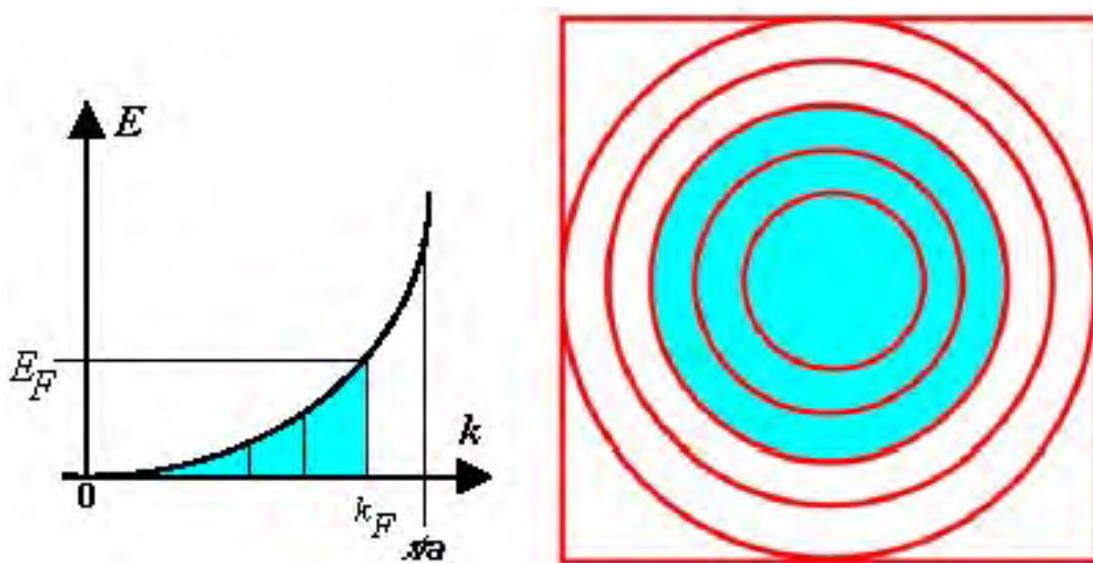


Figura 12.9.

Ocuparea nivelelor energetice permise până la nivelul Fermi (E_F) de electronii liberi ai unui cristal (stânga) și suprafața -sfera cu proiecția cerc- Fermi de rază k_F în prima zonă Brillouin (dreapta).

În relație cu energia și vectorul de undă Fermi se pot introduce și alte mărimi de interes, precum viteza Fermi v_F , apelându-se la relația dintre viteza v și impulsul p prin intermediul masei m , $v = m p$,

$$v_F = \frac{p_F}{m_e} = \frac{\hbar k_F}{m_e} \quad (12.25)$$

ce rezultă în practică în valori numerice însemnate, dar nu relativiste.

De exemplu, pentru un solid cubic tipic cu $a=2.5 \times 10^{-10}$ m, în ipoteza că există un atom cu 1 electron de valență pe celula unitate rezultă o densitate electronică N_e/v de cca. $6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, cu ajutorul căreia se evaluează din (12.23) energia Fermi $E_F \approx 9 \times 10^{-19} \text{ J} = 6 \text{ eV}$, din (12.24) vectorul de undă Fermi $k_F \approx 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, și în consecință din (12.25) și viteza Fermi $v_F \approx 1.4 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$!

Altă mărime importantă ce se poate calcula în funcție de energia Fermi este chiar *energia totală a electronilor într-un cristal*, calculată precum s-a evaluat numărul total de electroni (12.22) folosindu-se densitatea de stări electronice însă în regim de valoare medie măsurată pentru starea cristalului în spiritul postulatului [P2] al mecanicii cuantice,

$$\langle E \rangle = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \frac{v \sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{v \sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} E_F^{5/2} = \frac{3}{5} N_e E_F = \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} \right] \frac{3}{5} N_e^{5/3} \quad (12.26)$$

și care, printre altele, indică o energie medie pe electron de mărimea $(3/5)E_F$.

Totuși, dincolo de mărimile cu un profund sens fizic calculate în ambutul modelului electronilor liberi, rămâne o problemă fundamentală: concilierea între *dependența continuă E-k* și cuantificarea discretă a lui k , Figura 12.8, pentru stările electronice în cristal.

Imposibilitatea prescrierii cuantificării directe a energiei din ecuația Schrödinger (12.10) – a și b, ci doar indirect prin notația (12.11) combinată cu cuantificările lui k prin periodicitatea eigen-funcțiilor cristaline (12.15), indică faptul că pentru obținerea unei imagini îmbunătățite a tratării cuantice a cristalului este necesară o re-considerare a ecuației Schrödinger (12.10) – înseși.

Acest lucru, precum și modelul cuantic generat, se va adresa în secțiunea următoare.

12.2.2. Modelul Cuantic al Electronilor Quasi-Liberi în Cristal



Un model mai realist al cristalului cuantic este derivat din re-considerarea ecuației Schrödinger, (12.10) – (a) și (b), în prezența unui potențial periodic cu periodicitatea rețelei, fie uni-direcționale de perioadă a , ceea ce în rețeaua reciprocă a vectorilor de undă înseamnă periodicitatea $2\pi/a$.

Un potențial periodic simetric față de $x=0$ ce acționează asupra electronilor ce evoluează în ambele direcții în orice interval periodic din rețeaua reciprocă, asumă forma [63]:

$$V(x) = \sum_n [V_n \exp(i2\pi nx/a) + V_{-n} \exp(-i2\pi nx/a)] = 2 \sum_n V_n \cos(2\pi nx/a) \quad (12.27)$$

cu V_n coeficienții Fourier ai dezvoltării potențialului $V(x)$, indicând totodată și gradul de perturbație al evoluției electronilor în cristal.

Modelul mișcării libere (în absența potențialului nuclear sau în potențialul nuclear efectiv zero) este astfel îmbunătățit însă apare o altă problemă: potențialul (12.27) induce re-considerarea și a eigen-funcțiilor (12.14) pentru mișcarea liberă? Alfel spus, trebuie re-rezolvată ecuația Schrödinger (12.10) – (a) și (b) în prezența potențialului (12.27)? *Nu neapărat!*

Eigen-funcțiile (12.14) pot fi re-folosite în condițiile potențialului (12.27) redus la primul termen, adică în condițiile unei *mici perturbații* a mișcării libere a electronilor.

Așadar, modelul electronilor *quasi-liberi* folosește eigen-funcțiile modelului electronilor liberi, nefiind necesară re-rezolvarea ecuației Schrödinger în primul ordin. Identificarea ingredientelor acestei imagini reduce potențialul (12.27) la primul ordin:

$$\hat{H}^{(1)} = 2V_1 \cos(2\pi x/a) \quad (12.28)$$

iar eigen-funcțiile (12.14) din modelul electronilor liberi se consideră *la marginea primei zone Brillouin*, $k=\pi/a$, în varianta undelor staționare prin re-combinările normalizate:

$$\begin{aligned} \Psi_e^{(0)}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{k=\pi/a}^1(x) + \Psi_{k=\pi/a}^2(x)] = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right), \\ \Psi_0^{(0)}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{k=\pi/a}^1(x) - \Psi_{k=\pi/a}^2(x)] = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right). \end{aligned} \quad (12.29)$$

În aceste condiții, eigen-funcțiile nefiind modificate de existența perturbației potențiale de primul ordin, rămâne de evaluat *corecția energetică* (7.8) la energia electronilor liberi (12.11) *la marginea primei zone Brillouin*, adică în punctul din spațiul reciproc corespunzător întregii familii de plane cristalografice din spațiul direct, cu distanța interplanară a , evaluându-se astfel întreaga influență a potențialelor periodice de tipul (12.28) asupra electronilor quasi-liberi din cristal.

Pentru fiecare eigen-funcție din (12.29) se poate calcula corecția (7.8) indusă de potențialul (12.28) în punctul $k=\pi/a$, ceea ce contează fiind însă diferența dintre aceste corecții, echivalentă cu energia care ridică *degenerarea* (multiplicitatea eigen-funcțiilor ce corespund la aceeași energie), aici a dublării, celor două eigen-funcții:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} - E_e^{(1)} &= \int_0^L 2V_1 \cos(2\pi x/a) \frac{2}{L} [\sin^2(\pi x/a) - \cos^2(\pi x/a)] dx \\ &= -\frac{4}{L} V_1 \int_0^L \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi x/a) dx = -\frac{4}{L} V_1 \left[\frac{L}{2} + \frac{a}{8\pi} \sin(4L\pi/a) \right]_{L=Na} \\ &= -2V_1 \quad . \end{aligned} \quad (12.30)$$

Rezultatul (12.30), prin separarea indusă în nivelele energetice (12.11) în punctul $k=\pi/a$ al spațiului reciproc, la marginea primei zone Brillouin, echivalează practic cu separarea de benzi energetice, cu o discretizare, o cuantificare a energiei electronilor quasi-liberi în cristal.

Ca observație, titulatura de *quasi-liberi nu* e echivalentă cu cea de *quasi-legați*, pentru că *se perturbă starea electronilor liberi*, nu aceea a electronilor legați, devenind deci quasi-liberi și nu quasi-legați!

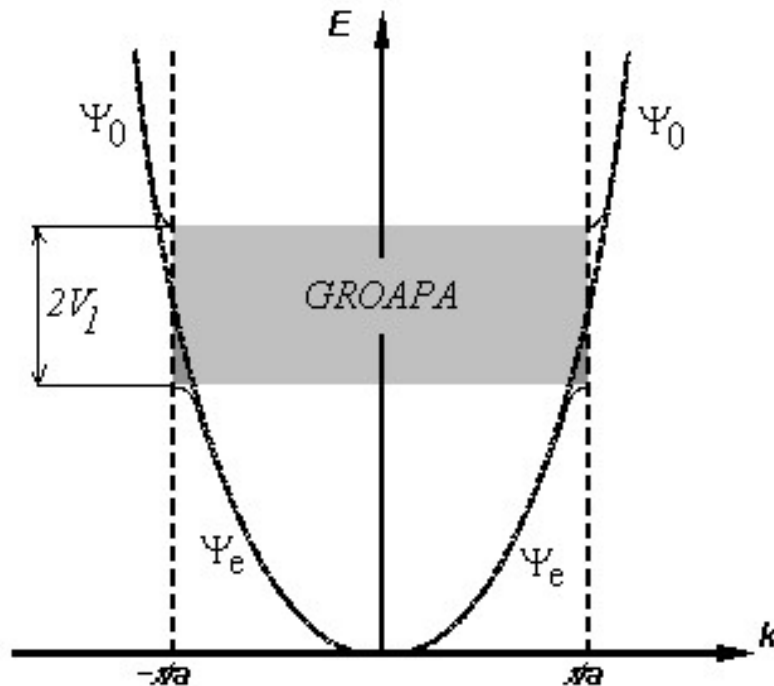


Figura 12.10.

Discretizarea energetică la marginea primei zone Brillouin în modelul cuantic al electronilor quasi-liberi în cristal.

Cuantificarea așadar în cristale se transpune în benzi energetice, separate de o gropă energetică, precum indică reprezentarea din Figura 12.10, pe baza eigen-funcțiilor staționare (12.29) și a gropii energetice (12.30).

O consecință importantă a tratării quasi-libere a electronilor în solid rezidă în posibilitatea clasificării solidelor între metale, izolatori și semi-conductori după lărgimea separării benzilor energetice în cristal.

În primul rând, pe baza rezultatului (12.18) analiza energetică se poate reduce la comportamentul dependenței $E-k$ la nivelul primei zone Brillouin, Figura 12.11.

Se remarcă din Figura 12.11 cum, în proiecție, contururile $E-k$ înregistrează o deformare spre marginile primei zone Brillouin.

Pe de altă parte, deoarece energiile din prima zona Brillouin de dinaintea procedurii de reducere, corespunzătoare schemei din stânga extremă a Figurii 12.11, sunt cele mai joase energii, acestea se vor ocupa primele, astfel încât suprafața Fermi (ce indexează toate stările electronice ocupate) se va extinde spre marginea zonei Brillouin pe măsură ocupării stărilor permise din banda energetică inferioară din Figurile 12.10 și 12.11-stânga.

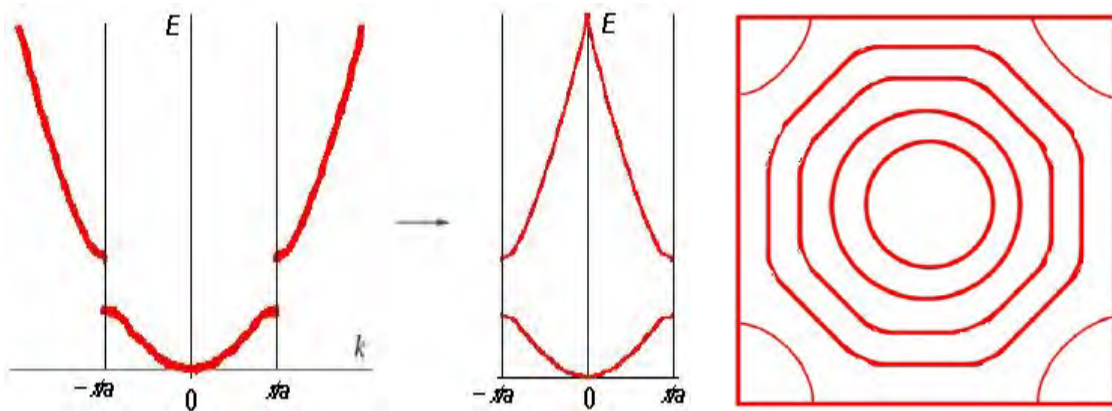


Figura 12.11.

Reducerea dependenței $E-k$ la prima zona Brillouin (stânga) și proiecția acesteia în contururi (dreapta).

Pentru o separare largă între benzile energetice permise ocuparea se va face în mod continuu doar în banda inferioară, de valență, care va și înregistra nivelul Fermi exact la marginea primei zone Brillouin, și corespund reprezentărilor $E-k$ din Figura 12.12.

Situația se schimbă în cazul în care electronii quasi-liberi au suficientă energie (și respectiv valori mari ale vectorilor de undă) pentru a depăși groapa de potențial din Figura 12.10 și de a accede la stările permise din a doua bandă energetică, practic de a intra cu vectorii de undă k asociați în a doua zonă Brillouin, în varianta $E-k$ neredusă din stânga extremă a Figurii 12.11.

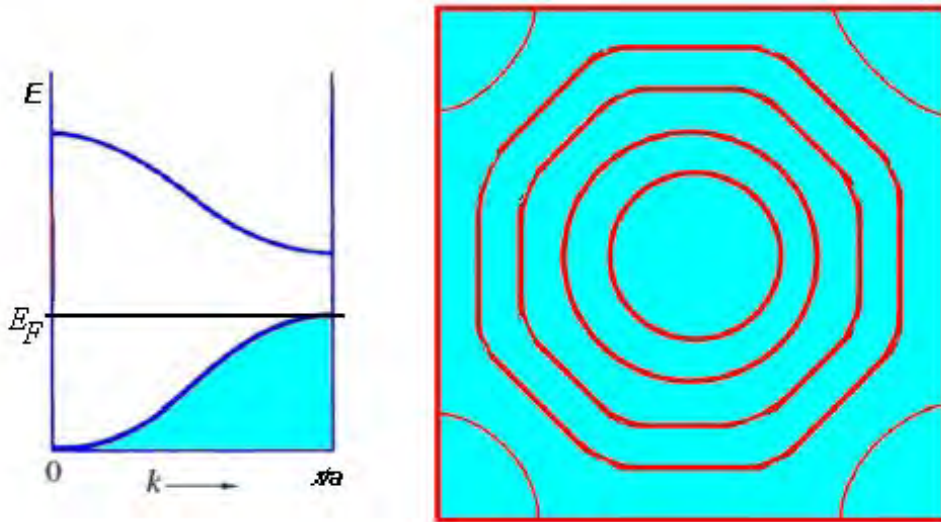


Figura 12.12.

Diagrama $E-k$ (stânga) și proiecția ei de contur (dreapta) în prima zonă Brillouin, cu indicarea ocupărilor electronice până la nivelul Fermi, pentru un cristal izolator.

Cum se reprezintă în contururi de proiecție $E-k$ ocuparea cu electroni a benzilor energetice și respectiv a zonelor Brillouin succesive, este redat în stânga Figurii 12.13:

- se pornește de la prima zonă Brillouin în varianata nedistorsionată a modelului sferic al electronilor liberi (Figura 12.9-dreapta);
- se continuă cu desenarea cercurilor de proiecție și în afara primei zone Brillouin;
- se aplică efectul de distorsiune a cercurilor de proiecție în prima Zonă Brillouin (precum în Figura 12.11-dreapta) spre marginile zonei;
- se continuă deformarea din prima zonă în interiorul celei de-a doua tot prin cercuri;
- se completează cu electroni zona a doua corespunzător stărilor electronice ocupate energetic și cu vectorii de undă respectivi;
- se obțin reprezentările din mijlocul și dreapta Figurii 12.13.

Situația aceasta corespunde metalelor.

În practică, cristalele metalelor alcaline posedă laticea cubică de tip I ceea ce corespunde rețelei reciproce cubice de tip F –conform Tabelului 12.II- iar prima zona Brillouin derivată este de tipul unui dodecadron rombic regulat-Figura 12.14 stânga.

În interiorul primei zone Brillouin suprafața Fermi corespunde modelului electronilor quasi-liberi, pentru care se înregistrează deformări ușoare fără de contururile circulare $E-k$ ale electronilor liberi, Figura 12.14-stânga. În Figura 12.14-dreapta este redată reprezentarea suprafeței Fermi, înscrisă în prima zonă Brillouin de tipul octaedronului trunchiat din Figura 12.5-dreapta, pentru metalele nobile (Cu, Au, Ag) cu laticea (în rețeaua directă) cubică de tip F.

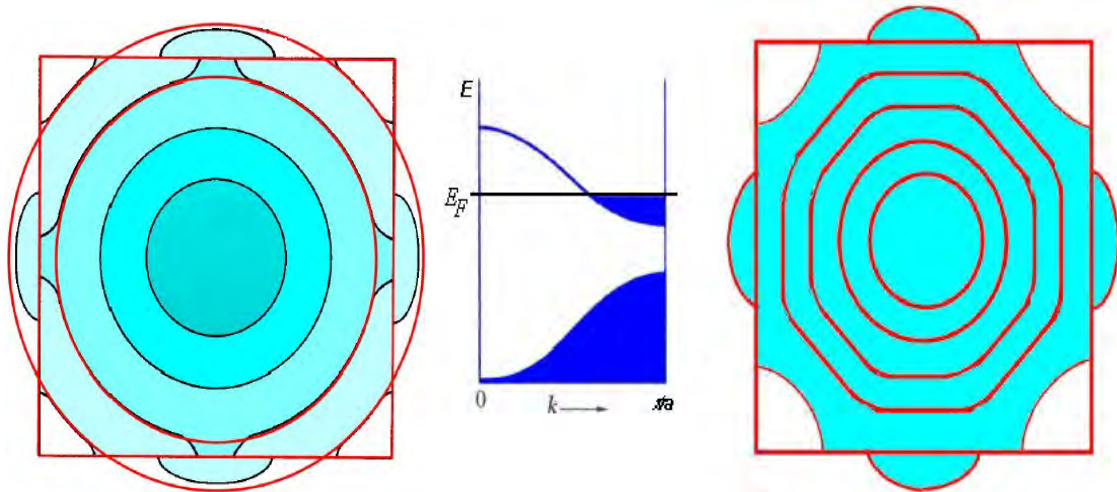


Figura 12.13.

Construcția reprezentării ocupărilor electronice pentru benzile energetice și respectiv a zonelor Brillouin succesive (stânga). Diagrama E - k (mijloc) și proiecția ei de contur (dreapta) în prima zonă Brillouin, cu indicarea ocupărilor electronice până la nivelul Fermi, pentru un cristal izolator.

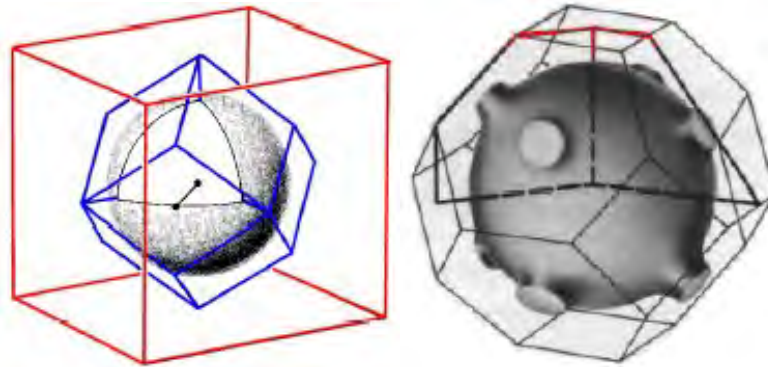


Figura 12.14.

Prima zonă Brillouin și sfera Fermi asociate cristalelor cubice de tip I (în RD) ale metalelor alcaline, la stânga, și celor de tip F (în RD) ale metalelor nobile, la dreapta.

Rezultatele de față sunt obținute în condițiile asumării unui potențial perturbativ în ordinul întâi față de mișcarea liberă a electronilor într-un cristal.

Se schimbă, și dacă da cum, aceste rezultate pentru o tratare exactă, neperturbativă, a ocupării (energetice prin E) și mișcării (asociate cu vectorii de undă k) electronilor, în condițiile în care sunt *legați* de potențialul periodic cristalin? Secțiunea următoare este dedicată răspunsului la această întrebare.

12.2.3. Modelul Cuantic al Electronilor Legați în Cristal



Se consideră modelul unui potențial cristalin periodic, ca o generalizare a modelului de potențial efectiv nul din Figura 12.7, prin alternarea gropilor cu barierele de potențial de o altitudine finită V_0 , precum ilustrat în Figura 12.15 (modelul Kronig-Penney) [62].

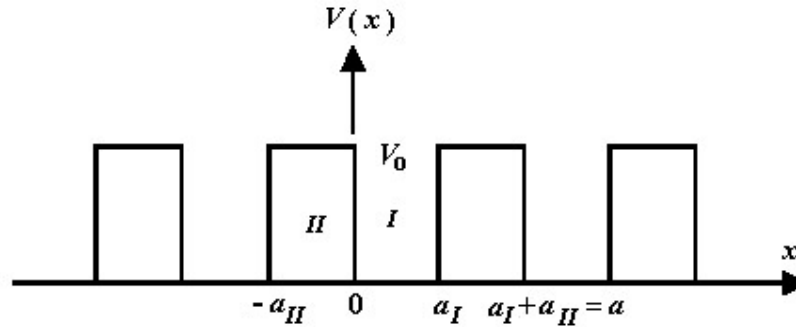


Figura 12.15.

Modelul gropilor periodice într-un potențial cristalin (Kronig-Penney).

Așadar, potențialul cristalin satisface relația de periodicitate:

$$V(x+a) = V(x) \quad . \quad (12.31)$$

Ce se poate spune despre eigen-funcția asociată prin ecuația Schrödinger (3.10) generală,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad , \quad (12.32)$$

relativ la periodicitatea (12.31)?

Direct, fără rezolvarea ecuației (12.32), se poate spune doar că densitatea de probabilitate asociată, conform postulatului [P2] al mecanicii cuantice, fiind asociată cu *localizarea* electronilor în câmpul cristalin, trebuie să respecte aceeași periodicitate, generându-se ecuația:

$$|\Psi(x+a)|^2 = |\Psi(x)|^2 \quad . \quad (12.33)$$

Din ecuația (12.33) rezultă că eigen-funcția $\Psi(x)$ variază cu un factor de fază de la o celulă unitate la alta în spațiul direct:

$$\Psi(x+a) = e^{i\phi}\Psi(x) \quad (12.34)$$

ceea ce, prin inducție, parcurgându-se toate cele N -celule unitate de pe direcția x , eigen-funcția generată pe baza regulei (12.34),

$$\Psi(x+Na) = e^{iN\phi}\Psi(x) \quad (12.35)$$

trebuie să se regăsească eigen-funcția inițială:

$$\Psi(x+Na) = \Psi(x) \quad (12.36)$$

ultima condiție fiind cunoscută sub denumirea de *condiția de frontieră Born-von Karman*. Identificându-se termenii ecuațiilor (12.35) și (12.36) se obține ecuația și respectiv cuantizarea fazei ϕ :

$$\exp(iN\phi) = 1 \Rightarrow \phi = \frac{2n\pi}{N}, \quad n=1, 2, \dots, N. \quad (12.37)$$

Legătura cu rețeaua reciprocă se obține notând de asemenea că faza indusă de traversarea unei celule unitate de eigen-funcția asociată electronilor din cristal se poate scrie:

$$\phi = ka, \quad (12.38)$$

de unde, prin egalarea cu expresia din (12.37) rezultă și cuantificarea vectorilor de undă permiși într-un sistem periodic cristalin de lungime Na :

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n=1, 2, \dots, N. \quad (12.39)$$

În plus, cu (12.38), relația (12.34) se rescrie:

$$\Psi(x+a) = e^{ika}\Psi(x) \quad (12.40)$$

ceea ce permite scrierea generală a eigen-funcției cristaline sub forma:

$$\Psi(x) = U(x) \exp(ikx) \quad (12.41)$$

în condițiile în care funcția $U(x)$ satisface relația periodică:

$$U(x+a) = U(x) \quad (12.42)$$

adică o relație *exact* de tipul celei asumate de potențialul cristalin în (12.31).

Astfel, periodicitatea de la nivelul densităților de probabilitate (12.33) s-a „coborât” la nivelul eigen-funcției sub forma (12.41), regăsindu-se celebra *teorema a lui Bloch* (11.18), aici sub formă generalizată: „eigen-funcția unui electron într-un potențial periodic se poate scrie ca un produs dintr-o funcție cu periodicitatea potențialului și un factor de fază $\exp(ikx)$ ”.

Extensia 3D este imediată.

Cu potențialul (12.31) în reprezentarea din Figura 12.15 și cu forma eigen-soluțiilor de tipul Bloch (12.41) separată pe regiunile *I* și *II*, $\Psi_{I,II}(x) = U_{I,II}(x)\exp(ikx)$, se poate trece la rezolvarea efectivă a ecuației Schrödinger (12.32) separată în regiunile *I* și *II*, asumându-se eigen-energiile $E < V_0$:

$$\begin{cases} \frac{d^2\Psi_I}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} E\Psi_I = 0 \\ \frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} - \frac{2m_e}{\hbar^2} (V_0 - E)\Psi_{II} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{d^2U_I}{dx^2} + 2ik \frac{dU_I}{dx} - (k^2 - \delta^2)U_I = 0 \\ \frac{d^2U_{II}}{dx^2} + 2ik \frac{dU_{II}}{dx} - (k^2 + \gamma^2)U_{II} = 0 \end{cases} \quad (12.43)$$

cu notațiile $\delta^2 = 2m_e E / \hbar^2$, $\gamma^2 = 2m_e (V_0 - E) / \hbar^2$.

Soluțiile sistemului (12.43) au forma generală:

$$\begin{cases} U_I(x) = A \exp[i(\delta - k)x] + B \exp[-i(\delta + k)x] \\ U_{II}(x) = C \exp[(\gamma - ik)x] + D \exp[-(\gamma + ik)x] \end{cases} \quad (12.44)$$

a căror coeficienți *A*, *B*, *C*, și *D* se găsesc din condițiile de continuitate și periodicitate ale funcțiilor $U_{I,II}(x)$ și ale derivatelor lor:

$$\begin{cases} U_I(0) = U_{II}(0) \\ \frac{dU_I}{dx}\Big|_{x=0} = \frac{dU_{II}}{dx}\Big|_{x=0} \end{cases} \& \begin{cases} U_I(a_I) = U_{II}(-a_{II}) \\ \frac{dU_I}{dx}\Big|_{x=a_I} = \frac{dU_{II}}{dx}\Big|_{x=-a_{II}} \end{cases} \quad (12.45)$$

Cu (12.44) în (12.45) rezultă sistemul:

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ iA(\delta - k) - iB(\delta + k) = (\gamma - ik)C - (\gamma + ik)D \\ A \exp[i(\delta - k)a_I] + B \exp[-i(\delta + k)a_I] = C \exp[-a_{II}(\gamma - ik)] + D \exp[a_{II}(\gamma + ik)] \\ iA(\delta - k) \exp[i(\delta - k)a_I] - iB(\delta + k) \exp[-i(\delta + k)a_I] \\ = C(\gamma - ik) \exp[-a_{II}(\gamma - ik)] - D(\gamma + ik) \exp[a_{II}(\gamma + ik)] \end{cases} \quad (12.46)$$

care admite soluții non-triviale dacă și numai dacă determinantul asociat este zero, ceea ce, după o algebră elementară deși stufoasă, se reduce la satisfacerea ecuației:

$$\frac{\gamma^2 - \delta^2}{2\delta\gamma} \sinh(\gamma a_{II}) \sin(\delta a_I) + \cosh(\gamma a_{II}) \cos(\delta a_I) = \cos[k(a_I + a_{II})] \quad (12.47)$$

La acest punct este convenabil, pentru înlăturarea problemelor pentru cazul când $E > V_0$, considerarea cazului cu $V_0 \rightarrow \infty$ (Figura 12.16) & $a_{II} \rightarrow 0$ astfel încât produsul $V_0 a_{II}$ să tindă la o constantă. Astfel se generează și aproximațiile: $\sinh(\gamma a_{II}) \cong \gamma a_{II}$ și $\cosh(\gamma a_{II}) \cong 1$. În plus, în acest caz: $a_I \rightarrow a$ (constanta de rețea).

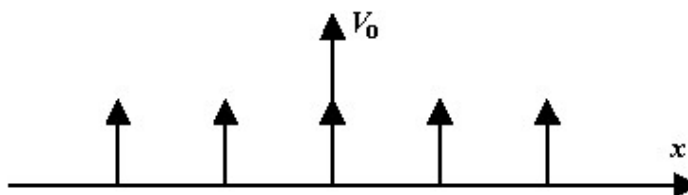


Figura 12.16.

Funcția de potențial „pieptene” delta-Dirac.

Dacă se notează $P = m_e a_I V_0 a_{II} / \hbar^2$, ecuația (12.47) devine:

$$f(\delta a) \equiv \frac{P}{\delta a} \sin(\delta a) + \cos(\delta a) = \cos(ka) \quad (12.48)$$

a căror soluții se pot evalua pe cale grafică, identificându-se în graficul funcției $f(\delta a)$ din stânga ecuației (12.48) punctele δa pentru care se egalează cu limitele maxime, +1 și -1, ale funcției *cosinus* asociate din dreapta ecuației (12.48), respectiv.

În Figura 12.17 este redată o astfel de evaluare grafică a soluțiilor ecuației (12.48) pentru $P=3\pi/2$, ceea ce corespunde unei limite înalte a barierei V_0 .

Rezultă din analiza Figurii 12.17 cum mărimea (δa) poate lua valori doar pe anumite intervale, fiind așadar discreditată, cuantificată. Iar cum, reamintindu-se notațiile din (12.43), pentru eigen-energia electronilor se poate scrie:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \delta^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} (\delta a)^2 \quad (12.49)$$

rezultă cuantificarea și în eigen-energiile electronice din cristal.

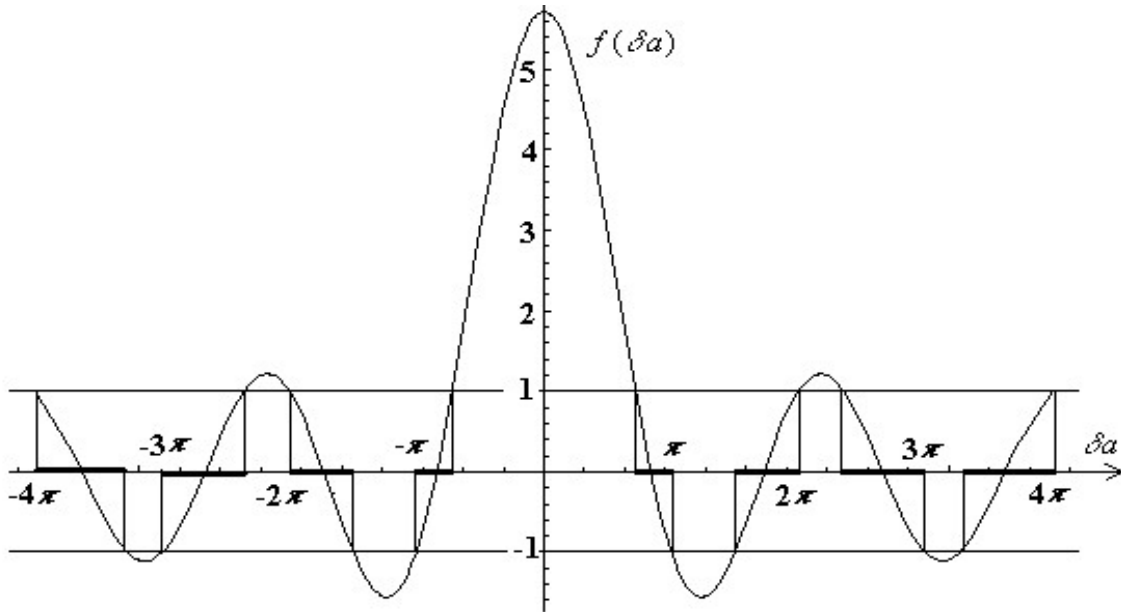


Figura 12.17.

Rezolvarea grafică a ecuației (12.48) pentru $P=3\pi/2$.

Regrupându-se *intervalele* admise ca soluții ale ecuației (12.48) din Figura 12.17 în *termenii* cuantificării energiei (12.49), rezultă reprezentarea din Figura 12.18 ce prezintă în varianta extinsă (din stânga) discontinuități la valorile vectorilor de undă $k \equiv \delta = \pm n\pi/a$ și respectiv benzi energetice în varianta redusă la prima zonă Brillouin (din dreapta).

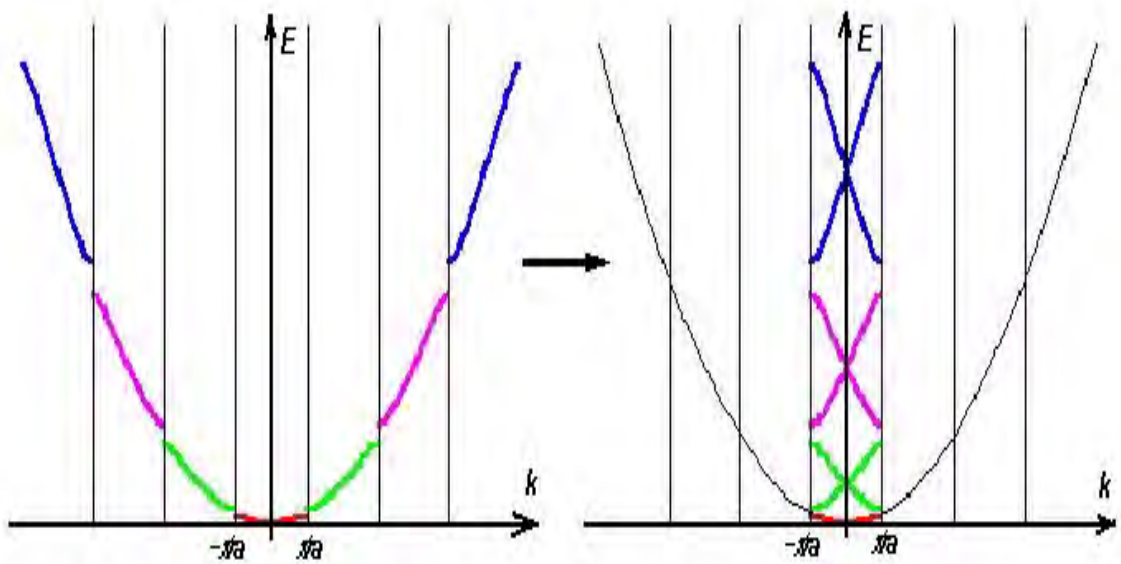


Figura 12.18.

Cuantificarea extinsă (stânga) și redusă la prima zonă Brillouin (dreapta) a energiei electronilor legați într-un cristal.

Prin urmare, rezultatul de bază al acestei secțiuni constă în faptul că aplicarea unui model de *potențial neperturbat* descrierii cuantice a *electronilor legați* într-un cristal *nu* modifică imaginea de benzi și gropi energetice deja introdusă de modelul electronilor quasi-liberi, din secțiunea precedentă (a se vedea și Figurile 12.10 și 12.11), ci doar o generalizează la mai multe benzi energetice.

Cazul pentru care grosimea regiunii II în Figura 12.15 nu este zero, implică cazul electronilor strâns-legați (*tight-binding model*) între câmpurile potențiale ale pozițiilor structurale (nucleele) consecutive în structura cristalină și va fi analizat în cele ce urmează.

12.2.4. Modelul Cuantic al Electronilor Strâns-Legați în Cristal



Din nou de la capăt: „un cristal este compus din atomi sau ansambluri de atomi ordonați în spațiu” - pentru că atomii și orbitalii atomici sunt fundamentul cuantic al compușilor materiei supra-atomice.

Așadar, orbitalii atomici trebuie considerați ca *bază* cuantică și pentru descrierea electronilor în cristale.

Postulatul [P3] al mecanicii cuantice permite această imagine, exploatată la nivelul orbitalilor moleculari prin construcția LCAO.

Totuși, orbitalii cristalini $\Psi_k(r)$ trebuie să fie construiți din cei atomici, $\phi(r-R_{mnp})$, localizați la distanța R_{mnp} față de originea sistemului de referință al rețelei (directe), în așa fel încât să fie respectată și teorema Bloch, (12.41) & (12.42), pentru includerea periodicității laticii în eigen-funcția cristalină.

În aceste condiții, orbitalii cristalini se pot scrie ca o dezvoltare LCAO completată de factorii de fază Bloch [63],

$$\Psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mnp} \exp(ikR_{mnp}) \phi(r - R_{mnp}) \quad , \quad (12.50)$$

ținându-se cont de relațiile (12.14) și (12.17), și excluzând *constantă* de rețea a , din factorul de normalizare.

Se poate imediat verifica cum eigen-funcțiile de tip (12.50) satisfac teorema Bloch sub forma generală:

$$\begin{aligned} \Psi_k(r+t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mnp} \exp(ikR_{mnp}) \phi(r+t - R_{mnp}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(ikt) \sum_{mnp} \exp(ik(R_{mnp} - t)) \phi(r - (R_{mnp} - t)) \end{aligned}$$

$$= \exp(ikt)\Psi_k(r) \quad (12.51)$$

pe baza faptului că vectorul periodic t translatează vectorul de poziție R_{mnp} al rețelei în vectorul de poziție $t + R_{mnp}$, de asemenea vector al rețelei.

Așadar funcțiile (12.50) sunt într-adevar eigen-funcții ale sistemului periodic cristalin, satisfăcând prin urmare ecuația Schrödinger asociată (postulatul [P1] al mecanicii cuantice) sub forma cazului unidirecțional pe direcția x :

$$\hat{H} \cdot \sum_m \exp(ikR_m)\phi(x - R_m) = E_k \sum_m \exp(ikR_m)\phi(x - R_m) . \quad (12.52)$$

Multiplicându-se la stânga ecuația (12.52) cu orbitalii atomici conjugați $\phi^*(x - R_{m'})$ și integrându-se ulterior se obține setul linear de ecuații:

$$\sum_m (H_{m'm} - E_k S_{m'm}) \exp(ikR_m) = 0 \quad , \quad (12.53)$$

unde s-au introdus notațiile:

$$H_{m'm} = \int \phi^*(x - R_{m'}) \hat{H} \phi(x - R_m) dx \quad , \quad (12.54)$$

$$S_{m'm} = \int \phi^*(x - R_{m'}) \phi(x - R_m) dx \quad . \quad (12.55)$$

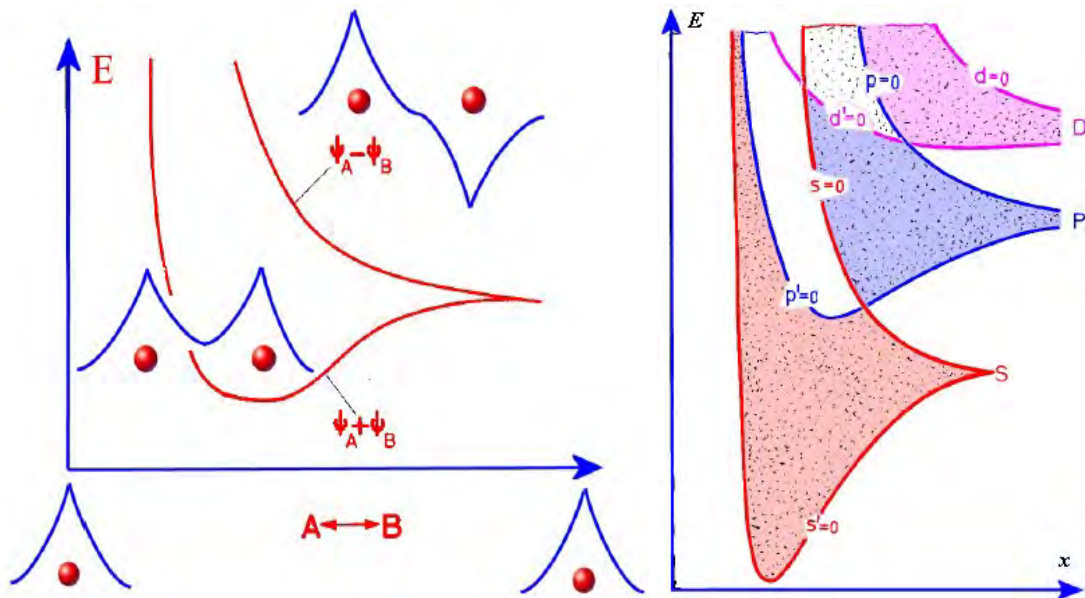


Figura 12.19.

Nivele energetice bi-atomice (stânga) și de benzi în cristale (dreapta).

Pentru a putea rezolva ecuația (12.53) pentru eigen-energiile E_k (eigen-funcțiile corespunzătoare sunt cele din (12.50)!) trebuie să se specifice forma aproximativă (cea analitic generală fiind inaccesibilă) a termenilor *de interacție* (12.54) și *de acoperire* (12.55) a orbitalilor atomici în structura cristalină.

Acest deziderat se poate atinge dacă se reamintește, în Figura 12.19 stânga, de construcția stărilor de legătură (simetrice, joase) și cele de anti-legătură (anti-simetrice, cele mai înalte) din combinarea orbitalilor atomici pentru doi atomi învecinați, și variația energilor respective în funcție de distanța dintre nucleele atomilor.

Generalizarea acestei imagini, în Figura 12.19-dreapta, la un șir întreg de atomi dispuși periodic sub influența nucleelor învecinate relevă formarea benzilor energetice, cu nivele energetice foarte apropiate, din ridicarea degenerării tuturor stărilor situate *între* cele de legătură și cele de anti-legătură, pentru combinația fiecărui tip de orbitali atomici de bază (s, p, d, \dots) dându-se naștere la termenii corespunzători de bandă (S, P, D), însă fără a se suprapune energetic (orbitalii atomici s cu cei p , etc...) din calitatea lor ortogonală.

Astfel, rezultă modelul de *benzi energetice* (căci pentru *eigen-energiile* din (12.53) se caută o aproximație justă), în acord cu predicțiile similare de benzi ale modelelor electronilor quasi-liberi și legați din secțiunile precedente, *doar* pe baza interacției și combinării orbitalilor atomici ai fiecărei *perechi de atomi învecinați* într-un cristal.

Așadar, energetic, cristalul poate fi caracterizat cuantic în aproximația electronilor (și respectiv a orbitalilor) cristalini în modelul interacției orbitalilor atomici de primul ordin (cei mai învecinați, vecinii de primul ordin), imagine ce poartă denumirea de *modelul electronilor strâns legați în cristal* (*tight-binding model*, în Engleză).

În limbajul termenilor de interacție (12.54) și de acoperire (12.55) acest model prescrie valorile (simbolice):

$$\begin{aligned} H_{m'm} &= \begin{cases} \alpha, & m' = m \\ \beta, & m' = m \pm 1 \\ 0, & \text{in rest} \end{cases}, \\ S_{m'm} &= \begin{cases} 1, & m' = m \\ 0, & \text{in rest} \end{cases}, \end{aligned} \quad (12.56)$$

aproximație ce se recunoaște a fi de tip Hückel.

Nu e mai puțin adevărat că prin aplicarea aproximațiilor (12.56) la ecuația (12.53) se obține mai întâi:

$$\beta \exp(ikR_{m-1}) + (\alpha - E_k) \exp(ikR_m) + \beta \exp(ikR_{m+1}) = 0 \quad (12.57)$$

și care apoi, prin realizarea $R_{m-1}=(m-1)a$ & $R_m=ma$ & $R_{m+1}=(m+1)a$, simplificarea factorului comun $\exp(ikma)$ și aplicarea descompunerii Euler (11.7) pentru termenii rămași, rezultă eigen-energiile stărilor electronice în cristal:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(ka) , \quad (12.58)$$

cu o formă identică cu cele din (11.2), abstrase din generalizarea legăturilor π ale polienelor la șirul reticular infinit dintr-un cristal.

În cazul de față s-a obținut însă *direct* relația (12.58), fără a se face apel la stadiul intermediar molecular, și deși într-o aproximație similară cu cea Hückel moleculară, rezultatul (12.58) nu este legat de un tip anumit de orbitali atomici (cum a fost cazul legăturii π conjugate ca bază a generalizării: lanț de poliene → șir cristalin). În plus în abordarea prezentă apare intrinsecă legătura între teorema Bloch, forma eigen-funcțiilor cristaline (12.50) și eigen-energiile (12.57), conexiune ne-evidentă în abordarea inductivă din capitolul precedent.

Mai mult, dependența (12.58) se poate rescrie în cazul 3D:

$$E_k = \alpha + \beta \sum_{mnp} \exp(ikR_{mnp}) \quad (12.59)$$

și care în proiecția 2D dă informații asupra dependenței $E-k$ la nivelul primei zone Brillouin.

Pentru a se investiga forma și eventualele diferențe față de tratamentul electronilor quasi-liberi și liberi în cristal, se va considera o latice cubică, ce va conține în proiecție vectorii de rețea: $R_{mm} = \{(a,0); (-a,0); (0,a); (0,-a)\}$ pentru care eigen-energiile (12.59) vor fi în relație cu vectorii de undă (k_x, k_y) asociați prin legătura:

$$E_k = \alpha + 2\beta [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \quad (12.60)$$

Interesează comportamentul dependenței $E-k$ de la centrul (Γ : $k=0$) spre marginea primei Zone Brillouin (X : $k=\pi/a$).

În jurul centrului zonei se folosește în (12.60) dezvoltarea cosinusului, $\cos \theta \approx 1 - \theta^2 / 2$, ceea ce rezultă în dependența:

$$E_{\Gamma} = \alpha + 4\beta - \beta [(k_x^2 + k_y^2) a^2] \quad (12.61)$$

adică o dependență parabolică (circulară în proiecție) de tipul electronilor quasi-liberi, Figura 12.13 (stânga sau dreapta în centrul primei zone Brillouin).

Pentru comportamentul $E-k$ în jurul marginii primei zone Brillouin se vor scrie, pentru vectorii de undă respectivi, dezvoltările:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{\pi}{a} - \delta_x, \\ k_y &= \frac{\pi}{a} - \delta_y, \end{aligned} \quad (12.62)$$

care, alături de dezvoltarea trigonometrică, $\cos(a-b) = \cos(a)\cos(b) + \sin(a)\sin(b)$, generează din (12.60) dependența:

$$E_x = \alpha - 4\beta + \beta[(\delta_x^2 + \delta_y^2)a^2] \quad (12.63)$$

adică din nou o dependență parabolică (circulară în proiecție).

În mijlocul benzilor, din condiția $E_k = \alpha$ în (12.60), rezultă ecuația și soluția trigonometrică atașată:

$$\cos(k_x a) + \cos(k_y a) = 0 \Rightarrow k_x a = \pi - k_y a \quad (12.64)$$

corespunzătoare liniilor drepte.

Cumulându-se rezultatele (12.61), (12.63) și (12.64) într-o singură reprezentare, rezultă Figura 12.20, la nivelul primei zone Brillouin.

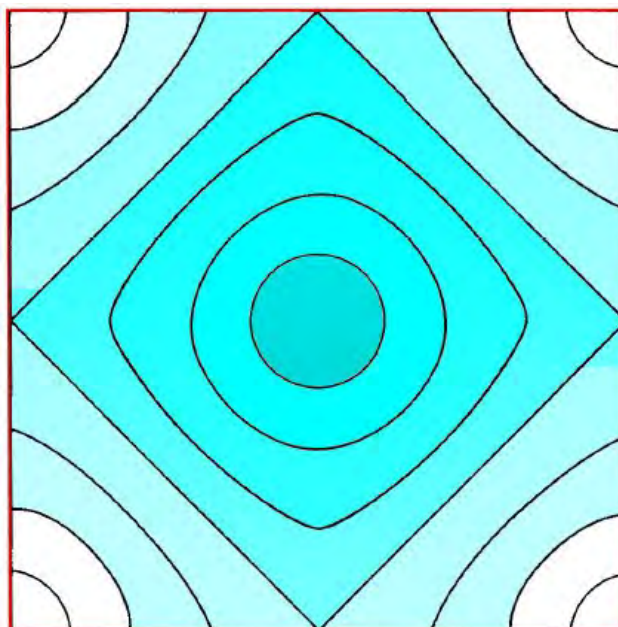


Figura 12.20.

Construcția și ocuparea energetică a primei zone Brillouin în modelul electronilor strâns-legați.

Ceea ce este însă important din analiza prezentată, deși nu a fost demonstrat aici pentru rețeaua cristalină cea mai generală-cea triclinică, este că

se poate însă concluziona, pe baza rezultatelor diverselor nivele de aproximație considerate, cum eigen-energiile electronilor în cristal posedă o dependență parabolică de vectorii de undă asociați, atât în centrul zonei Brillouin (la nivelul ultim al Bandei de Valență, BV) cât și la marginea zonei Brillouin (la primul nivel al Bandei de Conducție, BC) conform relațiilor (12.61) și (12.63), respectiv.

Modelul electronilor strânși legați, prezice așadar aspecte calitative similare cu modelul electronilor quasi-legați, dar printr-o analiză ce include interacțiile orbitalilor atomici învecinați din cristal.

Kant, în acest caz, nu are dreptate.

Capitolul de față a regăsit *toate* rezultatele din capitolul anterior pentru starea cristalină caracterizată cuantic, însă la un nivel de compresie mult mai coerent și unitar, și fără să „demoleze” starea moleculară, ci doar scurtcircuitând-o.

Reconfirmarea rezultatelor din extensia moleculară prin abordarea prezentă nu reformează modelarea moleculară, ci îi confirmă în plus validitatea, însă subliniază și diferențele între orbitalii moleculari și cei cristalini.

O re-apropiere între cele două „lumi”, cristalină și moleculară, dintr-un punct de vedere chiar surprinzător, va fi redată prin subcapitolul următor, la finele acestuia. Impactul acestei fuziuni, pentru viață și viitor, este însă – credem – de prim rang.

13. Solidul Cuantic

„Dacă cineva ar dispune de un computer uriaș ar putea probabil rezolva problema Schrödinger pentru fiecare metal și obține astfel mărimi fizice interesante...care mai mult ca sigur vor fi în acord cu măsurile experimentale, dar *nimic vast și nou* nu s-ar obține dintr-o astfel de procedură. În schimb, e de preferat o *imagine vivace* a comportamentului funcțiilor de undă ca bază a descrieri esenței factorilor...și pentru înțelegerea originii în variația proprietăților de la un metal la altul”. Așa se exprima Wigner și Seitz în 1955 în fața provocărilor cuantice ale stării solide a materiei și a combinațiilor și transformărilor sale. Fără pretenția de a fi mai aproape, chiar după jumătate de secol, de soluția cuantică completă a materiei și proprietăților sale, *vivacitatea* funcțiilor de undă și-a făcut însă o stradă lungă în acest interval de timp și încă deschide *noi și vaste* perspective! Secțiunile de față se vor drept ghid pe această cale.

13.1. Distribuția Fermi



Capitolul precedent a demonstrat *in extenso* cum descrierea cuantică a electronilor în cristale presupune o discretizare a eigen-energiilor orbitalilor cristalini în benzi energetice.

Prin urmare, electronii *au la dispoziție* un spectru energetic discontinuu, de benzi, în cristale; dar *cum sunt distribuiți* între aceste benzi?

O idee a fost deja anterior introdusă, referitor la necesitatea existenței unui nivel maxim de ocupare, *nivelul Fermi*.

Poziția acestui nivel în întregul spectru energetic de benzi în cristale este esențial, întrucât stabilește limita maximă a posibilităților de ocupare electronică.

Dar până la limita maximă a nivelului Fermi cum se distribuie electronii, și cu ce probabilitate se ocupă benzile energetice succesive?

și chiar mai mult: ce se întâmplă peste nivelul Fermi?

Se va începe însă analiza printr-o altă interogare: există o legătură între distribuția electronilor în spectrul energetic dintr-un corp solid și nivelul Fermi?

Da, și este referită de asemenea precum *distribuția Fermi* $f(E)$!

Fiind vorba de o distribuție, se pornește de la statistică [64].

Statistica matematică, prescrie ca un număr total de electroni N_e pot ocupa un număr total de Z_E stări permise (dintr-un spectru) cu o probabilitate:

$$\Omega = \frac{Z_E!}{N_e!(Z_E - N_e)!} \quad (13.1)$$

Statistica fizică prescrie mai departe că o astfel de ocupare, cu probabilitatea (13.1), va produce o *variație de entropie* ΔS proporțională cu $\ln\Omega$ prin intermediul constantei k_B a lui Boltzmann astfel:

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\frac{Z_E!}{N_e!(Z_E - N_e)!} \right). \quad (13.2)$$

Variația de entropie (13.2) se va combina ulterior cu variația eigen-energiilor ΔE pentru cei N_e electroni producând *variația energiei libere* ΔF necesare pentru realizarea unei astfel de ocupări la temperatura termodinamică T :

$$\begin{aligned} \Delta F &= N_e \Delta E - T \Delta S = N_e \Delta E - k_B T \ln \left(\frac{Z_E!}{N_e!(Z_E - N_e)!} \right) \\ &\cong N_e \Delta E - k_B T [Z_E \ln Z_E - N_e \ln N_e - (Z_E - N_e) \ln (Z_E - N_e)] \end{aligned} \quad (13.3)$$

ceea ce va implica o variație a potențialului chimic $\Delta\mu$ al sistemului electroni-ocupând-stări energetice disponibile de forma:

$$\Delta\mu = \frac{\partial \Delta F}{\partial N_e} = \Delta E + k_B T \ln \left(\frac{N_e}{Z_E - N_e} \right). \quad (13.4)$$

Dependența (13.4) permite scrierea *distribuției* N_e/Z_E a ocupării electroni/stări disponibile:

$$\frac{N_e}{Z_E} = \frac{1}{1 + \exp[(\Delta E - \Delta\mu)/(k_B T)]} \xrightarrow[\Delta\mu = E_F]{\Delta E = E} f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/(k_B T)]} \quad (13.5)$$

ceea ce a generat *distribuția Fermi* pentru când s-au identificat variațiile energetice cu nivelele energetice însele, eigen-nivelul curent ocupat E și respectiv eigen-nivelul maxim disponibil E_F .

Se observă imediat din (13.5) cum pentru $E = E_F$ distribuția devine $f(E) = 1$ adică corespunde într-adevăr la ocuparea maximă când toate cele Z_E stări disponibile sunt acoperite de cei N_e electroni ($N_e = Z_E$).

Care este influența de temperatură în (13.5) în jurul nivelului Fermi?

Pentru un cristal cubic tipic rezultă energia Fermi $E_F \approx 9 \times 10^{-19} \text{J} = 6 \text{eV}$, ceea ce în limbajul temperaturii, $E_F = k_B T_F$, înseamnă o *temperatură Fermi* T_F de cca. 70000K (ordine de cca 10^5K)!!!

Aceasta înseamnă că la temperaturi obișnuite abia dacă se înregistrează o ușoară variație în distribuția (13.5) în jurul energiei Fermi, astfel încât să se

transforme dintr-o funcție pas (discontinuuă) într-o funcție continuă cu valori între 0 și 1, Figura 13.1.

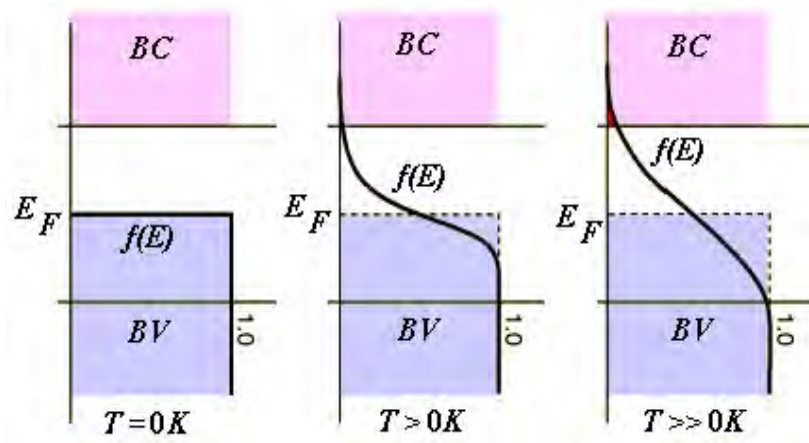


Figura 13.1.

Schematizarea funcției și nivelului Fermi, $f(E)$ și E_F , respectiv, pentru benzile energetice (BV: banda de valență și BC: banda de conducție) a ocupării electronice dintr-un corp solid.

Totuși, forma continuă a distribuției Fermi (13.5) permite formularea unor aplicații importante, chiar pe baza modelului electronilor liberi într-un corp solid.

De exemplu, pentru un *lucru* (energie) de extracție ϕ_0 a electronilor dintr-un material suficient de mic, electronii din solid pot fi ionizați printr-o încălzire a solidului astfel încât distribuția Fermi să devină continuă (precum în mijlocul și dreapta Figurii 13.1) permițând prin distribuția „cozii” Fermi nivele energetice la nivelul și chiar la limita peste lucrul de extracție ϕ_0 , realizându-se fenomenul de *termoemisie*, Figura 13.2-stânga.

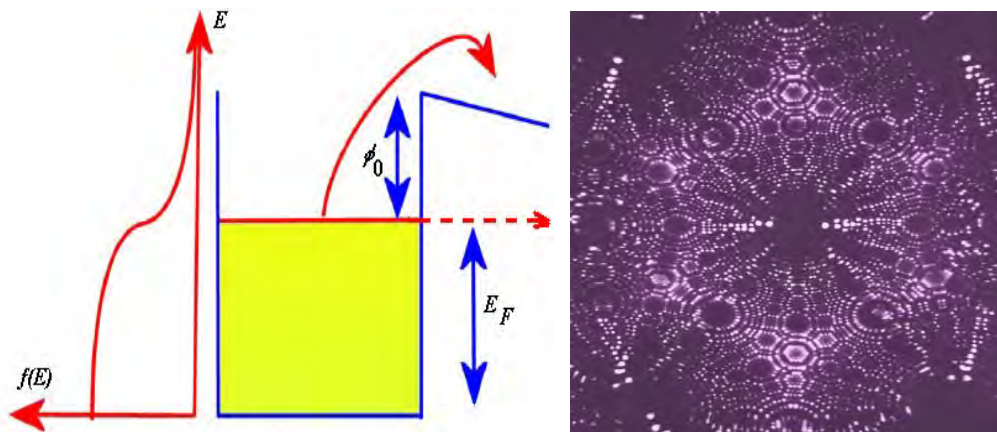


Figura 13.2.

Ilustrarea emisiei termo-ionice (stânga) și de câmp (stânga & dreapta).

De asemenea, prin aplicarea câmpurilor (electrice, magnetice) intense asupra unui solid se modifică diferența de potențial solid-mediul în așa fel încât, se provoacă tunelări ale electronilor chiar la nivelul Fermi, reprezentarea punctată din stânga Figura 13.1, realizându-se așa numita *emisie de câmp*.

Pentru un metal șlefuit aplicarea unor astfel de câmpuri produc o imagine a localizării atomilor în metal, datorită variației câmpurilor între atomi, Figura 13.1-dreapta, procedeul fiind la baza metodelor de microscopie atomică prin scanare.

În ceea ce privește acțiunea electro-magnetică asupra solidelor, un foton cu o energie mai mare decât lucrul de extracție produce o ejectare a unui electron din nivelele ocupate ce-i preia energia, realizându-se *foto-emisia*, Figura 13.3-stânga.

Dacă fotonul incident este însă purtător de o energie suficient de mare astfel încât să fie absorbit de un electron din miezul stărilor electronice (dedesubtul stărilor de valență!) atunci acesta va fi excitat pe un nivel superior, în locul său „cazând” un alt electron, din banda de valență, emițând fotoni corespunzători radiației X, Figura 13.3-dreapta, fenomen ce stă la baza *emisiei în raze X* și a *spectroscopiei Auger*.

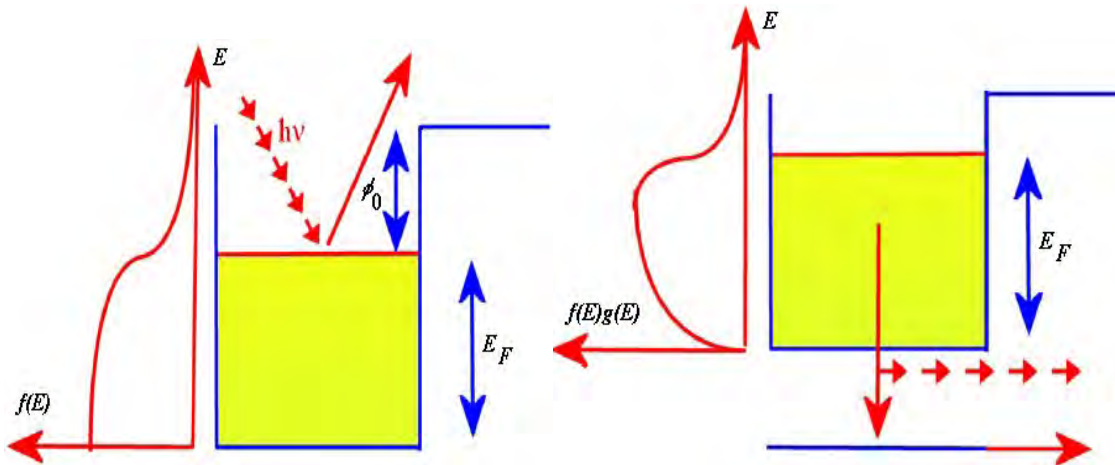


Figura 13.3.

Ilustrarea foto-emisiei (stânga) și a emisiei în raze X (dreapta).

Mai mult, două solide puse în contact electronic (joncțiune) tind să-și egalizeze nivelurile de ocupare energetică, altfel spus, își egalizează nivelele Fermi într-unul singur, ceea ce este acompaniat de un flux, migrare, electronică dinspre regiunea cu nivelul Fermi superior (devenind zona „ionizată” pozitiv) către regiunea de nivel Fermi inferior (devenind zona „ionizată negativ”), realizându-se așa numitul *contact potențial*, Figura 13.4.

Migrația electronilor între două solide în contact, ridică însă întrebarea: au electronii din orbitalele cristaline o mișcare în corpul solid din care fac parte, în absența vreunui contact de potențial?

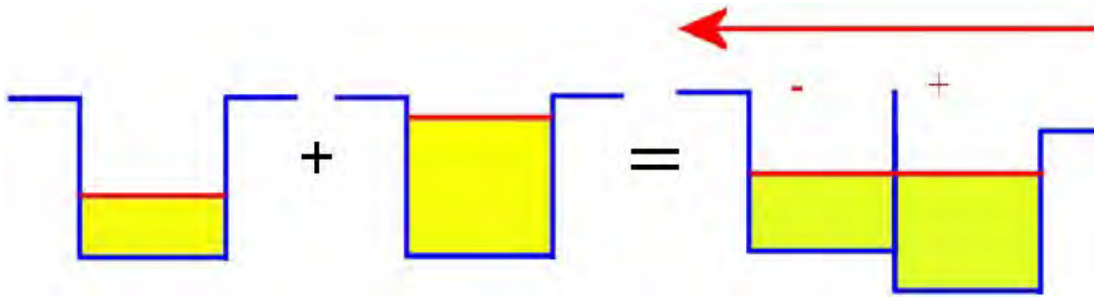


Figura 13.4.

Ilustrarea contactului de potențial între două corpuri solide.

Răspunsul e pozitiv și generează o analiză pe cât de interesantă pe atât de esențială pentru completarea caracterizării cuantice a electronilor în cristale.

Dacă electronii ar avea o mișcare proprie în banda de valență-BV, ar trebui să fie caracterizați și de o viteză.

Dar electronii sunt de natură cuantică în măsura în care ocupă orbitalii cristalini Bloch-Schrödinger (12.50).

Dar chiar și astfel reprezentați, prin pachetul de unde asociat unui electron se poate caracteriza de către viteza sa de grup, corelat cu energia cuantică asociată:

$$v_k := \frac{d\omega_k}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk} \quad (13.6)$$

Dacă electronul din BV are viteza (13.6), are și o accelerație și prin urmare și o forță (F^*) și o masă m^* corespunzătoare.

Ținându-se prezent faptul că forța la rândul său se poate exprima ca „impulsul/timp” și ca impulsul cuantic este asociat cu vectorul de undă al electronului conform relației (12.8), se poate scrie următorul șir de egalități:

$$\frac{(F^*)}{m^*} = \frac{dv_k}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E_k}{dkdt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \left(\hbar \frac{dk}{dt} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} (F^*) \quad (13.7)$$

de unde rezultă așa numita *masă efectivă* m^* a electronilor în solide:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E_k}{dk^2} \quad (13.8)$$

Rezultatul (13.8) spune, oarecum surprinzător având în vedere că masa electronilor este o constantă universală, cum masa electronilor în cristal depinde de vectorul de undă k , iar din (13.6) se recomandă chiar viteze negative (!) pentru cazurile când dependența $E-k$ prezintă o pantă negativă.

Cum se pot interpreta aceste rezultate?

Pentru claritate, aceste rezultate se vor aplica efectiv pe modelul electronilor strânși legați, în varianta uni-dimensională pentru care eigen-energiile E_k sunt date de relația (12.58), cu expresiile imediate:

$$v_k = -\frac{2a\beta}{\hbar} \sin(ka) \quad \& \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2\beta \cos(ka)} \quad . \quad (13.9)$$

Din (13.9) se reconfirmă faptul că viteza, depinzând de funcția „sinus”, funcție impară, variază de la valori pozitive la cele negative pe măsură ce se trece dintr-o parte într-alta a primei zone Brillouin, pentru orice bandă de energie, stânga Figurii 13.5, și de asemenea cum masa efectivă devine negativă la marginea primei zone Brillouin ($k = \pm \pi/a$), dreapta Figurii 13.5.

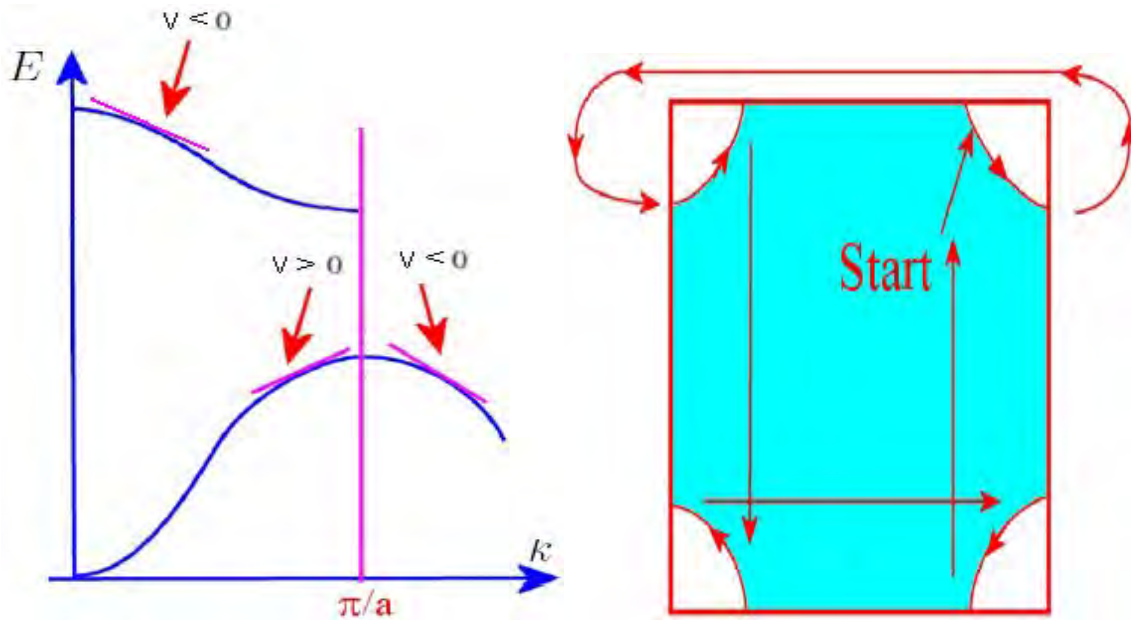


Figura 13.5.

Semnul vitezelor (în stânga) și mișcarea electronilor (în dreapta) în benzile energetice reduse la prima zonă Brillouin.

Ce sens fizic au aceste valori negative?

Dacă valorile negative ar fi asociate la „reflexia” vitezei și respectiv la „absența” masei, atunci totul ar avea sens: mișcarea electronilor cu viteză negativă înseamnă reflexia lor (denumită *împrăștiere Bragg*) și corespunde mișcării electronilor în interiorul primei zone Brillouin, Figura 13.6-stânga, în timp ce masa negativă la marginea zonei Brillouin se asociază cu o absență a electronilor și „crearea” unor particule cu masa identică dar negativă, așa numitele *goluri*, ce preiau mișcarea stărilor neocupate de electroni din prima zonă Brillouin, Figura 13.6-dreapta.

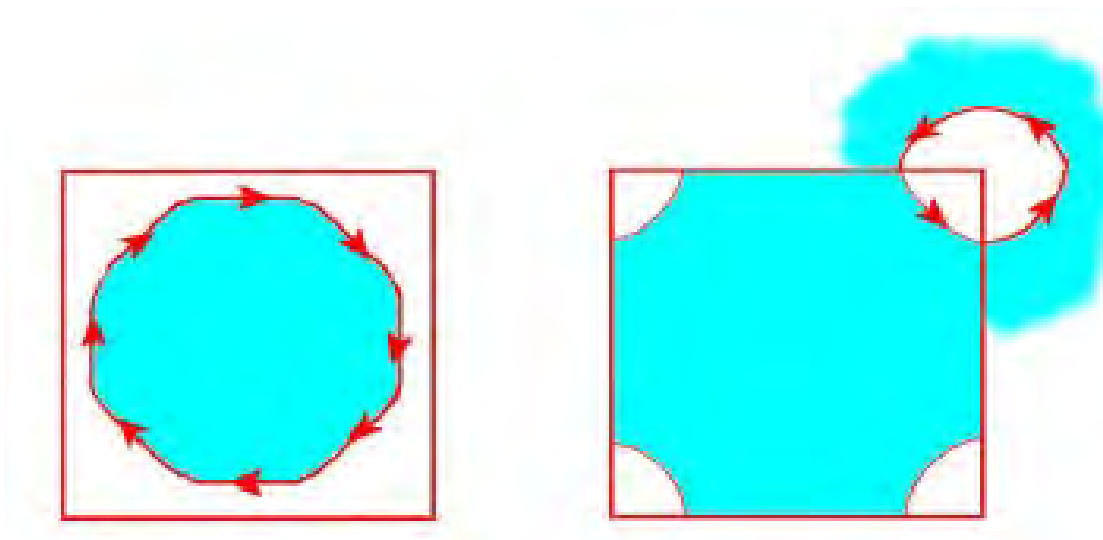


Figura 13.6.

Mișcarea electronilor (în stânga) și respectiv a golurilor (în dreapta) la nivelul primei zone Brillouin.

Este prin urmare natural să fie considerate cele două tipuri de mișcări în solide, cel de tipul electronic și cel de tipul golurilor, golurile fiind asociate cu *absența electronilor*, însă din stările pe care aceștia ar fi „în drept” să le ocupe în conformitate cu distribuția și nivelul Fermi!

Cum distribuția Fermi (13.5) indică probabilitatea cu care un electron ocupă starea de eigen-energie E , probabilitatea ca această stare să *nu* fie ocupată de un electron, altfel spus să fie ocupată de un gol, va fi:

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/(k_B T)]} = \frac{1}{1 + \exp[(E_F - E)/(k_B T)]}, \quad (13.10)$$

ceea ce induce faptul că energia golurilor E_h (h de la „holes” = goluri, în l. Engleză) corespunde la minus energia electronilor E_e :

$$E_h(k_h) = -E_e(k_e), \quad (13.11)$$

și, pentru care, și vectorii de undă asociați satisfac aceeași relație,

$$k_h = 0 - k_e = -k_e, \quad (13.12)$$

în baza faptului că vectorul de undă total dintr-o bandă este zero (în condițiile absenței oricărui câmp extern aplicat), Figura 13.6.

Din relația de inversie energetică (13.11) rezultă curburi (13.8) opuse pentru electroni și goluri, adică mase efective opuse:

$$m_h = -m_e \quad , \quad (13.13)$$

însă cu aceeași variație respectiv la vectorii de undă (13.12) asociați, altfel spus cu aceeași pantă, adică cu aceeași viteză de grup (13.6):

$$v_h = v_e \quad . \quad (13.14)$$

Golurile apar așadar, din stările electronice eliberate de electronii ce trec din banda de valență BV în banda de conducție BC dintr-un solid, Figura 13.1.

O analiză a electronilor din BC prescrie *numărul* acestora ca fiind evaluat din *densitatea de stări* electronice $g_C(E)$, analogul lui (12.21), *multiplăcată cu probabilitatea* ca o astfel de stare să fie ocupată (distribuția Fermi) și integrată după spectrul energetic începând *de la* prima energie a benzii de conducție E_C ,

$$N_e^C(T) = \int_{E_C}^{\infty} g_C(E) f(E) dE = \int_{E_C}^{\infty} \frac{g_C(E)}{1 + \exp[(E - E_F)/(k_B T)]} dE \quad (13.15)$$

și în mod similar pentru golurile rămase în BV ca ocupând stările energetice *până la* prima energie a benzii de valență E_V cu densitatea de stări $g_V(E)$ și cu probabilitatea de ocupare a ficărei astfel de stări dată de distribuția de goluri (13.10):

$$N_h^V(T) = \int_{-\infty}^{E_V} g_V(E) [1 - f(E)] dE = \int_{-\infty}^{E_V} \frac{g_V(E)}{1 + \exp[(E_F - E)/(k_B T)]} dE \quad (13.16)$$

Aceste integrale se pot mai departe particulariza pentru cazul în care probabilitățile de ocupare pentru electroni în BC și goluri în BV sunt apropiate de 1, exponențiale ignorandu-se, rezultând așa numitul *caz degenerat corespunzător metalelor*, sau pentru cealaltă situație extremă pentru care prevalează contribuțiile exponențiale pentru cazul probabilităților aproape de 0, așa numitul *caz nedegenerat, al semiconductorilor*.

În ultimul caz, relațiile (13.15) și (13.16) se rescriu astfel:

$$\begin{aligned} N_e^C(T) &\cong \int_{E_C}^{\infty} g_C(E) \exp[(E_F - E)/(k_B T)] dE \\ &= \exp[(E_F - E_C)/(k_B T)] \left(\int_{E_C}^{\infty} g_C(E) \exp[-(E - E_C)/(k_B T)] dE \right) \\ &\equiv \exp[(E_F - E_C)/(k_B T)] (N_C(T)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_h^V(T) &\cong \int_{-\infty}^{E_V} g_V(E) \exp[(E - E_F)/(k_B T)] dE \\
 &= \exp[(E_V - E_F)/(k_B T)] \left(\int_{-\infty}^{E_V} g_V(E) \exp[-(E_V - E)/(k_B T)] dE \right) \\
 &\cong \exp[(E_V - E_F)/(k_B T)] (N_V(T)) ,
 \end{aligned} \tag{13.17}$$

ceea ce permite eliminarea energiei Fermi prin multiplicare, și introducerea lărgimii $E_g = E_C - E_V$ a gropii BV-BC, rezultând *legea acțiunii maselor*:

$$\begin{aligned}
 N_e^C(T) N_h^V(T) &= \exp[-(E_C - E_V)/(k_B T)] N_C(T) N_V(T) \\
 &\cong \exp[-E_g/(k_B T)] N_C(T) N_V(T)
 \end{aligned} \tag{13.18}$$

ce leagă informațiile referitoare la distribuțiile electronilor și a golurilor într-un semiconductor.

Deși rezultatul (13.18), bazat pe distribuția Fermi, nu implică energia nivelului Fermi, cunoașterea acestuia este esențială pentru stabilirea modului prin care un semiconductor se comportă precum un metal, adică facilitând conducția electrică prin electronii din banda de conducție.

Stabilirea nivelului Fermi pentru două moduri diferite de a ocupa BC cu electroni, și de a produce astfel goluri în BV, cu consecința apariției curentului electric la aplicarea unei diferențe de potențial între capetele solidului, este misiunea secțiunii următoare.

13.2. Semiconductori și Joncțiuni



Corpurile solide se pot manifesta deopotrivă ca

izolatori, conductori (metale) dar și ca semi-conductori, clasificare ce se poate explicita la nivelul cuantic prin lărgimea E_g gropii energetice ce separă banda de valență BV de cea de conducție BC, Figura 13.7.

Cazul intermediar, cel al semiconductorilor, este cel mai interesant întrucât permite manipularea materialelor din această categorie fie ca izolatori, fie precum conductori, după nevoile practice.

Prin urmare, analiza cuantica a comportamentului semiconductorilor, și în special când devin conductori prezintă un deosebit interes.

Această analiză pornește de la legea maselor (13.18) stabilită anterior cu scopul de a stabili nivelul Fermi ce separă stările maxim ocupate de cele libere.

Mai departe, stabilirea nivelului Fermi depinde de modul prin care se „tratează” semiconductorul în dorința de a-l transforma într-un conductor, cu

alte cuvinte de modul prin care se excită electronii din BV în BC, depășind bariera energiei E_g .

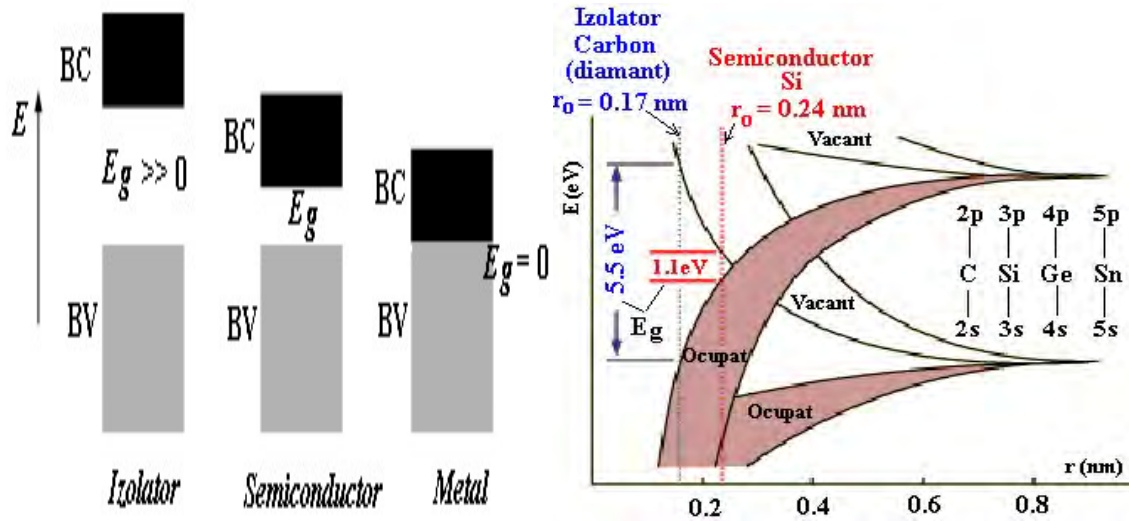


Figura 13.7.

Clasificarea corpurilor solide în funcție de lărgimea E_g între banda de conducție BC și cea de valeță BV, la nivelul cuantic (stânga), și exemplificarea la Si și C-diamant (dreapta).

Prima modalitate în acest sens se încadrează în așa numitul *regim intrinsec*, semiconductorii respectivi fiind catalogați de asemenea precum *semiconductori intrinseci*, și se bazează pur și simplu pe excitările termice, pe seama temperaturii T ce face dependența în toate distribuțiile electronice în solid, prin distribuția Fermi (13.5).

Se presupune că în regimul intrinsec (aproape) toți electronii din BC au fost excitați din BV, adică nu provin de la impurități sau defecte în solid, lăsând în urmă prin urmare un număr sau concentrație ($n = N/v$) egală de goluri în BV:

$$N_e^C(T) = N_h^V(T) := N_i(T) . \quad (13.19)$$

Ecuția (13.19) împreună cu relațiile (13.17) și legea maselor (13.18) va forma sistemul din care va rezulta energia Fermi a semiconductorilor intrinseci.

Pentru evaluarea numărului de electroni/goluri din BC/BV conform (13.17) este necesară evaluarea densităților de stări asociate, $g_C(E)$ și $g_V(E)$, respectiv. În acest demers se va face apel, mai întâi, la definiția generală pentru densitățile de stări (12.21) cu (12.19) sub forma:

$$g(E) = 2g(k) \frac{dk}{dE} = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 \frac{m^*}{\hbar^2 k} = \frac{v}{\pi^2} \frac{m^* k}{\hbar^2} , \quad (13.20)$$

unde s-a ținut seama de dependența energiei totale de masa efectivă, $E = (\hbar k)^2 / (2m^*)$.

În continuare, pentru particularizarea la goluri și electroni, se ține cont de dependența parabolică de tipul (12.61) pentru BV (în centrul primei zone Brillouin) rescrisă în funcție de ultimul său nivel E_V :

$$E(k_h) = E_V - \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h^*} \Rightarrow k_h = \sqrt{\frac{2m_h^*}{\hbar^2} (E_V - E)} \quad (13.21)$$

și respectiv de tipul (12.63) pentru BC (la marginea primei zone Brillouin) rescrisă în funcție de primul său nivel E_C :

$$E(k_e) = E_C + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e^*} \Rightarrow k_e = \sqrt{\frac{2m_e^*}{\hbar^2} (E - E_C)} \quad (13.22)$$

Cu densitatea (13.20) particularizată, de exemplu pentru electroni cu ajutorul vectorului de undă electronic (13.21), se poate calcula integrala $N_C(T)$ din (13.17) procedându-se la substituția $q=(E-E_C)/(k_B T)$, cu rezultatul:

$$N_C(T) = \frac{v\sqrt{2}(k_B T m_e^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{q} \exp(-q) dq = \frac{1}{4} v \left(\frac{2k_B T m_e^*}{\pi \hbar^3} \right)^{3/2} \quad (13.23)$$

cand se înlocuiește valoarea integralei standard $\int_0^\infty \sqrt{q} \exp(-q) dq = \sqrt{\pi} / 2$.

Pentru goluri, etapele se desfășoară identic, reobținându-se rezultatul (13.23) dar cu masa efectivă a gurilor m_h^* în locul celei a electronilor.

De acum se poate porcede la evaluarea nivelului Fermi pentru semiconductorii intrinseci. Mai întâi, se combină (13.19) cu legea maselor (13.18) și cu relațiile de tipul (13.23), și se obține:

$$\begin{aligned} N_i(T) &= \exp[-E_g / (2k_B T)] \sqrt{N_C(T) N_V(T)} \\ &= \exp[-E_g / (2k_B T)] \frac{1}{4} v \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^3} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4}. \end{aligned} \quad (13.24)$$

În virtutea identității (13.19), se poate egaliza dependența (13.24) cu cea a electronilor (13.17) din BC – de exemplu, iar prin înlocuirea (13.23) se generează ecuația energiei Fermi:

$$\exp[-E_g / (2k_B T)] \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^3} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^3} \right)^{3/2} \exp[(E_F - E_C) / (k_B T)] \quad (13.25)$$

de unde rezultă soluția energiei nivelului Fermi pentru regimul semiconductorilor intrinseci:

$$E_F = E_C - \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (13.26)$$

Este imediat din rezultatul (13.26) cum pentru temperaturi în jurul celei de zero absolut ($T=0K$) nivelul Fermi este situat *exact* la jumătatea gropii energetice dintre BC și BV, Figura 13.8.

Nu e mai puțin adevărat că la modul general, relația (13.26) indică mutarea nivelului Fermi spre nivelul cu masă efectivă mai mică (pentru o mai mică densitate a stărilor la marginea benzii respective), pe măsura creșterii temperaturii.

Totuși, deoarece masele efective ale electronilor și golurilor au magnitudini similare rezultă în ne-deplasarea nivelului Fermi departe de centrul gropii BV-BC.

Consecința rezidă într-o eficacitate relativ scăzută pentru semiconductorii regimului intrinsec de a deveni conductori.

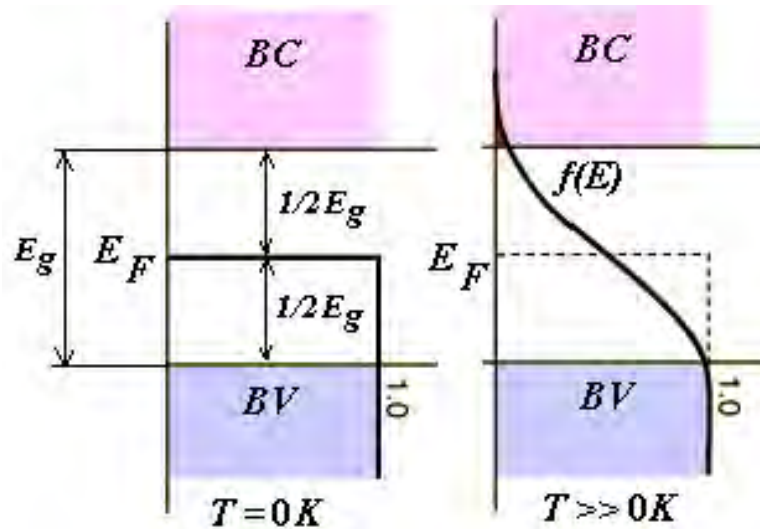


Figura 13.8.

Reprezentarea nivelului Fermi pentru regimul semiconductorilor intrinseci.

Pentru a spori această eficacitate se apelează la un alt procedeu, anume la acela al dopării semiconductorilor, astfel introducându-se *categoria semiconductorilor dopați*.

Avându-se în vedere ca elementele de bază ale semiconductorilor sunt metaloizii grupei IVA, Si & Ge din Figura 6.6, adică atomii structurilor solide corespunzătoare prezintă 4 electroni în stratul de valență, se pot crea sarcini electrice prin doparea semiconductorilor în două moduri:

1. prin *impurități pentavalente* cu atomi ai grupei VA, astfel creându-se automat electroni liberi, semiconductorii fiind de *tipul n* și
2. prin *impurități trivalente* cu atomi ai grupei IIIA, astfel creându-se automat goluri libere, semiconductorii fiind de *tipul p*, Figura 13.9.

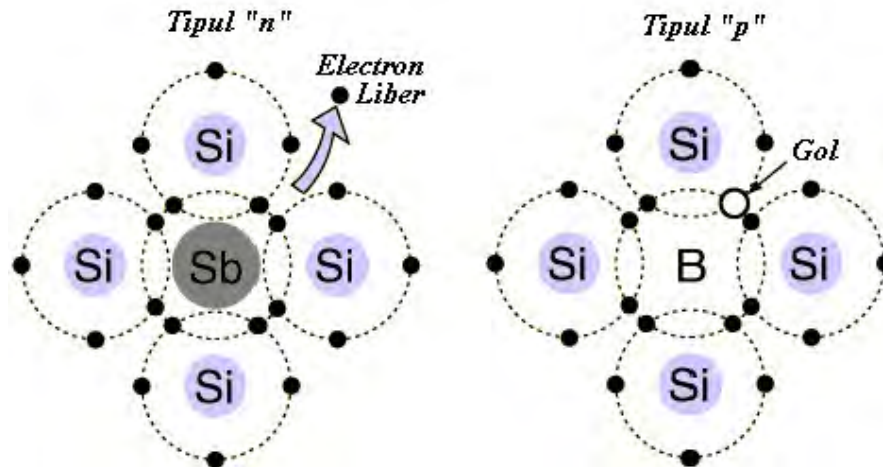


Figura 13.9.

Doparea semiconductorilor de tip "n" (stânga) și de tip "p" (dreapta).

Interesează și în acest caz stabilirea nivelului Fermi pentru astfel de semiconductori dopați. Pentru această se consideră de exemplu cazul combinării unui semiconductor de Si sau Ge cu impurități de tipul atomilor pentavalenți (P, As, Sb). Se crează astfel un semiconductor de tipul *n* prin coordinările interatomice, Figura 13.9-stânga.

În plus, se asumă:

- i) că electronul liber rezultat este foarte puțin atras de atomul de impuritate de la care provine;
- ii) că în prima aproximație electronul liber devine un electron din BC la energia cea mai joasă E_C ;
- iii) că electronul liber evoluează în potențialul cristalin având așadar masa efectivă m_e^* ;
- iv) că electronul „vede nucleul de proveniență prin cristal”, adică este ecranat față de nucleul atomului impuritate ce l-a eliberat prin constanta dielectrică ϵ_r .

În aceste condiții, mișcarea acestui electron poate fi caracterizată din adaptarea modelului cuantic al atomului de hidrogen din Tabelul 6.I pentru noile scalări:

$$\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon_r \text{ \& } m_0 \rightarrow \frac{m_e^*}{m_0} m_0 \quad (13.27)$$

ceea ce va rezulta în energia de legătură (numărul cuantic principal $n=1$) și respectiv prima rază Bohr modificată de forma:

$$E^* = -13.6 \frac{(m_e^*/m_e)}{\epsilon_r^2} [eV] \text{ \& } a_0^* = a_0 \frac{\epsilon_r}{(m_e^*/m_e)} . \quad (13.28)$$

Pentru Si se pot lua valorile $m_e^* = 0.2m_e$ și $\epsilon_r = 11.7$, astfel încât se obțin rezultatele:

$$E^* = -0.02[eV] \text{ \& } a_0^* = 3[nm] \quad (13.29)$$

adică corespunzând unei raze efective de ordinul a multe distanțe inter-atomice, în acord cu ipotezele inițiale, cea iii) în special, și unei corecții energetice foarte mici relativ la presupunerea inițială, cea ii),

$$E_{\text{electronilor donati}} = E_C + E^* = E_C - 0.02 [eV] \quad (13.30)$$

ceea ce situează ultimul nivel al electronilor la foarte puțin sub primul nivel al BC, Figura 13.10-stânga. În mod analog, pentru semiconductorii de tip p , cu impurități de tipul acceptorilor, rezultă ultimul nivel al golurilor ca fiind foarte puțin deasupra ultimului nivel al BV, Figura 13.10-dreapta. De la acest punct se pot re-aplica considerațiile regimului intrinsec, al excitărilor termice din Figura 13.8, dar considerându-se noile ultime nivele ale electronilor și golurilor, de unde rezultă cum nivelele Fermi asociate acestor semiconductori dopați vor fi din nou la jumătatea (pentru cazul $T=0K$) benzilor energetice rămase între aceste ultime nivele de electroni/goluri și cele ale BC/BV respectiv, Figura 13.10.

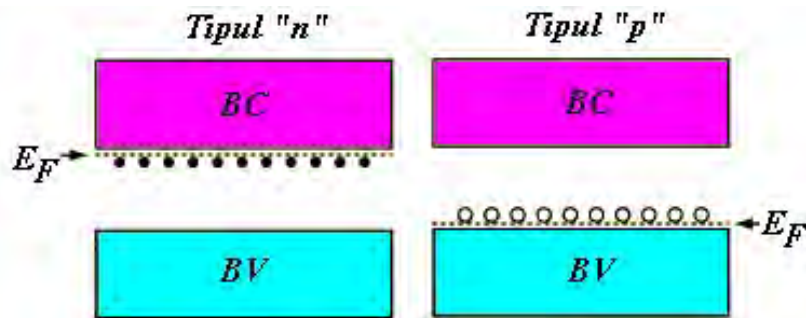


Figura 13.10.

Nivelul Fermi într-un semiconductor de tipul n (stânga) și respectiv de tipul p (dreapta).

Ceea ce rezultă este, desigur, o mai mare eficacitate în trecerea electronilor din semiconductorii de tip n în BC și combinarea cu golurile vecine BV din semiconductorii de tip p (creându-se în urmă goluri conductoare în BV), la temperaturi obisnuite, acești semiconductorii devenind conductori la aplicarea unei diferențe de potențial la capetele solidului.

Mai mult însă, din natura tipului de sarcină transportată, electroni în cazul n și goluri în cazul p , semiconductorii dopați se pot *cupla* în așa numitele *hetero-jonțiuni* dând naștere unui nou tip de material: *jonțiunea pn*, Figura 13.11, cu rol în transportul ordonat de sarcină (de curent electric) într-o singură direcție (dând naștere la așa numita *diodă*).

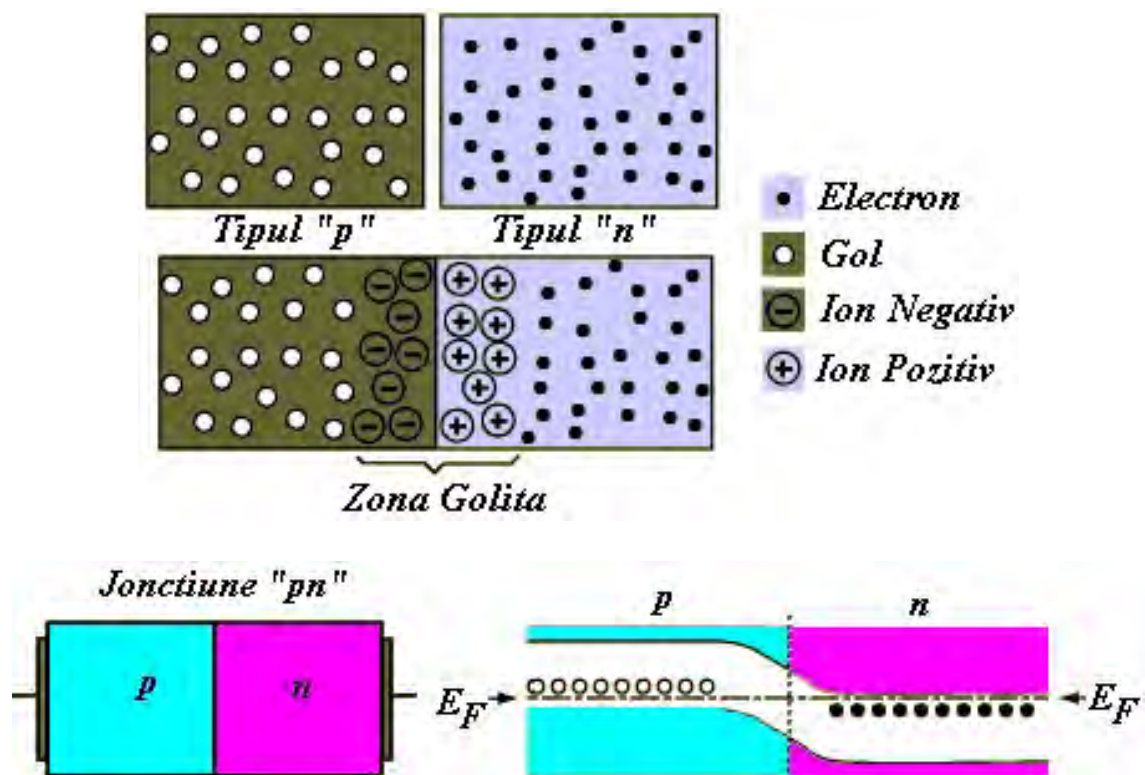


Figura 13.11.
Formarea unei jonțiuni “pn” la echilibru.

La formarea unei jonțiuni pn , în primul rând, se reajustează nivelele Fermi pentru fiecare tip de semiconductor în parte astfel încât să se ajungă, la echilibru, la un nivel comun, Figura 13.11 dreapta-jos precum este ilustrat și în Figura 13.4.

Astfel, *unii* electroni din regiunea n migrează în regiunea p ocupând golurile respective; la nivelul jonțiunii se formează așadar ioni pozitivi (în regiunea n de unde au migrat electronii) și respectiv ioni negativi (în regiunea p unde s-au ocupat goluri cu electronii proveniți din regiunea n); apare astfel o *regiune sau zonă de golire*, Figura 13.11-sus, ceea ce împiedică prin bariera

Coulombiană creată orice altă migrare ulterioară a electronilor liberi rămași din regiunea n către golurile rămase din regiunea p .

Bariera Coulombiană din zona de golire poate fi însă depășită la aplicarea în plus, din exterior, a unei diferențe de potențial (cu + pe regiunea p și – pe regiunea n), astfel încât diferența de nivele Fermi se dez-echilibrează din nou cu nivelul Fermi al regiunii n deasupra celui din regiunea p , re-echilibrul fiind realizat prin re-egalarea nivelelor Fermi prin migrarea electronilor/golurilor prin zona de golire, Figura 13.12.

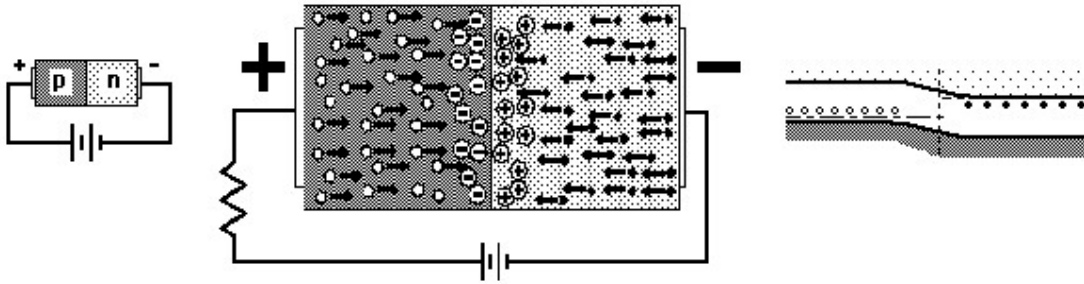


Figura 13.12.

Regimul direct de funcționare al joncțiunii pn.

Electronii și golurile combinându-se la nivelul joncțiunii, permit astfel un curent continuu prin joncțiune, definind *regimul direct* de funcționare al joncțiunii pn.

Curentul electric creat poate fi variat funcție de diferența de potențial aplicată la capete, astfel încât joncțiunea pn funcționează și ca reglator (rectificator) de curent continuu.

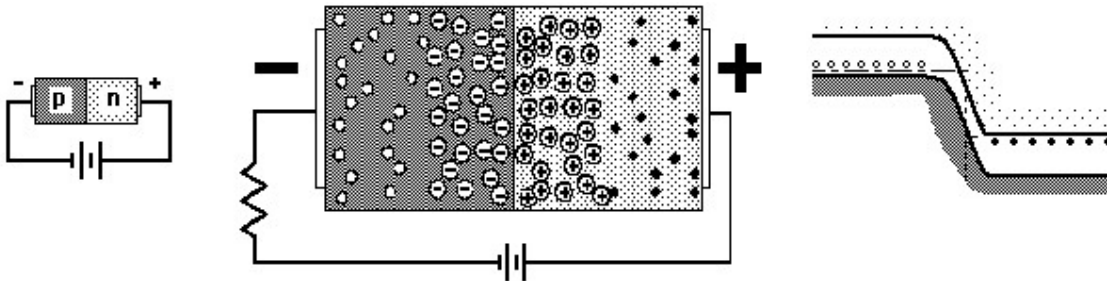


Figura 13.13.

Regimul invers de funcționare al joncțiunii pn.

Regimul invers, diferența de potențial la capetele joncțiunii este cu + pe regiunea n și cu – pe regiunea p , Figura 13.13, va spori și mai mult bariera Coulombică a zonei golite; un curent de tranziție (în sens opus celui din regimul direct) se va forma atâta timp cât electronii/golurile vor fi respinse de joncțiune; când diferența de potențial externă, negativă, aplicată va provoca o creștere a

barierei Coulombiene până la egalarea cu aceasta, și curentul de tranziție încetează; rămâne doar un *curent termic* (pe baza agitației termice ce provoacă combinări accidentale ale electronilor cu golurile) de o intensitate foarte scăzută, Figura 13.14-stânga.

Deoarece diodele se bazează pe natura joncțiunii *pn* datorită comportamentului diferit, prin curentul generat, în funcție de polaritățile aplicate la capete, Figura 13.14-stânga, pot fi combinate și cu alte componente pentru servirea diverselor necesități practice.

De exemplu, prin includerea unei regiuni semiconductoare intrinseci („i”) între cele *p* și *n* rezultă așa numita diodă PIN (*p&i&n*), care pentru regimul invers se comportă aproape ca un condensator, în vreme ce față de regimul direct răspunde precum un rezistor cu rezistența variabilă, astfel încât poate funcționa pentru modularea semnalelor în curentul aternativ (pentru care energia tranziționează între înmagazinarea în rezistor și condensator, la schimbarea periodică a polarității potențialului aplicat).

Dioda PIN are aplicații în sistemele de comutare a microundelor.

O variantă a diodei ordinare *pn* prevede o diminuare-în-trepte a nivelului de dopaj pe măsură apropierea de joncțiune, astfel încât se reduce timpul de comutare între curentul din regimul invers în cel din regimul direct.

De asemenea curentul direct (din regimul direct) se stabilește mai repede (în termeni de creștere a potențialului aplicat) decât în joncțiunea *pn* obișnuită.

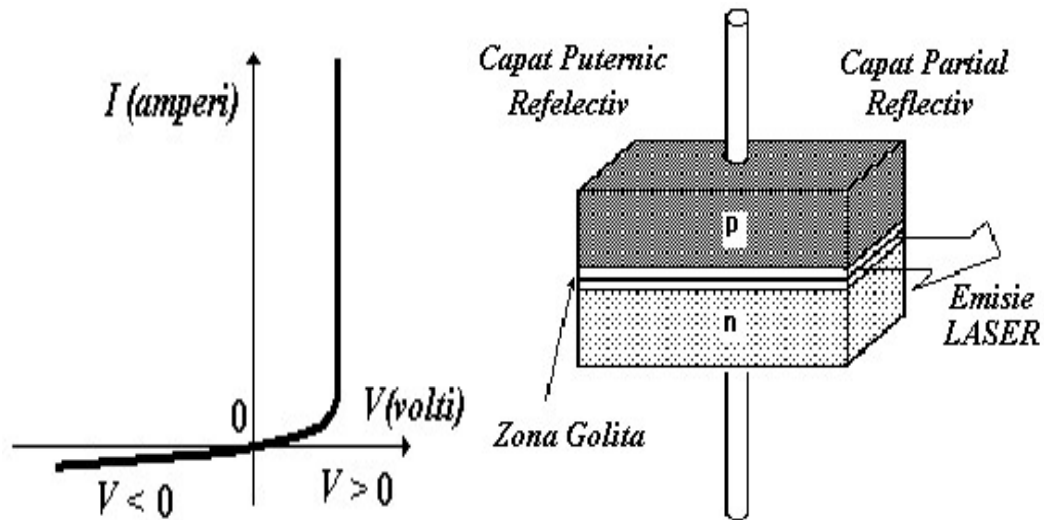


Figura 13.14.

Curentul direct și invers produs de o diodă (stânga) și dioda LASER (dreapta).

Efectul LASER (lumina amplificată, monocromatică și coerentă) poate fi de asemenea obținut printr-o joncțiune *pn* (prin dopări *p* și *n* ale semiconductorilor de tipul GaAs, AlGaAs, GaInAsP) pentru care lungimea joncțiunii (a suprafeței de contact între regiunile *p* și *n*) este corelată precis cu

lungimea de undă a luminii ce se are în vedere a fi emisă (GaAs: 840[nm], AlGaAs: 760[nm], GaInAsP: 1300[nm]) cu un capăt puternic reflexiv iar cu celălalt parțial reflexiv-pentru permiterea amplificării și respectiv a emisiei finale, Figura 13.14-dreapta.

În regimul direct, apar recombinații (reocuparea golurilor din BV cu electroni de la un nivel superior din BV care astfel emit fotoni) și se produce o lumină incoerentă precum în LED („Light Emitting Diode”= diodă emițătoare de lumină); peste o anumită limită a creșterii curentului (Figura 13.14-stânga) fotonii ce se mișcă paralel cu joncțiunea inițială emisia stimulată (excitarea urmată de dezexcitarea în cascada electronilor din BV) și acțiunea LASER.

Aplicațiile acestor diode laser sunt numeroase în tehnologia construcțiilor de „CD Player”(GaAs), a imprimantelor LASER (AlGaAs) și în comunicațiile prin fibre optice (GaInAsP). În sfârșit, semiconductorii dopați se pot combina și în trei, astfel încât să se formeze o *joncțiune bi-polară*, un *tranzistor*, Figura 13.15-pentru un tranzistor în joncțiune *npn* (pentru o joncțiune *pnp* toate polaritățile se inversează).

Regiunile rezultate sunt re-denumite: *colector*-regiunea cea mai largă fiind conectată și cu un rezervor de căldură deoarece disipează cea mai mare căldură în funcționare, *baza*-foarte subțire (cca. 10 lungimi de undă ale luminii) pentru asigurarea trecerii sarcinilor electrice prin ea, și *emitorul*- regiunea mai puțin largă decât colectorul fiind însă cea mai dopată pentru facilitarea conducerii.

Polarizarea colector-bază asigură funcționarea în regim invers, pe când polarizarea bază-emitor generează regimul direct. Un mic curent în centrul joncțiunii, în bază, poate fi folosit pentru controlarea unui curent de mare intensitate direcționat de la colector la emitor (electronii circulă invers!).

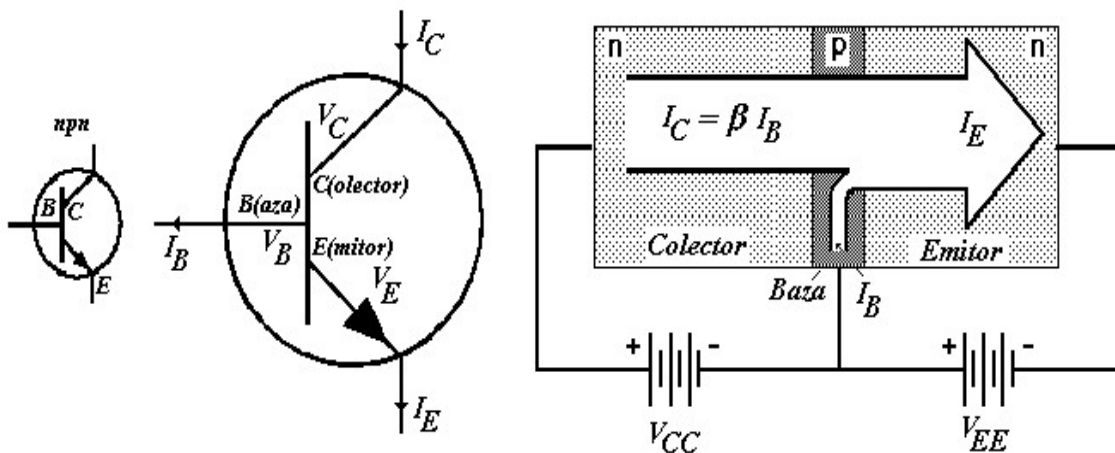


Figura 13.15.

Simbolul simplificat (stânga), detaliat (mijloc) și descrierea joncțiunii de tranzistor (dreapta) de tip npn.

Curentul de colector I_C este proporțional cu cel de bază I_B prin relația $I_C = \beta I_B$, sau, mai precis este proporțional cu potențialul bază-emitor V_{EE} , β fiind factorul de amplificare care, pentru un curent de bază cat mai mic, asigură amplificarea curentului din emitor, Figura 13.15-dreapta.

Utilizarea ca amplificator a tranzistorului într-un circuit electric impune constrângeri asupra valorilor maxime pe care potențialele aplicate nu trebuie să le depășească.

De exemplu, un set tipic de astfel de valori, pentru un tranzistor de siliciu (tipul 2N2222) recomandă valorile maxime: pentru potențialul colector-bază 60[V], pentru potențialul bază-emitor 5[V], pentru potențialul colector emitor 30[V], cu o putere maximă de disipare 500[mW] la temperatura 125[°C].

Apariția jocțiunii de tranzistor și mai ales calitatea sa de aplicator și comutator de curent, a fost premiata Nobel în Fizică pe anul 1956 cercetătorilor Shockley, Bardeen și Bratain [65], și a contribuit fundamental la înlocuirea *triodelor cu vid* (tub vidat cu emisia electronică catodică – așa numitele raze catodice – cu trei terminale dezvoltat la începutul secolului XX de studiile lui Thomas Edison și JJ Thompson) Figura 13.16-stânga, acestea din urmă având aplicații importante în construcția primelor calculatoare electronice, însă de dimensiuni uriașe, conținând zeci și sute de mii de triode de vid!

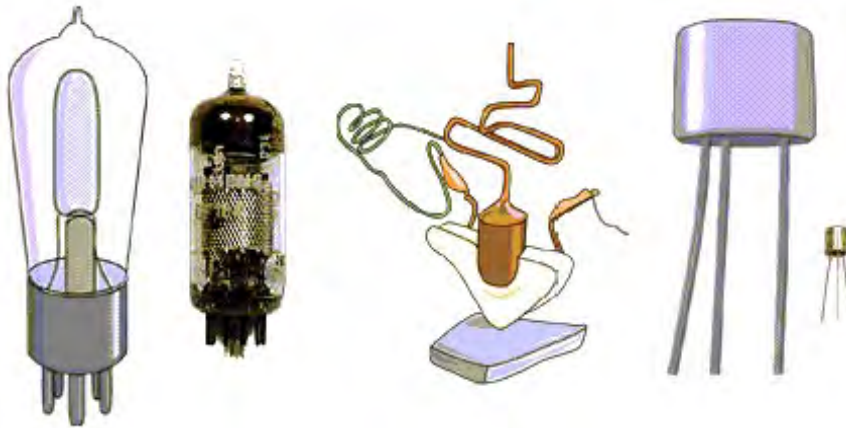


Figura 13.16.

Schema și mostra pentru trioda cu vid (stânga) și pentru tranzistor (mijloc și dreapta).

Avantajul primelor tranzistoare, Figura 13.16-mijloc, nu constă într-atât în dimensiunile reduse față de trioda clasică ci mai ales prin puterea scăzută de consum, însă ideea de a concentra transistori ca element de circuit de mici dimensiuni a urmat foarte curând, lasându-se cu introducerea sa ca un element al circuitelor electrice, precum rezistorii, condensatorii, Figura 13.16-dreapta.

Pasul următor a fost compactarea tranzistorilor și a circuitelor electrice în așa numitele *circuite integrate (procesoare)*, prescurtat CIP, Figura 13.17.

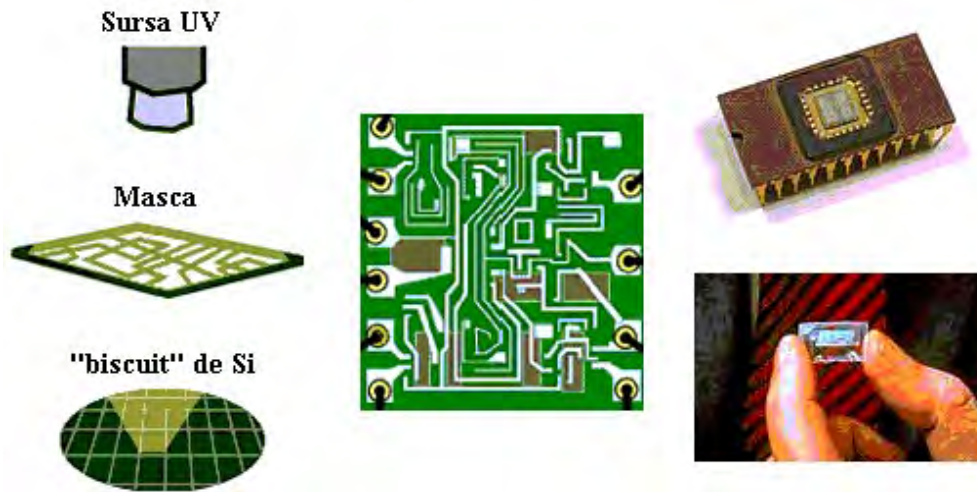


Figura 13.17.

Schema creării unui CIP prin "stepping" – procedura în pași (stânga) și mostrele obținute (în dreapta).

Revoluția compactării și integrării (interconectării) circuitelor electrice într-un singur CIP, rezultat dintr-un singur bloc monolit de semiconductor, printr-un procedeu în trepte – Figura 13.17 stânga, aduce enormul avantaj al *abolirii firelor conductoare* dintre componentele unui circuit (reducându-se astfel și *timpul* în care electronii trec dintr-un element de circuit în altul), contribuind la *sporirea vitezei* de transmitere a *informațiilor* (semnalelor electronice) și a vitezei de calcul în noile calculatoare.

Recent, în 2000, această revoluție în tehnologie și comunicare a fost din nou recunoscută ca un progres de prim ordin în evoluția omenirii și a cunoașterii, prin acordarea Premiului Nobel în Fizică, invenției (Jack Kilby), dezvoltării (Zhores I. Alferov), și aplicațiilor (Herbert Kroemer) circuitelor integrate [66]. Povestea nu se termină însă aici. În același an, 2000, Premiul Nobel în Chimie a fost acordat descoperirii și dezvoltării *polimerilor conductori* (Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid și Hideki Shirakawa) [67], altfel spus, pentru crearea materialelor conductoare din izolatori (din plastic).

Consecința acestei descoperiri? Electronica moleculară, prescurtatat *mole-tronica*, se arată la orizont ca urmatoarea provocare a circuitelor integrate, până la nivelul atomului și moleculei. Cum este posibil acest lucru, precum și implicațiile în cunoașterea fundamentală și aplicată sunt tratate în continuare.

13.3. Moletronica



Este posibil ca un plastic să devină conductor?

În condiții speciale da [68].

Materialele din plastic sunt create pe baza polimerilor, șiruri lungi și repetitive de legături de carbon. Deja structura repetitivă duce gândul la ideea periodicității de potențial, specifică cristalelor.

Totuși, pentru ca un polimer să poată imita un metal trebuie să existe și electroni liberi, cu posibilitatea mișcării în lungul lanțului, nefiind legați de atomi.

Pentru aceasta, prima condiție este ca polimerul să consiste dintr-o alternare a legăturilor simple și duble în lanț, adică să conțină legături duble conjugate.

Candidatul cel mai simplu este poliacetilena, Figura 13.18.

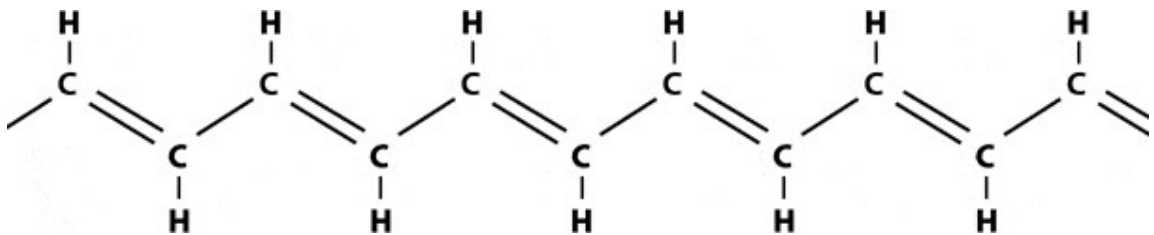


Figura 13.18.

Lanțul poliacetilenei, polimer cu legături duble conjugate.

Rămâne ideea lanțurilor lungi. De ce sunt necesare?

Apelul la modelul cuantic simplu al electronilor liberi pentru un șir de atomi periodici, precum în poliacetilenă, este iluminator.

Fie N atomi legați în lanț, separați la distanța d unul de altul, astfel încât lungimea totală a lanțului devine $(N-1)d$, iar pentru $N \gg 1$, se poate aproxima ca fiind $L = Nd$.

Acum, ținându-se cont de cuantificarea energiilor unui electron liber într-o groapă de potențial unidimensională de lungime L (cu potențial zero în interior, și infinit în exterior), Figura 12.7-dreapta, rezultă eigen-energiile de forma, (12.11) cu (12.15):

$$E_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e} \frac{n^2}{L^2} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e} \frac{n^2}{(Nd)^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (13.31)$$

Mai departe, trebuie să se distingă, la descrierea unui polimer, între legăturile σ (sigma) – localizate și imobile formând legăturile covalente dintre

atomii de carbon din lanț – și cele $\pi(\pi)$ din legăturile duble conjugate ai căror electroni fiind și ei relativ localizați nu sunt atât de strâns legați precum electronii σ .

Prin urmare se vor considera electronii π ca fiind cei N electroni liberi în groapa de potențial, ocupând nivelele energetice (în acord cu principiul Pauli: un electron de un spin anume în fiecare orbital, Figura 13.19) până la cel mai înalt orbital molecular ocupat cu $n=N/2$ în (13.31) - HOMO- analogul nivelului E_V , ultimul nivel din BV în solidul cuantic, cu eigen-energia corespunzătoare:

$$E_{\text{HOMO}} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e} \left(\frac{N}{2}\right)^2 \frac{1}{(Nd)^2} \quad (13.32)$$

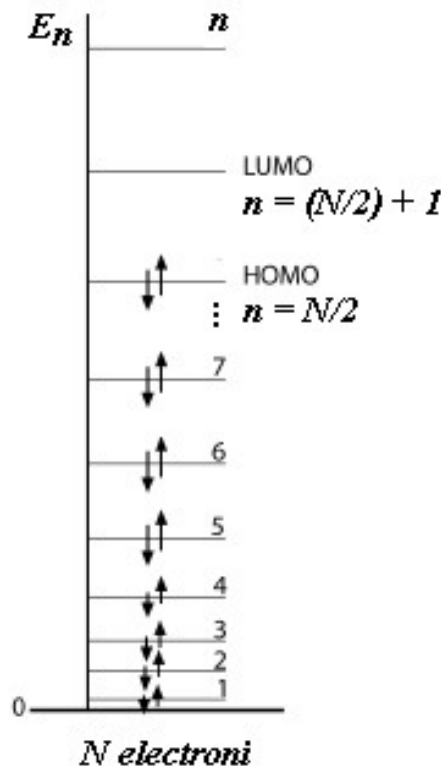


Figura 13.19.

Ocuparea nivelelor energetice pentru electronii liberi din groapa de potențial infinit.

În mod analog, pentru eigen-energia celui mai jos nivel molecular neocupat, LUMO – analogul nivelului E_C , primul nivel din BC în solidul cuantic, se va scrie, cu $n=(N/2)+1$ în (13.31), expresia:

$$E_{\text{LUMO}} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e} \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 \frac{1}{(Nd)^2} \quad (13.33)$$

Diferența dintre energiile LUMO (13.33) și HOMO (13.32) corespund energiei E_g dintre BV și BC în solidul cuantic, așadar generând o groapă energetică cu dependență:

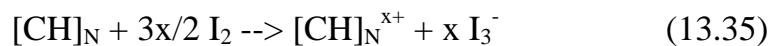
$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e} \frac{N+1}{(Nd)^2} \xrightarrow{N \gg 1} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e d^2} \frac{1}{N} \quad (13.34)$$

Rezultatul (13.34) prevede micșorarea gropii de energie între LUMO-HOMO cu creșterea lanțului polimeric (creșterea lui N) fiind prezis anularea acestei gropi pentru dimensiuni macroscopice, astfel dându-se răspunsul la necesitatea șirurilor lungi de polimeri pentru asigurarea condițiilor de conducție, ca la un metal.

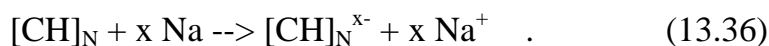
Însă, nu este de ajuns să fie satisfăcută doar condițiile de periodicitate, de legături duble și de lungime a lanțului polimeric.

Pentru a deveni conductor un material plastic trebuie să fie disturbat, fie prin eliminarea electronilor (oxidare) fie prin adăugarea lor (reducere), aceste procese fiind chemate chiar dopaj, în evidenta similitudine cu procesele de la nivelul semiconductorilor.

În cazul poliacetilenei, Figura 13.18, cele două procese tipice de dopaj sunt: prin oxidare cu halogen (dopaj- p)



sau prin reducerea cu un metal alcalin (dopaj- n):



În cercetările lor, Heeger, MacDiarmid și Shirakawa [67] au aplicat oxidarea unui film subțire de poliacetilenă cu vapori de iod, observând creșterea conductivității materialului de milioane de ori!

Cum se explică acest lucru?

În primul rând trebuie remarcat cum un polimer dopat este o sare, în care nu ionii de iod sau de sodiu sunt cei ce crează curentul ci electronii legăturilor conjugate.

Totuși, în prezența unui câmp electric (ca diferență de potențial) destul de puternic aplicat (perpendicular filmului) polimerului ionii de iod/sodiu se pot mișca înainte sau înapoi în lungul lanțului, ceea ce rezultă în posibilitatea de a se controla direcția de dopaj controlându-se și conducția polimerului în regim de comutație: on/off.

Trecându-se la analiza reacției (13.35) la nivelul conducției în poliacetilenă, în primul rând, în urma oxidării –Figura 13.20 (a)- rezultă molecula de poliacetilenă încărcată pozitiv, prezentându-se ca un radical cation numit *polaron*, Figura 13.20 (b).

Electronul rămas în legătura dublă, din care s-a eliminat un electron prin oxidare, se poate mișca liber, prin natura legăturii duble conjugate, în lungul lanțului polimeric, Figura 13.20 (c).

Pe de altă parte, datorită atracției electrostatice, sarcina pozitivă a moleculei se va muta și ea în urma electronului liber, Figura 13.20 (d, e), până când se re-face perechea de sarcini electrice la distanța din Figura 13.20 (b), denumită *soliton*.

Într-un lanț de poliacetilenă puternic oxidat acești solitoni sunt responsabili de transportul sarcinilor electrice în lungul lanțului și între lanțurile polimerice, la scală microscopică.

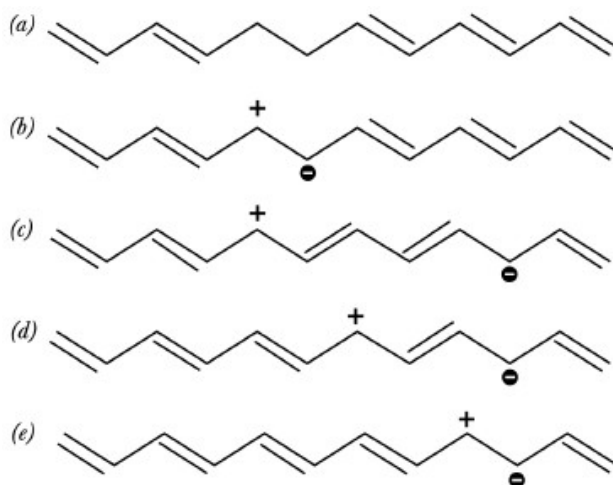


Figura 13.20.

Schematizarea conducției de sarcini electrice într-un material polimeric.

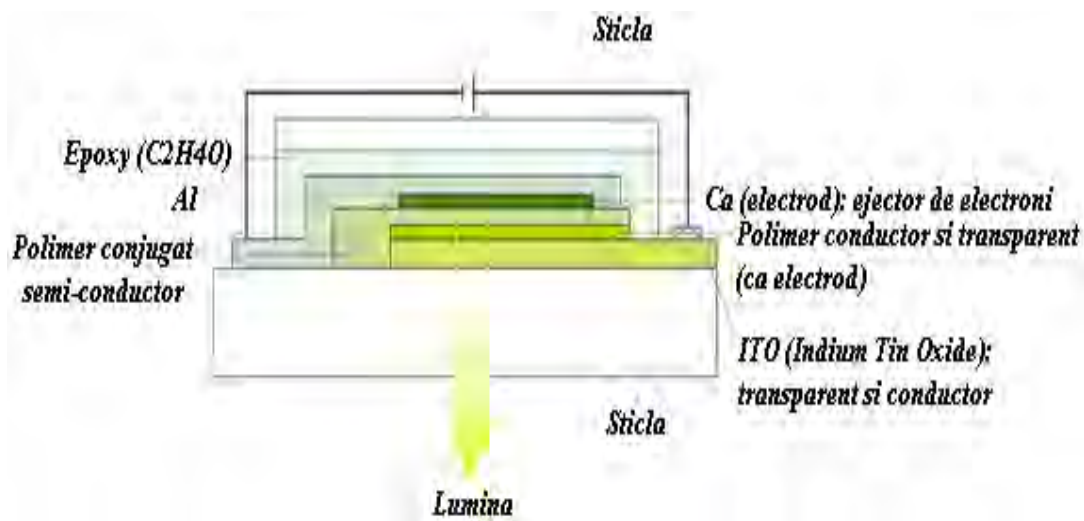


Figura 13.21.

Emisia luminii prin electro-luminescență de către polimeri semiconductori [69].

Aplicațiile conductivității polimerice s-au dovedit repede a fi brilante [68]-[71]. De exemplu, semiconductorii polimerici sunt pe cale de a înlocui deja tradiționalele foto-diode anorganice folosite pentru generarea luminii (în uzul domestic și urban), care la rândul lor înlocuiesc clasicul bec, economisindu-se însă mult mai multă energie și disipându-se mult mai puțină căldură.

Fenomenul ce stă la baza acestei aplicații este electro-luminescența prin care lumina este emisă de un strat subțire de polimer semiconductor când electronii săi sunt excitați de o diferență de potențial aplicată, Figura 13.21.

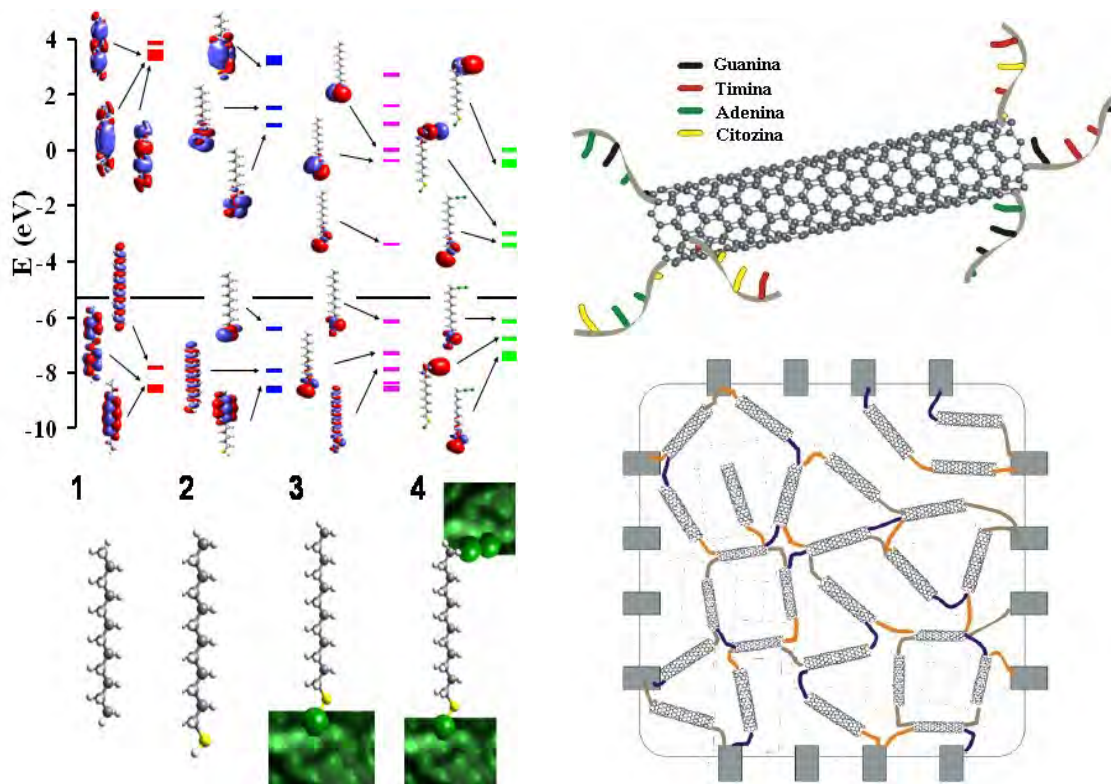


Figura 13.22.

Stânga: micșorarea succesivă a gap-ului HOMO-LUMO pentru molecule organice dopate prin contact cu suprafețe metalice. Dreapta: terminale ADN conectate prin clusteri sau nanotuburi metalice (sus) și o rețea de astfel de conexiuni (jos) [72].

Mecanismul micșorării gap-ului HOMO-LUMO combinat cu doparea polimerilor pentru achiziția de proprietăți conductoare, a fost ulterior extrapolat și la alte lanțuri de molecule organice, prin dopaj direct cu ad-atomi sau/și prin contact cu suprafețe metalice, Figura 13.22-stânga, și este pe cale de a fi extins și la nivelul proteinelor, interconectate prin clusteri metalici și nano-tuburi, conductori, cu rol de bio-senzori capabili de a reacționa cu agenți particulari ce emit lumina, electroni, radicali, atomi, etc., Figura 13.22-dreapta.

Astfel, de la polimerii conductori se trece la electronica polimerilor conductori, la electronica moleculară și la bio-electronică, toate fenomenele

având loc la scală atomică și moleculară, creându-se noi ansamble moleculare prin modelarea atom cu atom a materialelor, la nivel nano-metric (10^{-9} [m]), adică la nivel cuantic.

La acest nivel lungimea de undă asociată (de Broglie) electronica este comparabilă cu dimensiunea elementului de circuit molecular creat; invers spus, circuitul, CIP-ul sau ansamblul molecular integrat cu proprietăți conductoare, este de dimensiuni cuantice, re-denumindu-se în mod generic *punct cuantic* (quantum dot, în l. Engleză).

În această imagine, tranzistorul e considerat un punct cuantic, ansamblele moleculare sau biologice cu proprietăți conductoare de asemenea, astfel încât punctele cuantice sunt molecule și solide artificiale ce funcționează integrat la nivelul cuantic.

Ce este legătura electronică pentru un astfel de nou sistem?

O combinație între interacția Coulombiană (legatura ionică) și tunelarea cuantică (legatura covalentă).

Sistemele multi-punctuale cuantice sunt așadar noua generație de supra-molecule și solide cuantice, pentru care natura cuantic ondulatorie a electronului prevalează și dictează comportamentul și proprietățile sistemului, Figura 13.23, [73].

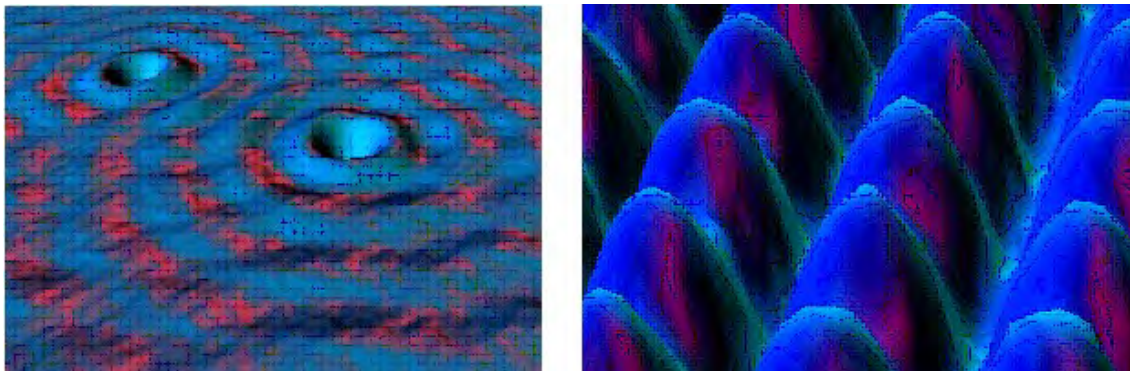


Figura 13.23.

Două puncte cuantice (stânga) scufundate într-o mare cuantică de unde electronice (dreapta-detaliu).

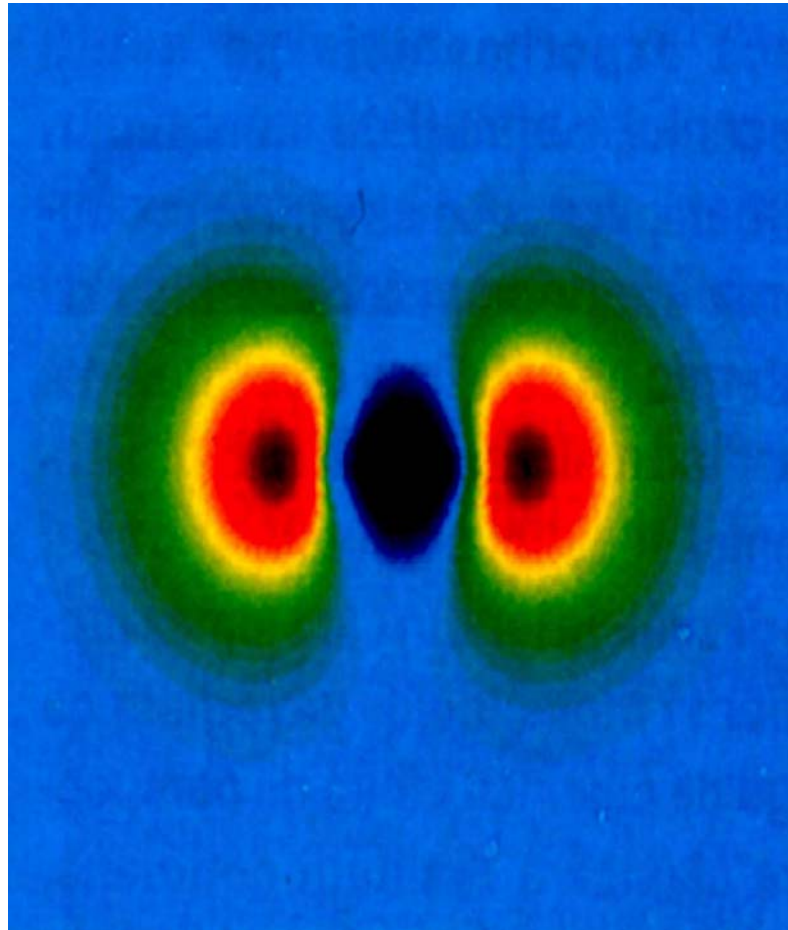
Vivacitatea eigen-funcțiilor și deci a naturii cuantice a materiei, din visul lui Wigner și Seitz de la începutul acestui capitol, își îndeplinește rolul prin combinarea materiei anorganice cu cea organică și biologice la nivelul atomic și molecular, în solidele și rețelele punctelor cuantice, cu proprietăți macroscopice foarte interesante și importante.

Studiul și aplicațiile transportului coerent (interferența constructivă a undelor asociate electronilor) de sarcină și informație (semnale) între aceste puncte cuantice și nodurile din circuitele moleculare integrate la care iau parte, se constituie a fi una din provocările viitoare ale științei și tehnologiei.



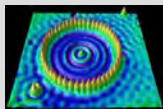
VI: EPILOG LA CUNOAȘTEREA STRUCTURII MATERIEI

- ÎN LOC DE
CONCLUZII:
MATERIA
ÎNTRE
STRUCTURĂ
ȘI
REPREZENTA-
RE



*"Imaculata Iris grăbea în a sa cale,
în lungu-i curcubeu pleiadă de culori. . ."*

Virgil, *Eneida*



14. În Loc de Concluzii, Materia între Structură și Reprezentare



Materia: prima frontieră!

Materia: nu cunoaște limite, nu știe de fizică, de chimie, sau de biologie, este un întreg în continuă transformare.

Și totuși, pentru cunoașterea materiei trebuie abordat un algoritm științific, ce nu întâmplător a dat filosofiei conceptul de fenomenologie!

Punerea în paranteză a unui fenomen, fenomenologia, înseamnă nu separarea sa din lanțul transformărilor pe care le suportă și la care participă, ci încadrarea unui “instant” din această transformare.

Din fericire, stabilitatea materiei are de multe ori un timp de viață mai mare decât cel necesar observației, la scară macroscopică-continuă, însă impune limite aspre la nivelul microscopic-cuantificat: incertitudinea de localizare Heisenberg, restricția Pauli de spin, cu consecințe tot în localizarea electronică, ecuația de eigen-valori și eigen-funcții Schrödinger imposibil de rezolvat analitic pentru sistemele multi-electronice într-un potențial arbitrar, necunoașterea analitică exactă a formelor funcționale densitate pentru energia cinetică și repulsia inter-electronică, necunoașterea exactă a potențialului sau energiei de schimb și corelare în energia totală a unui sistem multi-electronic, și până la urmă imposibilitatea determinării exacte a densității electronice din datele experimentale pentru difracția cu razele cele mai penetrante și nedistructive în structura materiei, razele X, datorită anulării fazelor de difracție în factorii de structură!

Toate aceste imposibilități și inaccesibilități se combină însă cu intuiția, observația și imaginația cercetărilor structurii materiei și a transformărilor sale, iar existența misterului cunoașterii sporește motivația de investigație.

Vizionarismul științific devine viziune artistică și vizibilitate practică: „știința, noțiunile vitezei și a mutației impun omului...o manieră mult mai intensă de percepere a fluxului temporal” afirmă exponenții psihologiei formelor, OptArt= arta optică, din Italia (grupurile: T din Milano, Enne din Padova, V din Rimini, Atoma din Livorno). Știința este mijlocul, materia este scopul!

Secolul XX aparține în întregime științei cuantice, atomului și spațiului discret, descompus și recompus prin ecuații, experiment, artă.

Arta devine programatică, algoritmică, științifică, cuantică.

Metafizica coboară pe pământ și devine metafizica experimentală: „gândirea ce se percepe pe ea însăși în propriul act al gândirii...ajunge la percepția pură ce exclude orice transmisie senzorială și emoțională” (după Argan, 1966).

Teoria cuantică a materiei, sub forma eigen-fruncției de undă sau a densității electronice, în ciuda limitărilor principiale a relevat un fapt pe cât de universal, pe atât de esențial cunoașterii: materia interacționează cu observatorul, nu se lasă cunoscută *per se*, în ea însăși, dar odată observată „se lasă” ghidată producând o altă stare, fenomen și fenomenologie, „comunicând” cu observatorul.

Învățarea limbajului, și a reflexelor materiei măsurate, abordate, investigate, iată noul orizont al psihologiei: psihologia materiei!

Incredibilă rămâne mărturisirea lui Victor Vasarely, un exponent de seamă al neo -concretismului, -constructivismului și – gestaltismului: „fizica pură se revelează deodată în fața ochilor mei ca un nou izvor poetic; peisajul obișnuit dispare, certitudinea și incertitudinea se alternează; purtat de unde, alerg înainte, spre atom, spre galaxie, depășind câmpurile de atracție sau de repulsie” (1963), ale cărui viziuni artistice au rămas celebre prin combinarea aspectului ondulatoriu al realității cu „imaginea sa de difracție”, Figura 14.1.

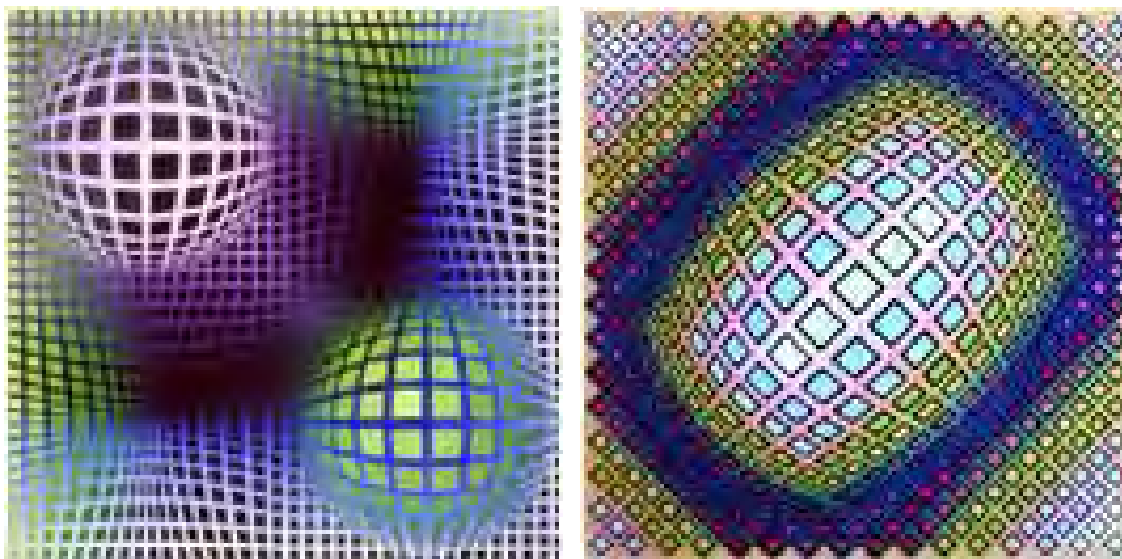


Figura 14.1.

Imaginariul structural la Vasarely [74].

Materia se poate descrie astfel și poetic, științele se combină în așa numita artă structurală, materia inaccesibilă în starea pură se abordează prin creație sau măsurare, ambele procedee schimbând starea inițială a materiei prin actul comunicării.

Nu întâmplător Paul de Vree, părintele poeziei conceptuale, susține și promovează poezia precum „informația”, sau precum „difracția”, Figura 14.2, contribuind astfel la reprezentarea materiei în actul gândirii, simțirii, trăirii.

Dar nu numai imaginea și poezia, chiar și muzica s-a reformulat în sensul structural cuantic, sub impulsurile formulărilor cuantice din secolul XX.



Figura 14.2.

Poezia programatică la de Vree [75].

Edgar Varèse (Paris, 1885 – New York, 1965) scrie noua simfonie a secolului structurii [76]: *Poème électronique*, poem prezentat la Expoziția Universală de la Bruxelles în 1958 în pavilionul Philips, Figura 14.3 , unde expunea și arhitectul-compozitor Jannis Xenakis (n. Braila, 1922), unul dintre cei mai inovativi compozitori ai vremii sale [77].

Xenakis, între altele, înființează Școala de Matematică și Muzică Automatică la Paris pentru promovarea construcțiilor muzicale pe baza algoritmilor matematici.

Doar arta totală, sintetică, cibernetică, fizică și bio-chimică se poate constitui ca o imagine reprezentativă a materiei și realității sale.

Necunoașterea materiei pure, intrinseci, izolată total de observatorul care totuși o măsoară, este compensată cu imaginarea reprezentării sale.

Este același raport ce domină structura și imaginea sa de difracție, spațiul direct și cel reciproc, densitatea electronică și factorul de structură.

Materia nu poate fi separată de reprezentarea sa!

Nicolas Schöffer este unul din reprezentanții de seamă ai artei ca fuziune totală între materie și reprezentarea sa, Figura 14.4, promovând structuralismul în artă, ca reprezentare a materiei în imaginarul colectiv, pe lângă „întoarcerea la origini” a oricărei manifestări a obiectelor, speciilor și obiectelor substanțiale, redefinind și modul de ființare, trăire și con-viețuire.

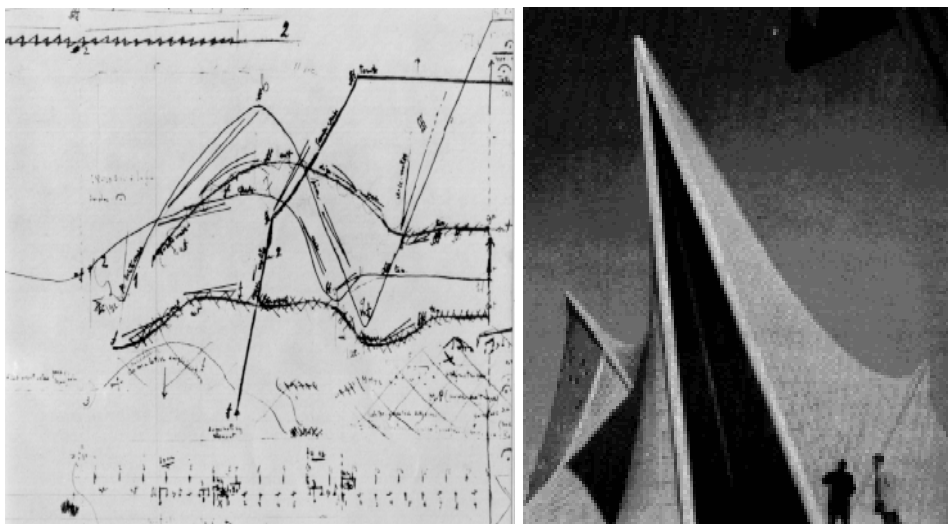


Figura 14.3.

Manuscris de Varèse (stânga) și pavilionul Philips la Expo'58 (dreapta) [76].

Sentimentele sunt abolite, elementele primordiale devin din foc-electroni și energie, din apa-viteză și transformare, din aer-unde și informație, din pamânt-densitate și formă.

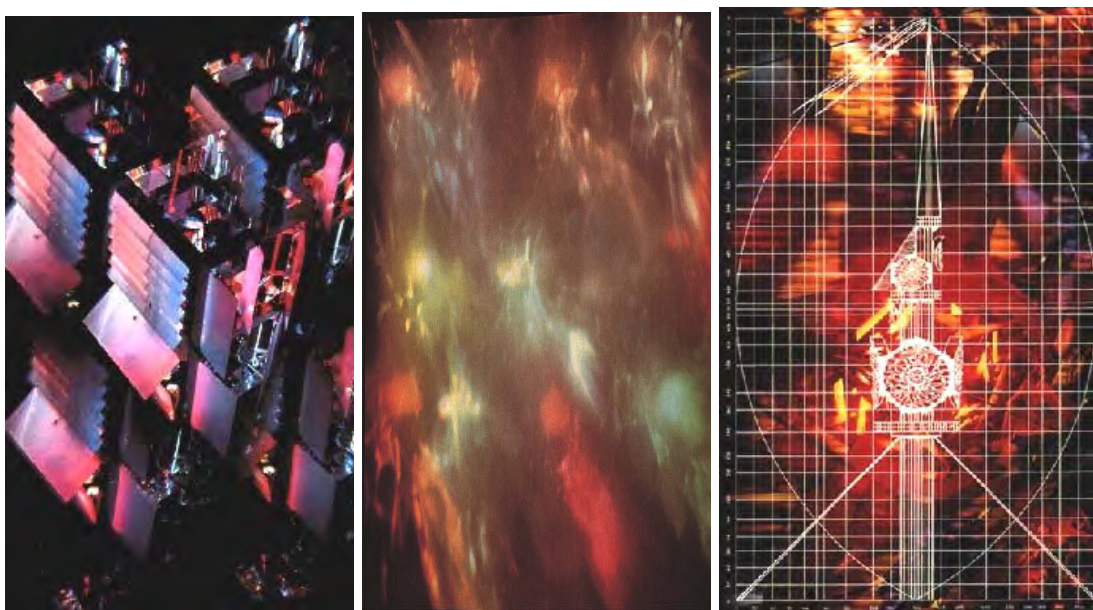


Figura 14.4.

Materia cibernetică (1974) la Schöffer [78].

Ca exemplu, Liliane Lijn (New York, 1939), Figura 14.5, traduce în arta sinergică idealul feminin și feminist modern, răsturnând mitul „Mariei” într-o

restaurare a unei Eve pline de „energie voluptoasă și sălbatică”, prin care însăși căsnicia este redefinită ca mariajul între „tehnologie și natură”!

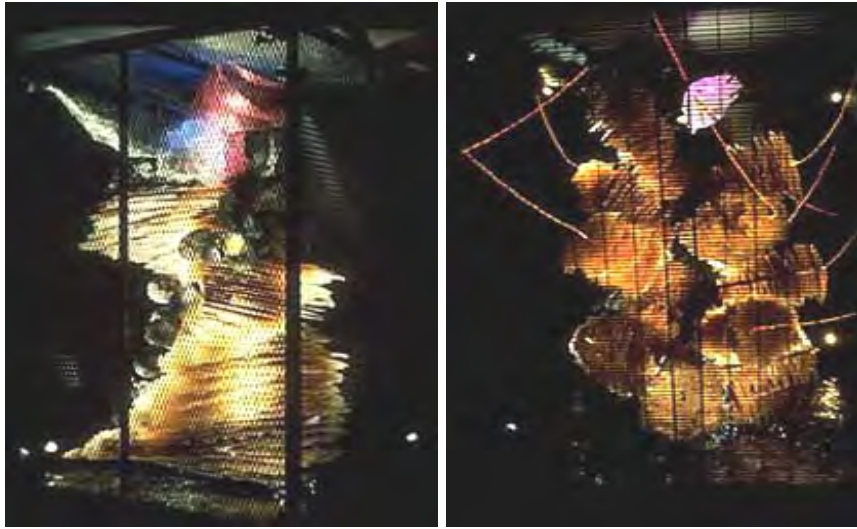


Figura 14.5.
Mireasa electrică (1989) la Lijn [79].

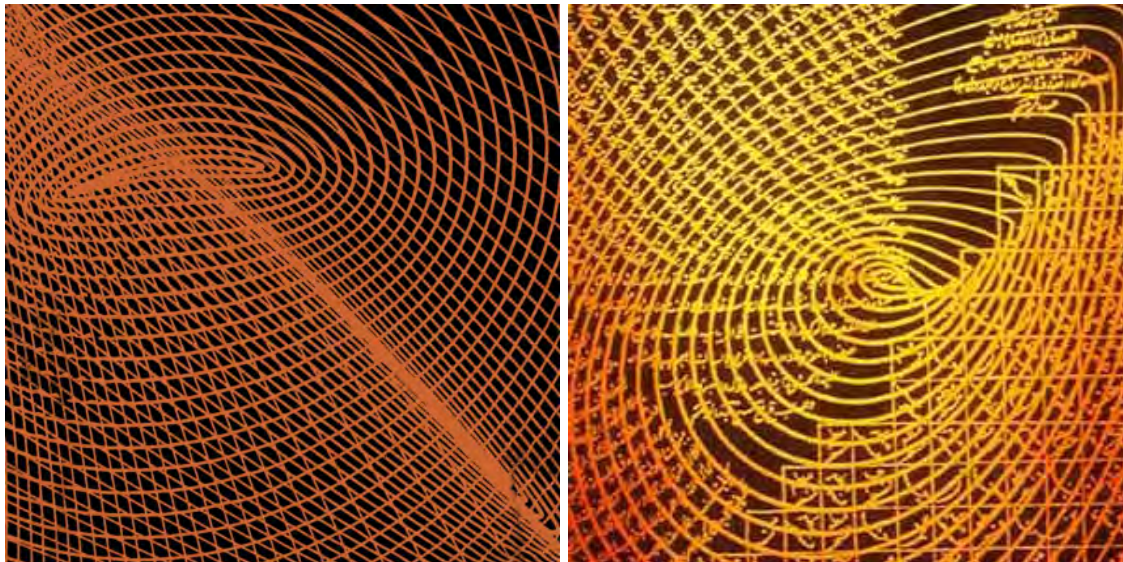


Figura 14.6.
Spații cuantificate (1973) la Paola Montalcini [80].

Tehnologia modelând natura și natura influențând tehnologia sunt temele care au purtat știința și reprezentarea materiei la o uniune a cauzelor cu efectele într-o *ordine continuă*, transgresând orice limite, poate singura continuitate admisă de manifestarea cuantică a materiei.

Continuitatea în mijlocul reprezentării cuantice, un paradox admirabil promovat la granița dintre artă și știință de Paola Levi Montalcini (Torino, 1909), Figura 14.6, ce propune arta precum „solidă, reală, poetică, dar și simbolică, prin care figurile se constituie ca apariții”.

O privire înapoi:

- în 1897 Sir Joseph Thomson (1856-1940) anunța la Cambridge descoperirea electronului;
- în 1911, discipolul său Ernest Rutherford (1871-1937) formulează primul model atomic prin care sarcinile pozitive contribuie majoritar la masa totală a atomului ocupând în același timp o foarte mică regiune din spațiul atomic: nucleul;
- problema stabilității atomilor, a compromisului dintre electronii ca sarcini negative orbitând în jurul nucleului pozitiv, a fost rezolvată în 1913 de Niels Bohr (1885-1962) prin formularea modelului alternativ al atomului cu orbite staționare;
- Gilbert Newton Lewis (1875-1946) în 1916 sugerează prima raționalizare a structurii moleculare pe baza legăturii electronice co-valente, iar pe baza modelului atomului cubic formulează regula de octet, anticipând-o pe cea de dublet și principiul de excluziune Pauli;
- în anii 20' Walter Heitler (1904-1981) și Fritz London (1900-1954) fac primul pas spre soluționarea analitică a structurii moleculare, la nivelul cel mai simplu al moleculei de hidrogen, iar la nivelele superioare de organizare moleculară fiind introduse primele metode aproximative de Linus Pauling (1901-1994) și de Robert S. Mulliken (1896-1986);
- chimia cuantică s-a specializat ulterior în rezolvarea structurilor moleculare complexe și a mecanismelor de reacție: Kenichi Fukui (1918-1998), Roald Hoffmann (1937-), Robert B. Woodward (1917-1979), Walter Kohn (1923-), John A. Pople (1925-), pentru a-i numi doar pe câțiva din cei mai proeminenți cercetători ce au formulat modele teoretice și computaționale pentru dezlegarea misterului structural al distribuției multi-electronice între centrii de atracție și legăturile chimice asociate;
- alături de aceștia vin experimențiști de seamă, consacrand investigația structurală prin metoda penrantă dar nedistructivă a difracției cu raze X: Max von Laue (1879-1960) descoperitorul difracției cu raze X, Sir William Bragg (1862-1942) și fiul său Sir Lawrence Bragg (1890-1971) cei ce au rezolvat prima structură cristalină din imaginea de difracție în raze X, Petrus (Peter) Debye (1884-1966) cel care a folosit difracția pentru măsurarea momentelor dipolare în determinări structurale, Max Perutz (1914-) și Sir John Kendrew (1917-1997) ce au raportat primele structuri cristaline ale unei proteine, Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994) cea care a determinat pentru prima dată structura cristalină a penicilinei și a vitaminei B₁₂, William N. Lipscomb (1919-) de la Harvard cu studiile sale cristalografice în moleculele relativ mici (în special

compușii borului), Herbert A. Hauptman (1917-) din Buffalo și Jerome Kale (1918-) din Washington DC cei care au formulat o metodă directă pentru stabilirea structurii din datele cristalografice în difracția cu raze X, și mulți mulți alții.



Figura 14.7.

De la stânga la dreapta (anii '20): „Pasărea Măiastră”(1912), „Măiastra” în 3 variante, și „Coloana Fără de Sfârșit”, în profetizarea artei programatice la Brâncuși [81].

O privire înainte, Figura 14.7 : structura cuantică a materiei, localizarea electronică, densitatea electronică, funcționalele densitate, difracția cu raze X, factorii de structură, structura reprezentată... materia între structură și reprezentare...coloana fără de sfârșit...„materia prinde viață și începe să zboare”...măiastru!

BIBLIOGRAFIE TEMATICĂ ȘI NOTE

1. Lawlor R. *Sacred Geometry*. NY: Thames & Hudson, 1982. p.7.
2. *** Triunghiurile în analiza de piață:
<http://www.trade10.com /Triangles.html>.
3. Notă. Sarcina electrică elementară, e , este o constantă fizică fundamentală, se masoară în unități de Coulomb [C] și are o valoare numerică egală cu $1e=1.602\times 10^{-19}$ [C] și este măsurată cu o imprecizie relativă de 3.9×10^{-8} .
4. Notă. Pentru definirea unei unități de masă atomice, 1u.m.a., s-a ales ca referință izotopul $^{12}_6C$, al cărui atom este alcătuit din 6 protoni, 6 neutroni și 6 electroni; din legea lui Avogadro s-a admis că 1 mol ($N_A=6.023 \cdot 10^{23}$ particule/mol) de izotop cântărește exact 12.00000g; astfel de ajunge la semnificația 1u.m.a. ca reprezentând reciproca numărului lui Avogadro exprimată în grame, 1u.m.a.= $1/N_A$ [g]. Ca observație, sistemul internațional de unități poate să impună exprimarea u.m.a. în Kg, dar nu poate modifica valoarea lui N_A ; de reparcat că 1u.m.a. nu este echivalentă cu masa unui proton, între acestea existând relația: $m_p=1.007227$ u.m.a.
5. Notă. Masa unui electron, m_e , este desemenea o constantă fizică fundamentală a materiei, măsurată în unități de kilogram [Kg] cu o valoare nominală $m_e=9.109\times 10^{-31}$ [Kg], fiind de aproximativ 1800 ori mai mică decât masa unui proton și fiind măsurată cu o imprecizie relativă de 7.9×10^{-8} .
6. *** Note de Curs de Mineralogie, Anul II, 2001/2002, Bristol University, Autor: Dr. D. M. Sherman.
7. *** Note de Curs, *Four Lectures in the 1st Year Inorganic Chemistry Course*, 1999, Oxford University, Autor: Dr. S. J. Heyes.
8. Notă. Viteza luminii în vid, c , aceeași pentru (față de) toate sistemele de referință inerțiale (cu masa) – *Postulatul I al Teoriei Relativității Restrânse sau Speciale a lui Einstein* –, este limita maximă cu care o undă (radiație) electromagnetică sau particulă se poate propaga sau deplasa – *Postulatul II al Teoriei Relativității Restrânse sau Speciale a lui Einstein* –, și este măsurată exact la valoarea $c=299\ 792\ 458$ [m/s] fiind una din *constantele universale* ale materiei.
9. Notă. În anul 1900, în Decembrie la Academia de Științe din Berlin, Max Planck a formulat un principiu fundamental de manifestare a materiei: fiecărei radiații sau unde electromagnetice i se poate asocia un fascicol de particule, numite *fotoni*, care oscilează perpendicular pe direcția de deplasare cu o frecvență ν , egală cu cea a radiației electromagnetice

considerate. În plus, Planck a formulat și faptul că acești fotoni poartă în propagare *cuante de energie* (E) proporționale cu frecvența de oscilație, $E=h\nu$, determinând și constanta de proporționalitate $h=6.626\times 10^{-34}$ [J s]. S-a dovedit ulterior că această constantă este o *constantă universală* a materiei, măsurate numeric cu o imprecizie relativă egală cu 7.8×10^{-8} , și a primit numele de *constantă lui Planck*. Max Planck (1858-1947) a primit Premiul Nobel pentru Fizică în anul 1918, pentru „recunoașterea meritelor aduse în evoluția Fizicii prin descoperirea cuantei de energie”: <http://www.nobel.se/physics/laureates/1918/index.html> .

10. Notă. Niels Bohr în 1913 a formulat cum diferența de energie $E_B - E_A$ dintre două orbitale A și B , este egală cu energia unui foton absorbit (sau emis) $E_B - E_A = h\nu$ când un electron de pe nivelul A (sau de pe nivelul B) s-ar excita (dezexcita) și s-ar transfera exact pe nivelul B (respectiv pe nivelul A). Niels Bohr (1885-1962) a primit Premiul Nobel pentru Fizică în anul 1922 pentru „serviciul adus în investigarea structurii atomice și a radiațiilor emantate de acestea”: <http://www.nobel.se/physics/laureates/1922/index.html> .
11. Notă. Wolfgang Pauli (1900-1959) a primit Premiul Nobel pentru Fizică în anul 1945 pentru „descoperirea principiului de Excluziune, denumit și Principiul Pauli”: <http://www.nobel.se/physics/laureates/1945/index.html> .
12. Lewis G. N., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762.
13. Weller P. F., *Solid State Chemistry and Physics-An Introduction*, Marcel Dekker, New York, 1973.
14. Purves W. K., Orians G. H., și Heller H. C., *Life: The Science of Biology*, 6th Edition, by Sinauer Associates, Sunderland (MA), (www.sinauer.com) and WH Freeman, New York (www.whfreeman.com), 2001.
15. Dennis Kunkel Microscopy, Inc.: www.DennisKunkel.com .
16. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond and The Structure of Molecules and Crystals*, Third Edition, Cornell University Press, New York, 1960.
17. Crick F. H. C., *J. Mol. Biol.* 38 (1968) 367, *ibid* 19 (1966) 548.
18. *** Despre aminoacizi:
<http://prowl.rockefeller.edu/aainfo/contents.htm> .
19. *** Tabele cu aminoacizi:
<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AminoAcid/>,
http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/bio/amino-acids_en.html,
<http://www.bioscience.org/urllists/aminacid.htm>.
20. *** Despre polipeptide:
<http://www.iacr.bbsrc.ac.uk/notebook/courses/guide/aa.htm>,
<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/P/Polypeptides.html>,
<http://cl.sdsc.edu/ce.html>,
<http://web.mit.edu/esgbio/www/lm/lmdir.html> .

21. *** Despre proteine:
http://www.biosci.uga.edu/almanac/bio103/notes/may_14.html,
<http://www.cryst.bbk.ac.uk/PPS2/course/index.html> .
22. Cantor C. R. si Schimmel P. R., *Biophysical Chemistry, Vol. I: The Conformation of Biological Macromolecules*, W. H. Freeman & Co., San Francisco, 1980;
23. Voet D. si Voet J. G., *Biochemistry*, Second edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
24. Darwin C., *L'evoluzione: L'origine delle specie, L'origine dell'uomo e la selezione sessuale, I fondamenti dell'origine delle specie, Autobiografia* (edizioni Integrali) Newton Compton Editori, Roma, 1994.
25. *** Despre evoluție: <http://65.107.211.206/darwin/darwinov.html>,
<http://post.queensu.ca/~forsdyke/evolutio.htm> .
26. Patel A., preprint, <http://arxiv.org/pdf/quant-ph/0202022> .
27. Notă. În anul 1927, Luis de Broglie (1892-1987) a formulat un alt principiu fundamental al manifestării materiei, alături de Principiul Cuantelor lui Planck (vezi Nota [9]) și anume Principiul Dualității. Acest principiu afirmă că *oricărei particule i se poate asocia o undă*, cu o lungime de undă λ invers proporțională cu impulsul P al particulei, factorul de proporționalitate fiind tocmai constanta lui Planck h : $\lambda=h/P$. Astfel, se afirmă unitatea de manifestare a materiei, atât ca undă cât și ca particule. Imediat după confirmarea experimentală a acestui principiu la nivelul electronilor, în anul 1929 lui L. De Broglie i se conferă Premiul Nobel în Fizică, „pentru descoperirea naturii ondulatorii a electronilor” (<http://www.nobel.se/physics/laureates/1929/index.html>). Ulterior, Niels Bohr a combinat Principiul Cuantelor (Planck) cu Principiul Dualității (de Broglie) în Principiul Complementarității Undă-Corpuscul a materiei: există un singur univers undă-corpuscul, în care uneori se manifestă preponderent caracterul ondulatoriu, alteori predomină aspectul corpuscular.
28. *** Despre caracteristicile stării solide: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>
29. *** Note de Curs din programul de Master „Condensed Matter Science” de la Universiteit van Amsterdam (UvA) si the Vrije Universiteit van Amsterdam (VUA), Tutori: Dr. Mark Golden (UvA) si Dr. Bernard Dam (VUA).
30. *** Premiul Nobel în Chimie 1996 conferit lui Robert F. Curl Jr. (n. 1933), Sir Harold W. Kroto (n. 1939) și la Richard E. Smalley (n. 1943) pentru „descoperirea fullerenelor”:
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1996/index.html> ;
31. Russo N. si Salahub D. R. (Editori), *Metal-Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology*, NATO Science Series, Series C:

- Mathematical and Physical Sciences, Vol. 546, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
32. Abruna D. H., White J. H., Albarelli M. J., Bommarito G. M., Bedzyk M. J., si McMillan M., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7045.
 33. Notă: 1eV, electron-voltul, este energia unui electron accelerat la o diferență de potențial de un volt; ca exemplu, energia unicului electron din atomul de hidrogen este de cc.a 13.6 eV, și deci corespunde energiei de ionizare (de extragere a electronului) din atomul de hidrogen. Electron voltul este unitatea de energie la nivel cuantic, atomic și molecular, se exprima în Joules [J] și are o valoare numerică egală cu $1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}[\text{J}]$ fiind măsurată cu o imprecizie relativă de 3.9×10^{-8} (a se vedea Nota [3]).
 34. Coq B., Kumbhar P. S., Moreau C., Moreau P., si Figueras F., *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10180.
 35. *** Programul American (NASA) de creștere a cristalelor proteice: http://science.nasa.gov/msl1/pcg_why.htm#protein .
Prezentarea grafică:
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1996/illpres/index.html>.
 36. Davisson C., si Germer L. H., *Phys. Rev.* 30, 705 (1927); Thompson G. P., *Proc. Roy. Soc.*, 117, 600 (1928); ibid. 119, 651 (1928); Rupp E., *Ann. Phys.*, 85, 981, (1928); Rabi I., *Phys. Rev.* 49, 324 ff. (1936).
 37. Campbell J. și Moyers B. *The Power of Myth*. NY: Doubleday 1988. p. 226.
 38. *** Note de Curs, *Four Lectures in the 1st Year Inorganic Chemistry Course*, 1999, Oxford University, Tutor: Dr. S. J. Heyes.
 39. Prospero. *The Book of Symbols: Magic*. San Francisco: Chronicle, 1944. p. 22;
 40. Lehner E. *Symbols, Signs & Signets*. NY: Dover, 1950 p. 85; 77
 41. Mackworth-Praed B. *The Book of Kells*. London: Studio, 1993. Plate XIII
 42. Kappraff J. *Connections: The geometric Bridge between Art & Science*. NY: McGraw, 1990. p. 195
 43. Bentley W. A. *Snow Crystals*. NY: Dover, 1962
 44. Demus O. *The Mosaic Decoration of San Marco, Venice*. Chicago: U. Chicago, 1988. plate 60.
 45. Lawlor R. *Sacred Geometry*. NY: Thames & Hudson, 1982. p. 106
 46. Emmer M. (Ed.). *The Visual Mind: Art and Mathematics*. Cambridge: MIT Press, 1993, folia J2.
 47. *** Solidele Platonice: <http://home.teleport.com/~tpgettys/platonic.shtml>;
 48. Cotton A. F. *Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed.* New York: Wiley, 1990;
<http://www.poshusta.chem.wsu.edu/GroupTheory/FLOWchart.doc>
 49. Novak I.. *Eur. J. Phys.* 16, 151 (1995) .

- Conjectura Kepler: <http://www.math.pitt.edu/~thales/>;
<http://plus.maths.org/issue3/xfile/>
50. ***Note de Curs, Prof. Steve Duch, Natural and Applied Sciences, University of Wisconsin-Green Bay:
<http://www.uwgb.edu/dutchs/index.htm>
 51. *** *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
 52. Beiser A., *Perspectives of Modern Physics*, McGraw-Hill, 1969; ibid Editia a 5-a (1995)
 53. *** Despre atom și structura atomică, în ordine alfabetică:
 - Barrow G. M. *The Structure of Molecules*, W. A. Benjamin, 1963;
 - Bahcall J. N. *Phys. Rev. Lett.* 12, 300, 1964;
 - Dicke R. H. și Wittke J. P. *Introduction to Quantum Mechanics*, Addison Wesley, 1960;
 - Eisberg R. și Resnick R. *Quantum Physics*, 2nd Ed., Wiley, 1985;
 - Giancoli D. C. *Physics*, 4th Ed., Prentice-Hall, 1995;
 - Greene B., *The Elegant Universe*, W. W. Norton, 1999;
 - Haken H. și Wolf H. C. *The Physics of Atoms and Quanta*, 5th Ed., Springer-Verlag, 1996;
 - Herzberg G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd Ed., Dover 1944;
 - Jones E. R. și Childers R. L. *Contemporary College Physics*, Addison-Wesley, 1990.
 - Kaufmann W. J. III, *Universe*, 3rd Ed., W. H. Freeman, (1991);
 - Keller A. *Infancy of Atomic Physics, Hercules in His Cradle*, Oxford, Clarendon Press, 1983, p215.";
 - Ladbury R. *Physics Today* 48, 17, May 1995;
 - Leighton R. B. *Principles of Modern Physics*, McGraw-Hill, 1959;
 - Merzbacher E. *Quantum Mechanics*, 3rd Ed., Wiley, 1998;
 - Millikan R. A. *Phys. Rev.* 7, 362, (1916) (Premiul Nobel în Fizică 1923, <http://www.nobel.se/physics/laureates/1923/>, pentru efectul foto-electric, menționat în mod special și în Premiul Nobel în Fizică pe anul 1921 dedicat lui A. Einstein, <http://www.nobel.se/physics/laureates/1921/index.html>, deși acesta din urmă a prezentat conferința Nobel în Teoria Relativității, puțin înțeleasă și acceptată la acea vreme de unii membrii ai comitetului Nobel);
 - Ohanian H. *Physics*, 2nd Ed Expanded, W. W. Norton, 1989;
 - Pauling L. și Wilson E. B. *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935;
 - Richtmyer F.K., Kennard E.H., și Cooper J. N, *Introduction to Modern Physics*, 6th Ed, McGraw-Hill, 1969;
 - Rohlf, J. W. *Modern Physics from A to Z0*, Wiley, 1994;

- Serway R. A. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, 3rd Ed., Saunders College , 1990;
 - Serway R. A., Moses C. J., și Moyer C. A., *Modern Physics*, 2nd Ed., Saunders College , 1997;
 - Thornton S. T. și Rex A. *Modern Physics for Scientists and Engineers*, Saunders College Publishing, 1993;
 - Tipler P. A. *Elementary Modern Physics*, Worth, 1992;
 - Tipler P. A. și Llewellyn R. A. *Modern Physics*, 3rd Ed., W.H. Freeman, 1999;
 - Trefil J. A., *The Moment of Creation*, MacMillan, 1983;
 - Turner M. S. *Physics Today* 54, 10, 2001;
 - Weinberg S. *The First Three Minutes*, Bantam Books, 1977;
 - White H. E. *Modern College Physics*, 6th Ed., van Nostrand Reinhold, 1972;
 - Young H. D. *Optics and Modern Physics*, McGraw-Hill, 1968
54. Putz M. V. *Int. J. Quantum Chem.* 106, 361, 2006.
55. Premiul Nobel în Chimie pe anul: Alfred Werner (University of Zurich Zurich, Switzerland) "pentru recunoașterea contribuțiilor sale în studiul legării atomilor în molecule prin care s-au clarificat investigațiile precedente și s-au deschis noi direcții de studiu în special în chimia inorganică" (<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1913/index.html>)
56. *** Noțiuni elementare de fizică și chimie în „Hyper-fizică”: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>
57. *** Note de curs în “Chimia complexelor metalelor tranziționale”, Prof. Robert J. Lancashire, The Department of Chemistry, University of the West Indies:
<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/C21Jout.html>
58. *** Despre chimia complexelor metalelor tranziționale, în ordine alfabetică:
- Cotton F.A., Wilkinson G. și Gaus P.L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1995.
 - Dou Y., *J. Chem. Educ.*, 67, 1990, 134.
 - Douglas B.E., McDaniel D.H. și Alexander J.J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1983.
 - Figgis B.N. *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, New York, 1966.
 - Greenwood N.N. și Earnshaw A. *The Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
 - Huheey J.A. *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Harper & Row, New York, 1983.
 - Kettle S.F.A. *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1998.
 - König E. *Structure and Bonding* 9, 175, 1971.

- Lever A.B.P. in Werner Centennial, *Adv. in Chem Series*, 62, 1967, Chapter 29, 430.
 - Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Edition, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1984.
 - Levine I. N. *Quantum chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1970.
 - Meissler G.L. și Tarr D.A. *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Prentice Hall, New Jersey, 1998.
 - Nicholls D. *Complexes and First-Row Transition Elements*, Macmillan Press Ltd, London 1971.
 - Purcell K.F. și Kotz J.C. *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, USA, 1977.
 - Schlafer H.L. și Gliemann G. *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
 - Shriver D.F. și Atkins P.W. *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, W.H.Freeman, New York, 1999.
 - Tanabe Y. și Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, 753 și 766.
59. *** Tabele de caractere (include și generarea automată a reducerilor la reprezentările ireductibile în grupurile importante din chimie): <http://www-theory.mpip-mainz.mpg.de/~gelessus/group.html>
60. Smith R. A. *Wave mechanics of crystalline solids*, second edition, Chapman and Hall, London, 1969.
61. Chiriac V., Putz M.V., și Chiriac A. *Cristalografie*, Editura Universității de Vest, Timișoara, 2005.
62. *** Despre cristalul cuantic, în ordinea alfabetică:
- Ascroft N. W. și Mermin N. D. *Solid State Physics*, Holt, Rinchart and Winston, New York, 1976;
 - Clark H. *Solid State Physics*, Macmillan, London, 1968;
 - Ghatak A. K. și Kothari L.S. *Introduction to Lattice Dynamics*, Addison-Wesley, Reading, 1971;
 - Madelung O. *Introduction to Solid State Theory*, Springer-Verlag, New York, 1978;
 - Omar M. A. *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley, Reading, 1975;
 - Seitz F. *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940;
 - Wannier G. H. *Elements of Solid State Theory*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1959;
 - Ziman J. M. *Principles of Theory of Solids*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1964.
63. *** Despre solidul cuantic, în ordine alfabetică:
- Altmann S. L. și Cracknell A. P. *Rev. Mod. Phys.* 37, 19 (1965);
 - Anderson P. W. *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958);
 - Asdente M. și Friedel J. *Phys. Rev.* 124, 384 (1961);
 - von der Lage F. C. și Bethe H. A. *Phys. Rev.* 71, 612 (1947);

- Bouckaert L. P., Smoluchowski R. și Wigner E. *Phys. Rev.* 50, 58 (1936)
 - Ham F. S. *Phys. Rev.* 128, 82 (1962); *ibid.*, 128, 2524 (1962)
 - Kohn W. și Rostoker N. *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954);
 - Kohn W. *Phys. Rev.* 87, 472 (1952);
 - Kuhn T. S. și Van Vleck J. H. *Phys. Rev.* 79, 382 (1950);
 - Wannier G. H. *Phys. Rev.* 64, 358 (1943); *ibid.* 52, 191 (1937);
 - Shockley W. *Phys. Rev.* 52, 866 (1937);
 - Callaway J. *Phys. Rev.* 124, 1824 (1961);
 - Van Hove Léon *Phys. Rev.* 89, 1189 (1953);
 - Bell D. G. *Rev. Mod. Phys.* 26, 311 (1954);
 - Melvin M. A. *Rev. Mod. Phys.* 28, 18 (1956);
 - Eckelt P., Madelung O., și Treusch J. *Phys. Rev. Lett.* 18, 656 (1967);
 - Ham F. S. și Segall B. *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961);
 - Segall B., *Phys. Rev.* 124, 1797 (1961)
 - Gell-Mann M. *Phys. Rev.* 106, 369 (1957);
 - Gell-Mann M. și Brueckner K. A. *Phys. Rev.* 106, 364 (1957);
 - Pines D. *Phys. Rev.* 92, 626 (1953);
 - Bohm D. și Pines D. *Phys. Rev.* 92, 609 (1953); *ibid.* 82, 625 (1951);
 - Pines D. și Bohm D. *Phys. Rev.* 85, 338 (1952).
64. *** Despre circuite electronice, în ordinea alfabetică:
- Batlogg B. *Physics Today* 44, June 1991, p44.
 - Blackwood O. H., Kelly W. C. și Bell R. M. *General Physics*, 4th Edition, Wiley, 1973.
 - Blatt F. J. *Modern Physics*, McGraw-Hill, 1992
 - Brown W. F. *Magnetic Materials*, Ch 8 in the *Handbook of Chemistry and Physics*, Condon and Odishaw, eds., McGraw-Hill, 1958.
 - Clarke J. *Scientific American* 271, Nr. 2, August 1994, p 46.
 - Diefenderfer J. și Holton B. *Principles of Electronic Instrumentation*, 2nd Ed., Saunders College Publ., 1994.
 - Fishbane P. M., Gasiorowicz S. și Thornton S. *Physics for Scientists and Engineers*, 2nd Ed extended, Prentice Hall, 1996.
 - Floyd T. L. *Electric Circuit Fundamentals*, 2nd Ed., Merrill, 1991
 - Floyd T. L. *Electronic Devices*, 3rd Ed., Merrill, 1992
 - Horowitz P. și Hill W. *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, 1980, 2nd Ed, 1989.
 - Jones E. R. și Childers R. L. *Contemporary College Physics*, Addison-Wesley, 1990.
 - Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, (1996).
 - Kittel C. și Kroemer H. *Thermal Physics*, 2nd Ed., W. H. Freeman, 1980.
 - Lubkin G. B. *Physics Today* 49, March 1996, p48.
 - Myers H. P. *Introductory Solid State Physics*, 2nd. Ed., Taylor & Francis, 1997.
 - Ohanian H. *Physics, 2E Expanded*, WW Norton, 1989.

- Schroeder D. V. *An Introduction to Thermal Physics*, Addison-Wesley, 2000.
 - Simpson R. E. *Introductory Electronics for Scientists and Engineers*, 2nd Ed., Allyn and Bacon, 1987
 - Sproull R. L. și Phillips W. A. *Modern Physics: The Quantum Physics of Atoms, Solids and Nuclei*, Wiley, (1980).
 - Thornton S.T. și Rex A. *Modern Physics for Scientists and Engineers*, Saunders College Publishing, 1993.
65. Premiul Nobel în Fizică pe anul 1956: William Bradford Shockley (Semiconductor Laboratory of Beckman Instruments, Inc. Mountain View, CA, USA), John Bardeen (University of Illinois Urbana, IL, USA), Walter Houser Brattain (Bell Telephone Laboratories Murray Hill, NJ, USA) pentru “cercetarea lor în domeniul semiconductorilor și descoperirea efectului de tranzistor”:
<http://www.nobel.se/physics/laureates/1956/index.html>
66. Premiul Nobel în Fizică pe anul 2000: Zhores I. Alferov (A.F. Ioffe Physico-Technical Institute St. Petersburg, Russia, ¼ din premiu pentru „cercetarea de bază în tehnologia informației și a comunicării”), Herbert Kroemer (University of California, Santa Barbara, CA, USA, ¼ din premiu pentru „dezvoltarea heterostructurilor semiconductoare folosite în optoelectronică și în electronica de mare viteză), Jack S. Kilby (Texas Instruments Dallas, TX, USA, ½ din premiu pentru „contribuția sa la invenția circuitului integrat”):
<http://www.nobel.se/physics/laureates/2000/>
67. Premiul Nobel în Chimie pe anul 2000: Alan J. Heeger (University of California Santa Barbara, CA, USA), Alan G. MacDiarmid (University of Pennsylvania Philadelphia, PA, USA) și Hideki Shirakawa (University of Tsukuba Tokyo, Japan) pentru: “descoperirea și dezvoltarea polimerilor conductori”:
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/index.html>.
68. *** Despre polimeri conductori, în ordinea alfabetică:
- Chiang C.K., Druy M.A., Gau S.C., Heeger A.J., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Park Y.W. și Shirakawa H., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1013 (1978).
 - Chiang C.K., Fischer C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C. și MacDiarmid A.G. *Phys. Rev. Letters* 39, 1098 (1977).
 - Feast W.J., Tsibouklis J., Pouwer K.L., Gronendaal L. și Meijer E.W. *Polymer* 37, 5017 (1996).
 - Ito T., Shirakawa H. și Ikeda S. *Polym. Chem. Ed.* 12, 11 (1974).
 - Kanatzidis M.G. *Chem. Eng. News* 3, 36 (1990).
 - Roth S. *One-Dimensional Metals*, Weinheim VCH, 1995.
 - Salaneck W. R., Lundström I., și Rånby B. (Ed's) *Nobel Symposium in Chemistry: Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Oxford, 1993.

69. *** Despre efectul de electroluminescență în polimerii conjugați:
- Berggren M., Inganäs O., Gustafsson G., Gustafsson-Carlberg J.C., Rasmusson J., Andersson M.R., Hjertberg T. și Wennerström O. *Nature* 372, 444 (1994).
 - Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L. și Holmes A.B. *Nature* 347, 539 (1990).
 - Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Dos Santos D.A., Bredas J.L., Lögdlund M. și Salaneck W.R. *Nature* 397, 121 (1999).
 - Groenendaal L.B., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., și Reynolds J.R. *Adv. Mater.* 12(7), 481 (2000).
70. *** Despre teoria transferului electronic molecular:
- Larsson S. și Rodriguez-Monge L., *Int. J. Quant. Chem.* 63, 655 (1997).
 - Marcus R.A., *J. Chem. Phys.* 36, 966, 979 (1956); *Annual Rev. Phys. Chem.* 15, 155 (1964).
 - Winokur M., Moon Y.B., Heeger A.J., Barker J., Bott D.C. și Shirakawa H. *Phys. Rev. Letters* 58, 2329 (1987).
71. *** Despre tehnologia circuitelor electronice:
- de Leeuw D. *Physics World*, March (1999) 31.
 - Gleason R.E. *Science Spectra* 20, 32 (2000).
72. *** Despre Moletronică (electronică moleculară); referințele sunt complete, date inclusiv cu titlurile lucrărilor, în ordine cronologică inversă, fiind elaborate în grupul Prof. Seminario (University of South Carolina, USA):
- Seminario J. M., Derosa P. A., și Bastos J. L., Theoretical Interpretation of Switching in Experiments with Single Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10266-10267 (2002).
 - Seminario J. M., Zacarias A. G., și Derosa P. A., Analysis of a dinitro based molecular device, *J. Chem. Phys.* 116, 1671-1683 (2002).
 - Derosa P. A., Zacarias A. C., și Seminario J. M., Application of Density Functional Theory to the Study and Design of Molecular Electronic Devices: The Metal-Molecule Interface, *Reviews in modern quantum chemistry: A celebration of the contributions of Robert G Parr*, Ed. Sen K.D., World Scientific, Singapore, 1537-1567 (2002).
 - Derosa P. A., Seminario J. M., și Balbuena P. B., Properties of Small Ni-Cu Bimetallic Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 105, 7917-7925 (2001).
 - Seminario J. M., De La Cruz C. E., Derosa P. A. A Theoretical Analysis of Metal-Molecule Contacts, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 5616-5617 (2001).
 - Derosa P. A. și Seminario J. M. Electron Transport through Single Molecules: Scattering Treatment using Density Functional and Green Function Theories, *J. Phys. Chem. B*, 105, 471-481 (2001).
 - Seminario J. M. și Derosa P. A. Molecular Gain in a Thiotolane System, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12418-12419 (2001).

- Seminario J. M., Zacarias A. G., și Derosa P. A. Theoretical Analysis of Complementary Molecular Memory Devices, *J. Phys. Chem. A*, 105(5), 791-795 (2001); imaginea din articol a aparut pe coperta jurnalului.
- Politzer P., Murray J. S., Seminario J. M., Lane P., Grice M. E., și Concha M. C. Computational characterization of energetic materials, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 573, 1-10 (2001).
- Harrison B. C., Seminario J. M., Bunz U. H. F., și M. L. Myrick, Lowest Electronic Exited States of Poly (para-cyclobutadienylencyclopentadienylcobalt)butadienylene, *J. Phys. Chem. A* 104 5937-5941 (2000).
- Seminario J. M., Zacarias A. G., și Tour J. M., Theoretical Study of a Molecular Resonant Tunneling Diode, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 3015 3020 (2000).
- Seminario J. M., Zacarias A. G., și Tour J. M., Molecular Current-Voltage Characteristics, *J. Phys. Chem. A* 103 7883-7887 (1999).
- Zacarias A. G., Castro M., Tour J. M., și Seminario J. M., Lowest Energy States of Small Pd Clusters Using Density Functional Theory and Standard ab Initio Methods. A Route to Understanding Metallic Nanoprobes, *J. Phys. Chem. A* 103, 7692-7700 (1999).
- Balbuena P. B., Derosa P. A., și Seminario J. M., Density Functional Theory Study of Copper Clusters, *J. Phys. Chem. B* 103 2830-2840 (1999).
- Seminario J. M., Zacarias A. G., și Tour J. M., Molecular Alligator Clips for Single Molecule Electronics. Studies of Group 16 and Isonitriles Interfaced with Au Contacts, *J. Am. Chem. Soc.* 121 411-416 (1999).
- Seminario J. M., Zacarias A. G., și Tour J. M., Theoretical Interpretation of Conductivity Measurements of a Thiotolane Sandwich. A Molecular Scale Electronic Controller, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 3970-3974 (1998).
- Tour J. M., Kozaki M., și Seminario J. M., Molecular Scale Electronics: Synthetic and Computational Approaches to Nanoscale Digital Computing, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8486-8493 (1998).
- Politzer P., Seminario J. M., și Concha M., Energetics of Amonium dinitramide decompositions Steps, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 427, 123-129 (1998).
- Choi D.-S., Huang S., Huang M., Barnard T. S., Adams R. D., Seminario J. M., și Tour J. M., Revised Structures of N-Substituted Dibrominated Pyrrole Derivatives and Their Polymeric Products. Termaleimide Models with Low Optical Band Gaps, *J. Org. Chem.* 63, 2646-2655 (1998).
- Boudreaux E. A. și Seminario J. M., SCMEH-MO calculations on lanthanide systems V. A comparison of DFT and SCMEH-MO methods on Nd(CO)₆, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 425, 25-28 (1998).



- Seminario J. M. și Tour J. M., Systematic Study of the Lowest Energy States of Aun(n=1-4) Using DFT, , *Int J. Quantum Chem.* 65, 749 (1997).
 - Seminario J. M., A Combined DFT/MD procedure for the study and Design of Materials, in *Computational Chemistry and Chemical Engineering*, edited by G. Cisneros, J. A. Cogordan, M. Castro and C. Wang, World Scientific, Singapore, 1997, p. 255-267.
73. *** Referințe în nano-tehnologie: <http://www.nano.gov/courses.htm>
 74. *** Despre Viktor Vasarely: <http://www.vasarely.org/>
 75. *** Despre Paul de Vree:
http://www.ubu.com/historical/de_vree/de_vree.html
 76. *** Despre Varese: <http://csunix1.lvc.edu/~snyder/em/varese.html>
 77. *** Despre Xenakis: <http://www.karadar.net/Works/xenakis.html>
 78. *** Despre Nikolas Schoeffler: <http://www.olats.org/schoffer/>
 79. *** Despre Lilian Lijn:
<http://art.dada.it/lijn/>, <http://www.lijn.net/index.html>
 80. *** Despre Paola Levi Montalcini:
<http://www.fototensioni.net/plm.html>,
<http://www.luxflux.net/artists/levi/biog.htm>,
<http://www.caffeeuropa.it/immagini/124immagini-MostraMontalcini.html>,
<http://erewhon.ticonuno.it/riv/scienza/levi/biografia.htm>,
<http://lgxserver.uniba.it/lei/rasseгна/montalci.htm>.
Sora geamană, Rita este laureată a Premiului Nobel pentru Medicină pe anul 1986: <http://www.nobel.se/medicine/laureates/1986/>
 81. *** Despre Constantin Brâncuși:
http://www.guggenheim-venice.it/italiano/06_artisti/brancusi.htm,
<http://www.metmuseum.org/>,
http://www.artic.edu/aic/collections/modern/index_pc.html.

INDEX ALFABETIC SELECTIV

A

acizii nucleici · 33
ADN · 33, 34, 37, 39, 40, 51, 235
aliaje · 25
aminoacizi · 34, 35, 37, 39, 247
aproximația Hückel · 163, 164, 168
aproximație adiabatică · 153
ARN · 37, 39, 40, 51
atom · 12, 13, 21, 22, 27, 28, 32, 35,
41, 46, 48, 57, 66, 68, 69, 97, 100,
105, 110, 113, 114, 158, 160, 171,
176, 179, 194, 236, 240, 246, 250
axe cristalografice · 100, 180

B

backbonding · 143, 144
banda de conducție · 42, 45, 213,
218, 219, 220
benzi energetice · 42, 176, 196, 197,
204, 205, 207, 211
Bethe · 135, 141, 252
biomoleculă · 51
biopolimeri · 33, 51
bio-senzori · 235
Bohr · 28, 106, 126, 131, 224, 244,
247, 248

C

câmpul cristalin · 117, 118, 119,
120, 123, 125, 127, 128, 131, 132,
134, 137, 143, 200
caractere · 141, 142, 154, 156, 157,
160, 252

carbon · 21, 22, 32, 34, 35, 44, 45,
113, 231
catalizator · 45, 50
celula unitate Wigner-Seitz · 185
celulă cubică · 185
celulă elementară · 96
celulă fundamentală · 96
celulă unitară · 18
celule primitive · 97, 185
celulele unitate Bravais · 184
centrul zonei Brillouin · 210
chiralitatea · 80
CIP · 229, 230, 236
circuite integrate · 229
clor · 30, 114
clusteri · 40, 44, 45, 235
cod genetic · 40
colector · 228, 229
combinație liniară · 60, 133
complexe ionice · 139
comutativitate · 61, 173
condiția de frontieră Born-von
Karman · 201
conductor · 42, 219, 231, 233
configurația · 28, 32, 129, 130, 131,
134, 137, 145, 153, 154
configurații multielectronice · 129
coordinare · 113, 114, 120, 122, 127,
132, 137, 138, 146, 149
coordonatetele sferice · 106
cristale · 24, 40, 41, 171, 197, 205,
206, 211, 215
cuplări Russell-Saunders · 129
curent termic · 227
curentul electric · 219

D

de Broglie · 187, 236, 248
 degenerare · 130, 145
 delta Kronecker · 155, 162, 163
 Democrit · 21
 densitate a stărilor electronice · 191
 densitatea de stări · 192, 194, 218
 determinantul secular · 121, 124, 125, 163, 164
 diagrama orbitalilor moleculari · 142
 diagrama Tanabe-Sugano · 137, 139
 diagrame Tanabe-Sugano · 138
 diamant · 21, 44, 220
 difracție · 53, 239, 240, 241, 244
 diodă · 225, 227, 228
 dipol · 30, 66
 Dipolul · 74
 direcțiile cristalografice · 181, 184
 distanța interplanară · 99, 179, 180, 182, 195
 dopaj · 227, 233, 235

E

efect Jahn-Teller cooperativ · 146
 eigen-funcții · 59, 60, 61, 62, 105, 106, 153, 159, 164, 172, 174, 196, 206, 239
 eigen-valori · 59, 62, 105, 154, 172, 173, 239
 electrochimia suprafețelor · 50
 electronegativitate · 32, 112
 electroni · 22, 27, 28, 29, 30, 32, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 57, 64, 66, 110, 112, 113, 115, 117, 127, 128, 129, 131, 134, 135, 153, 154, 188, 192, 193, 194, 198, 211, 212, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 223, 224, 225, 228, 231, 232, 235, 242, 246
 electroni liberi · 192
 element · 21, 29, 41, 89, 93, 112, 229, 230

emisie de câmp · 214
 emitor · 228, 229
 energia · 13, 22, 27, 41, 46, 47, 48, 62, 64, 65, 66, 67, 111, 115, 118, 126, 131, 145, 147, 162, 171, 188, 189, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 203, 212, 214, 215, 217, 219, 220, 223, 224, 227, 232, 239, 247, 249
 energie · 21, 27, 28, 42, 47, 48, 57, 58, 111, 117, 121, 126, 130, 131, 139, 165, 169, 188, 192, 194, 196, 197, 213, 214, 216, 217, 218, 233, 235, 242, 243, 247, 249
 entropie · 212

F

Fermi · 8, 21, 42, 43, 192, 193, 194, 197, 198, 199, 211, 212, 213, 214, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226
 fluorescență · 49, 50
 formalism al golurilor · 128
 fotoelectron · 47, 48
 fotoni · 27, 48, 214, 228, 246
 fullerene · 21, 46
 funcția de undă · 63, 64, 65
 funcție de stare · 60, 154, 188
 funcție Fermi · 42

G

gaz nobil · 30
 goluri · 128, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 223, 224, 225
 grafit · 21, 44
 groapă de potențial · 189
 grup · 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 100, 102, 132, 133, 149, 154, 155, 156, 158, 159, 215, 218
 grupuri abstracte · 92
 grupuri punctuale de simetrie · 89
 grupurile cristalografice · 100

H

Hamiltonian · 60, 61
Hamiltonianul · 58, 61, 62, 120, 121, 154, 172
Heisenberg · 11, 40, 239
Heliu · 44, 64
Hidrogen · 22
HOMO · 145, 232, 233, 235
Hubble · 22, 23

I

imaginea electronilor liberi · 190
impurități · 220, 223, 224
indexarea Miller · 180, 181
indicii Miller · 98, 99
integrala Coulomb · 162
integrala de acoperire · 162
integrala de rezonanță · 162
interstiții · 117
inversie · 68, 69, 74, 80, 82, 93, 119, 155, 217
ioni negativi · 30, 225
ioni pozitivi · 41, 45, 225
ionul central · 117, 120, 123, 126, 128, 141, 144
izolator · 42, 198, 199
Izomorfismul · 92
izotopi · 21, 22

Î

împrăștiere Bragg · 216

J

jonțiuni · 225

K

Kepler · 18, 19, 81, 250

L

lanțurile polimerice · 234
LASER · 227, 228
LCAO · 7, 151, 162, 163, 164, 165, 174, 176, 205
LED · 228
legatura dativă · 143
legatura de hidrogen · 33
legatura peptidă · 37
legătura ionică · 40, 41
legătura metalică · 40, 41, 42
legături chimice · 29, 30
legături covalente · 32, 33, 41
legături duble · 231, 233
lege de compoziție internă · 83, 84
legea acțiunii maselor · 219
Leucip · 21
Lewis · 29, 57, 62, 141, 244, 247
ligand · 51, 113, 138, 143, 144
localizarea electronilor · 200
LUMO · 232, 233, 235

M

macromolecule · 33
marea teoremă ortogonală · 155, 158
marginea zonei Brillouin · 197, 210, 216
masă efectivă · 215, 221
mecanica cuantică · 57, 154
metale · 24, 25, 45, 112, 197, 219
metal-ligand · 46, 50, 51, 144
metaloptidele · 52
modelul electronilor legați · 207
modelul electronilor quasi-liberi · 195, 205
modelul Kronig-Penney · 200
molecula de alil · 160, 161, 165
molecule · 29, 30, 32, 33, 34, 40, 53, 68, 80, 95, 113, 153, 158, 168, 169, 235, 236, 251
moment de spin total · 130

moment orbital total · 129
 momentul magnetic · 107
 muchie de absorbție · 48
 Mulliken · 117, 155, 157, 158, 244

N

nanotub · 46
 Nebula · 22, 23, 24
 nemetale · 25
 nivel Fermi · 214
 nor electronic · 32
 normalizare · 59, 62, 106, 121, 126,
 154, 161, 164, 165, 191, 205
 nucleu · 21, 27, 28, 46, 66, 111, 117,
 188
 numărul cuantic · 106, 107, 111,
 115, 224

O

observabile · 60
 octaedric · 117, 122, 127, 147
 oglindire · 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76,
 78, 80, 82, 88, 93
 operatori · 57, 58, 60, 61, 154
 operația identitate · 75
 operații de simetrie · 89, 133, 155,
 172
 OptArt · 239
 orbital molecular de anti-legătură ·
 166
 orbital molecular de legătură · 165
 orbital molecular de ne-legătură ·
 165
 orbitali · 22, 23, 27, 28, 110, 115,
 118, 126, 129, 132, 133, 134, 141,
 143, 146, 149, 159, 160, 161, 162,
 163, 164, 166, 174, 175, 176, 207,
 208
 orbitali cristalini de legătură · 174,
 176

orbitalii cristalini · 174, 175, 176,
 205, 215
 orbitalii hibridi · 142
 ordinul grupului · 85, 90, 93, 156,
 157
 oxigen · 24, 32, 114, 115

P

Pauli · 27, 28, 41, 111, 128, 129,
 134, 232, 239, 244, 247
 Pauling · 114, 141, 244, 247, 250
 Pământul · 81
 perturbație · 120, 121, 123, 128, 195
 PIN · 227
 Planck · 58, 119, 246, 248
 planele cristalografice · 179, 181,
 188
 polarizare electrică · 30
 polaron · 233
 poliacetilena · 231, 233
 polimer · 231, 233, 235
 polinoamele Legendre · 124
 potasiu · 41, 45
 potențial · 46, 50, 107, 123, 176,
 189, 190, 194, 195, 197, 199, 200,
 202, 203, 205, 214, 215, 219, 225,
 226, 231, 232, 233, 235, 239, 249
 potențialul cristalin · 122, 200, 202,
 223
 prima zona Brillouin · 191, 197, 198
 Principiul de Excluziune · 29, 41
 probabilitate · 22, 28, 109, 110, 200,
 202, 211
 produsul direct · 133
 proiecție cristalografică · 179
 proteine · 38, 39, 40, 51, 52, 53, 244,
 248
 proton · 21, 22, 246
 psihologia materiei · 240
 punct cuantic · 236
 puncte structurale · 68, 71, 168

R

radiațiile X · 46
raze catodice · 229
reflexie · 69, 70, 72, 73, 74, 75, 78, 80, 82
regula lui Laporte · 139
regula spinului · 139
regulă baricentrică · 118
regulile lui Hund · 131
reprezentare reductibilă · 158
reprezentări ireductibile · 133, 135, 156, 157, 159, 164
repulsia interelectronică · 130
rețea reciprocă · 179, 182
rețeaua cristalină · 98, 189, 209
rețeaua directă · 180, 182, 184, 185, 186, 187, 198
rotație · 27, 50, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 87, 88, 93, 107
rotațiile improprii · 78, 79
roto-reflexiile · 75

S

SALC · 159, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167
sarcină electrică · 11, 21
Schödinger · 61, 62, 63
semiconductor · 42, 219, 223, 224, 225, 230, 235
semiconductori intrinseci · 220
serii spectro-chimice · 144
Shönflies · 90
simetrie · 13, 14, 50, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 96, 97, 100, 101, 102, 117, 118, 120, 127, 128, 132, 133, 134, 135, 138, 140, 141, 144, 145, 146, 148, 149, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 164, 167, 172

simetrie octaedrică · 146
simetrii cristalografice · 76
similaritate · 87, 88, 154
sistem secular · 121
sisteme cristaline · 100, 182, 183
sistemul periodic · 29, 32
solidele platonice · 81
soliton · 234
spin · 27, 28, 41, 107, 111, 129, 130, 131, 132, 134, 137, 138, 139, 145, 146, 147, 192, 232, 239
spinelii · 147
spini · 27, 134
spinul · 130, 135, 145, 153
starea de oxidare · 49, 113, 114, 146
starea fundamentală · 65, 131, 139
statistica Fermi-Dirac · 42
straturi atomice · 14, 28
structură · 29, 30, 34, 37, 38, 39, 41, 45, 48, 50, 52, 69, 71, 74, 83, 97, 107, 112, 239, 241, 244, 245
subgrupuri · 86, 87
substanța · 27

Ș

șir reticular · 98, 169, 170, 171, 180

T

tablă a caracterelor · 156
temperatură Fermi · 212
teorema Bloch · 174, 205, 208
Teorema Jahn-Teller · 145
termoemisie · 213
tetraedric · 88, 127
translație · 69, 96, 172, 173, 174
tranzistor · 228, 229, 254
tranziții · 127, 138, 139, 140

U

unda asociată · 40, 49

unde electromagnetice · 22, 23, 47,
246
unitate de masă atomică · 21
Univers · 21, 22, 24

V

valență · 13, 14, 29, 30, 31, 32, 40,
41, 42, 43, 64, 112, 113, 117, 128,
131, 141, 147, 188, 189, 194, 197,
213, 214, 215, 218, 219, 223

van der Waals · 7, 30, 64, 67
vectori de bază · 97
vectori fundamentali · 96
vectorul de undă · 188, 190, 193,
194, 215, 217
viteza Fermi · 193, 194

Z

zonă de golire · 225
Zonele Brillouin · 185