

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

En la *mayoría de moléculas*, los enlaces entre los átomos que las constituyen no es mediante la interacción coulombiana que hemos analizado en el caso del enlace iónico. Se necesita tener en cuenta el llamado enlace covalente.

## Algunas propiedades

- Es necesario el cálculo explícito de las energías de los electrones en diferentes configuraciones (para diferentes funciones de onda) de los átomos mediante la ecuación de Schrödinger para analizar este tipo de enlace.

### La configuración con menor energía asociada será la que dé lugar al enlace

- La energía de un sistema de átomos con un orbital parcialmente lleno es menor si éste se completa (Ejemplo: al átomo de hidrógeno le falta un electrón para completar el orbital 1s, por lo que forma la molécula de H<sub>2</sub> en que cada átomo comparte un electrón)

- Una forma de reducir la energía del sistema es la compartición de electrones del orbital parcialmente lleno entre átomos, de modo que todos ellos acaben con todos los orbitales completos. Compartir electrones significa que la función de onda está extendida a ambos átomos. **Este es el enlace covalente.**

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

- Es un **enlace fuerte** (comparable al iónico). Cristales como el diamante, el Si y el Ge (grupo IV de la Tabla Periódica) tienen enlace covalente
- Es **muy direccional**. La dirección está relacionado con la *f.d.o.* de los electrones enlazantes. Esta dirección será tal que **los orbitales de los electrones de átomos vecinos solapen en el espacio los más posible.**

Los electrones que forman el enlace tienden a estar **localizados en la región situada entre los dos átomos unidos por dicho enlace** (apantallamiento electrostático de los núcleos → menor energía)

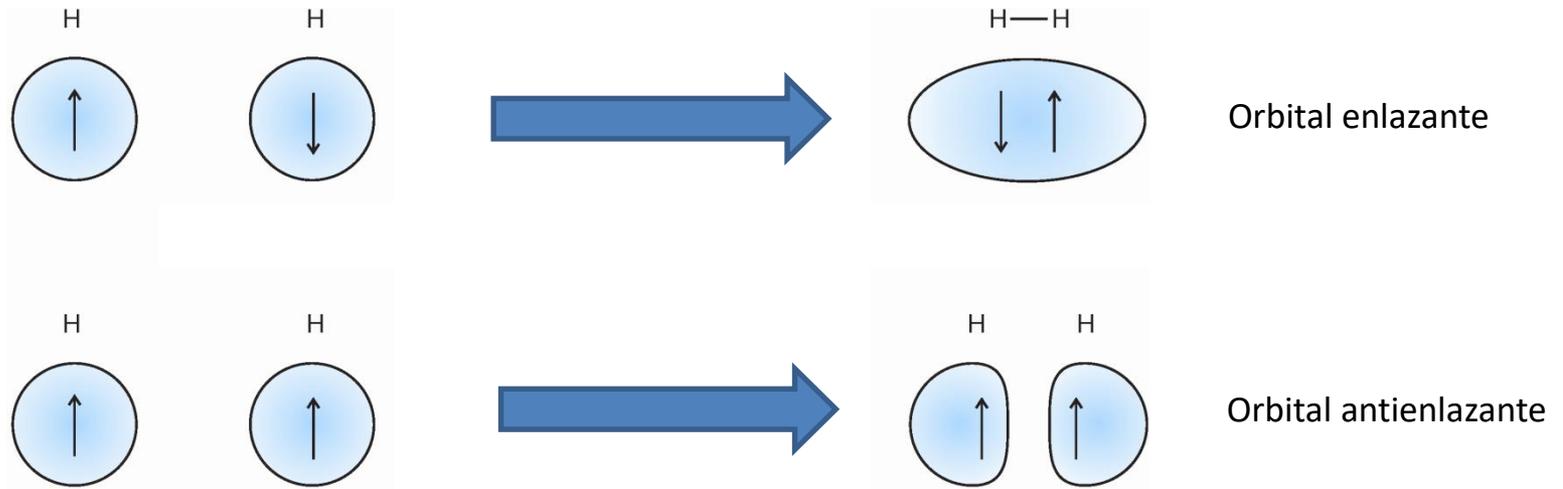
(Ppio. exclusión Pauli →  $e^-$  con todos los  $n^{os}$  cuánticos iguales no pueden ocupar el mismo espacio)

Para que las *f.d.o.* de los electrones enlazantes solapen más (estén más localizados entre los dos átomos) y sigan cumpliendo el principio de exclusión de Pauli **tienen que poseer espín antiparalelo**

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

Ejemplo: dos átomos de H. Distribuciones de densidad electrónica en el caso de espines paralelos (antienlazante) y antiparalelos (enlazante):

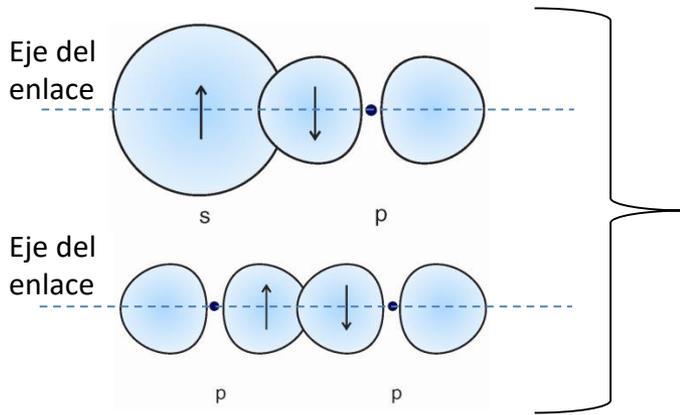


# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

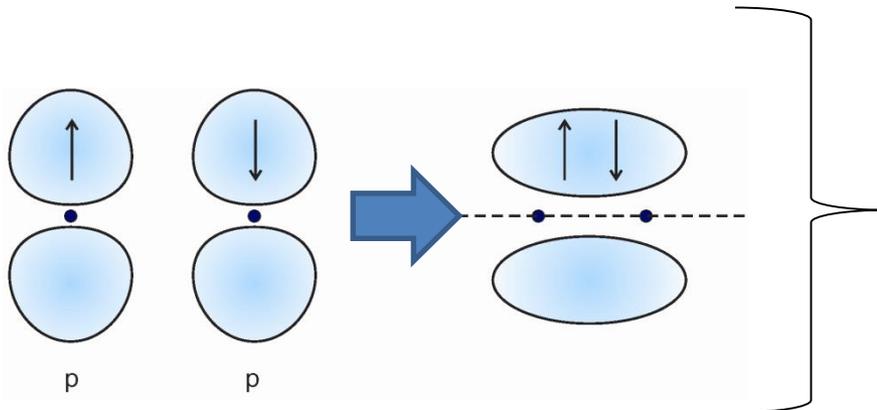
## Enlace covalente

Los orbitales que más comúnmente dan lugar al enlace covalente son los orbitales  $s$  y  $p$ .

Los enlaces a que dan lugar son simétricos alrededor del eje de enlace (que une los dos núcleos).



**Enlace  $\sigma$ :** tiene simetría de rotación alrededor del eje del enlace, por tanto, su sección transversal a lo largo del enlace recuerda al de un orbital  $s$



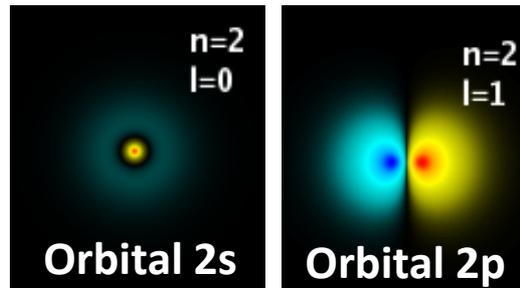
**Enlace  $\pi$ :** tiene dos lóbulos, uno a cada lado del eje que une los núcleos, por tanto, su sección transversal a lo largo del enlace recuerda al de un orbital  $p$

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

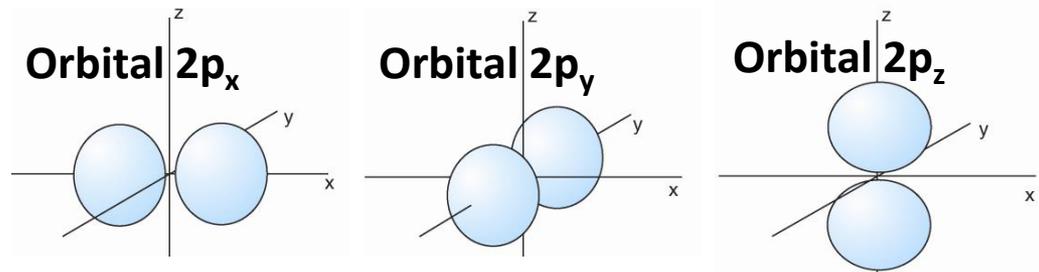
La geometría del enlace, su direccionalidad, y por tanto la geometría de la red cristalina depende de la forma de los orbitales que dan lugar al enlace.

Caso importante:



el átomo de C tiene configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$   
Orbital enlazante

Tiene 2 electrones  $2p$  para formar el enlace. La forma de estos orbitales es la siguiente:



Según estas gráficas, debería producir enlaces formando  $90^\circ$ , pero en los cristales el enlace no es así, sino formando ángulos de  $120^\circ$  en un mismo plano o formando tetraedros en 3 dimensiones.

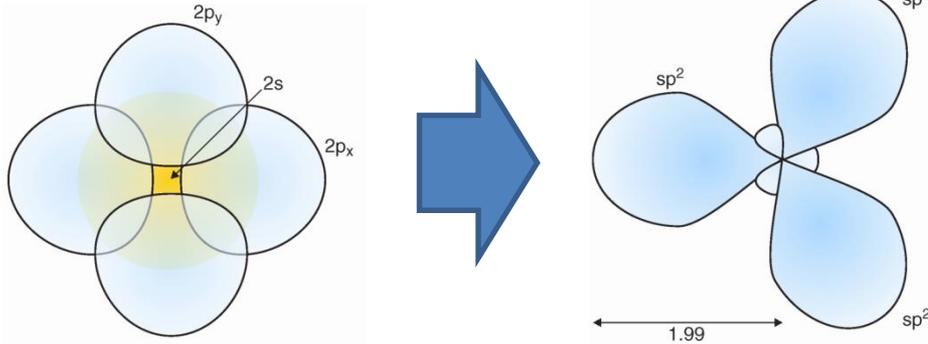
La causa es que, en este caso, para que el solapamiento de orbitales enlazantes sea máximo se produce hibridación de los orbitales  $s$  y  $p$ .

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

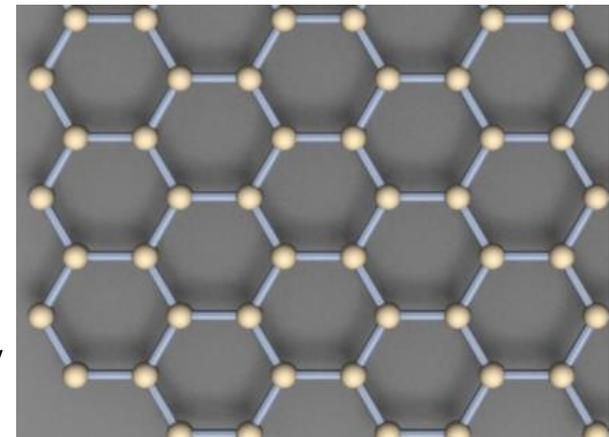
¿Qué hibridaciones son relevantes en estado sólido?

### Hibridación $sp^2$



**Orbitales híbridos  $sp^2$**  formados por la combinación de orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$ . Los ejes forman  $120^\circ$  (por ejemplo, en grafeno). Dan lugar a enlaces  $\sigma$ . El orbital  $2p_z$  es perpendicular a este plano. Da lugar a enlaces  $\pi$ .

Se da, por ejemplo, en el grafito y el grafeno

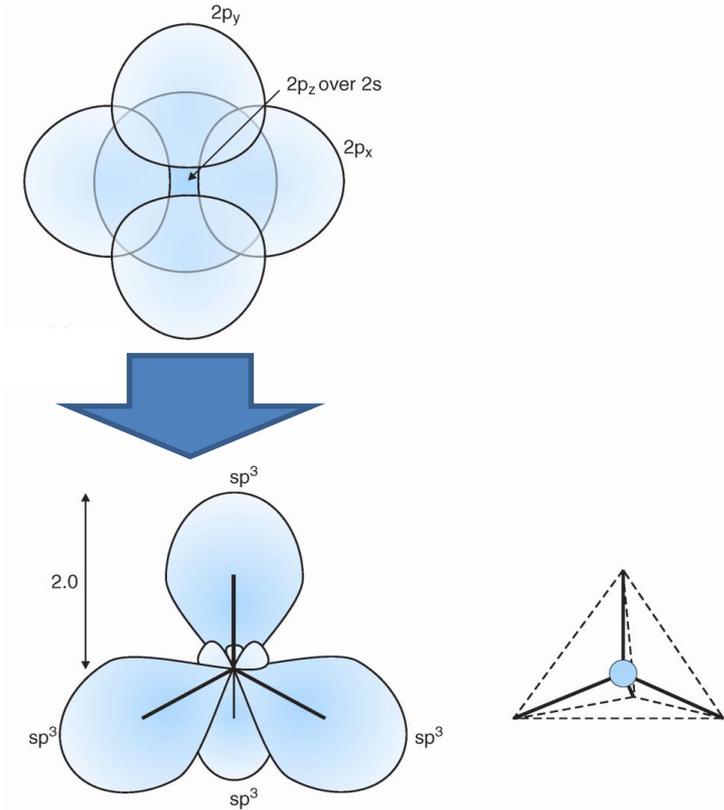


School of Physics and Astronomy  
Manchester (UK)

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

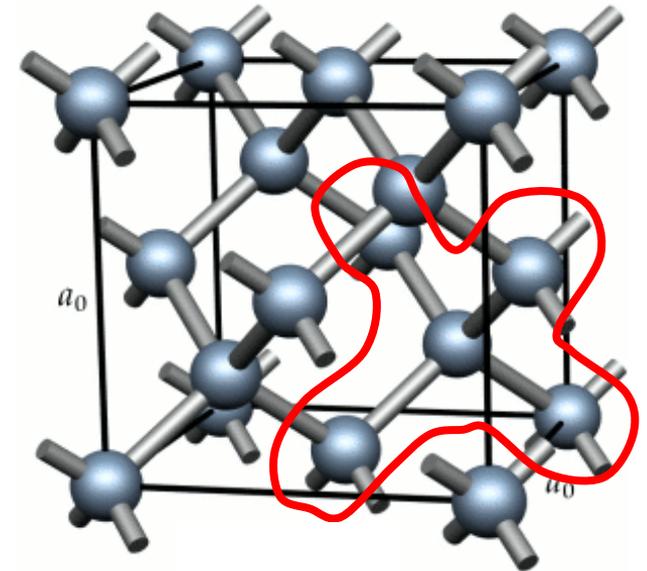
## Enlace covalente

### Hibridación $sp^3$



**Orbitales híbridos  $sp^3$**  formados por la combinación de orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  Los ejes forman un tetraedro

Diamante, silicio, germanio



<http://www.e6cvd.com/cvd/page.jsp?pageid=361>

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

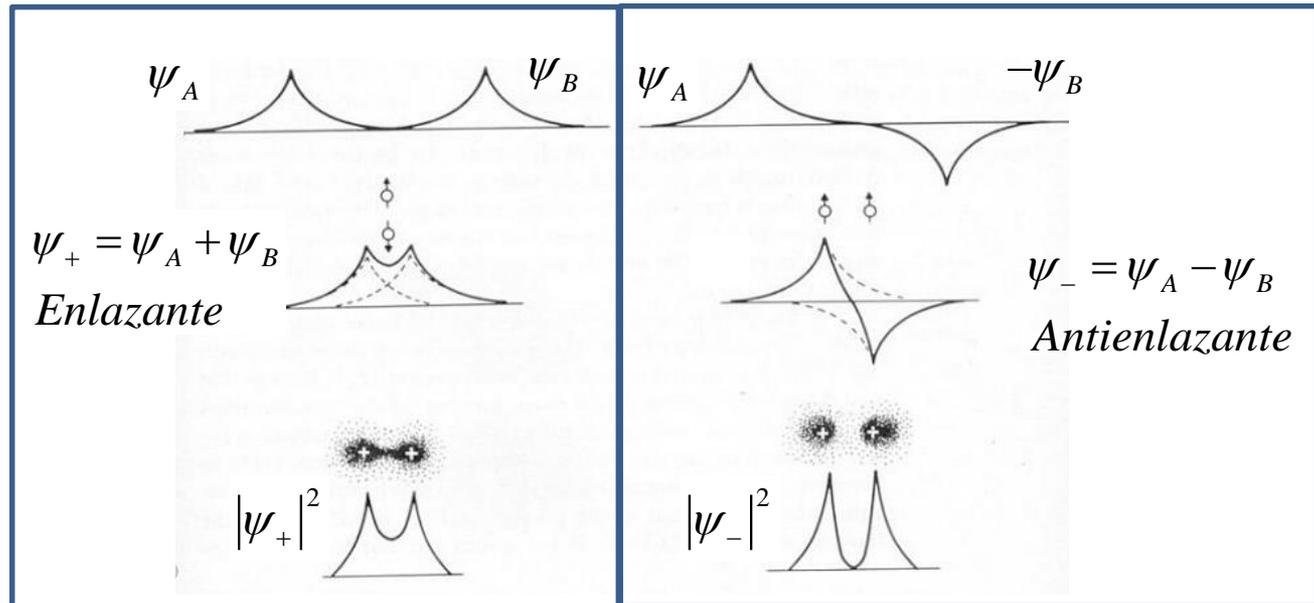
## Enlace covalente

La forma de calcular más fácilmente las energías de los electrones en una molécula es mediante la teoría de orbitales moleculares:

Algunas propiedades de este método:

- los orbitales moleculares se obtienen, en primera aproximación, como combinación lineal de los orbitales atómicos (LCAO, siglas en inglés).

*Ejemplo con sólo dos átomos, cada uno con un electrón. Ambos en el mismo orbital. A la f.d.o. del orbital en el átomo A la llamamos  $\psi_A$  y a la del átomo B la llamamos  $\psi_B$*

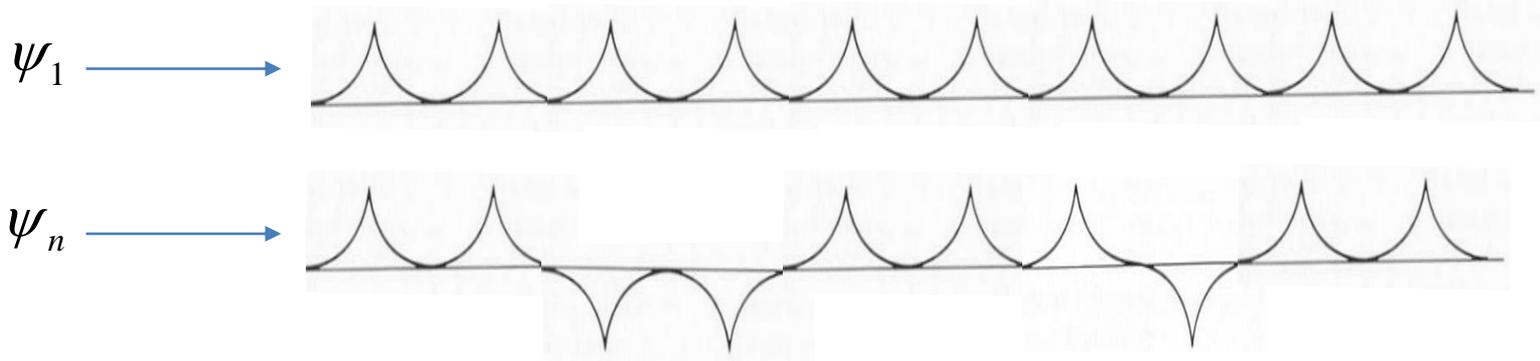


# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

- los orbitales moleculares se extienden sobre todos los núcleos. ***En un sólido, se extienden a todo el sólido.*** Esta es la base de uno de los modelos que analizaremos más adelante: el de enlace fuerte (tight binding)

Dos ejemplos de LCAO en una red unidimensional de 10 átomos



Cada *f.d.o.* molecular tiene asociada una energía  $E_n$ : da lugar a un nivel de energía

- para que produzcan un enlace, la energía total de los electrones en los orbitales moleculares ocupados tiene que ser menor que la energía total obtenida cuando los electrones ocupan los orbitales atómicos separados.

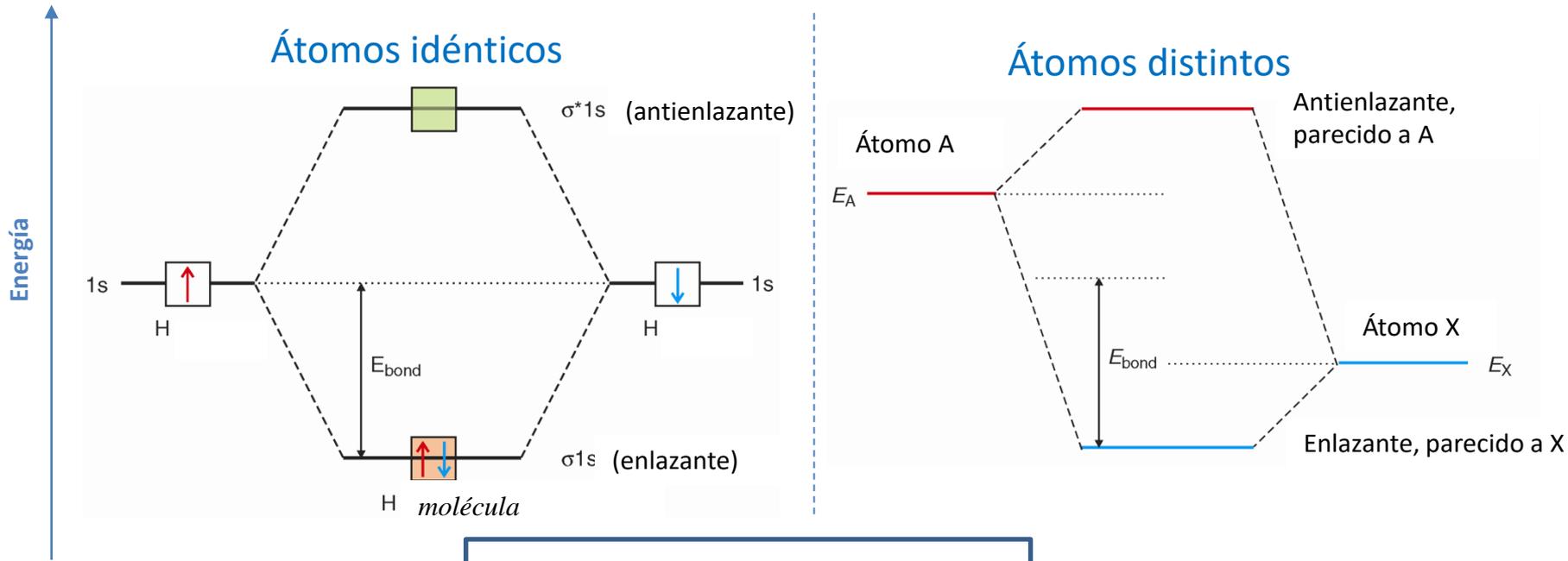
# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace covalente

### Energía de enlace

Cuando dos orbitales interactúan, los orbitales atómicos más externos de cada uno de ellos forman dos orbitales moleculares, uno con mayor energía que el otro.

El de menor energía es el orbital enlazante.

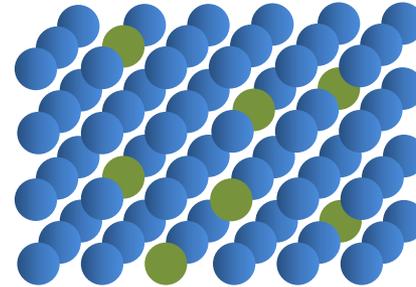
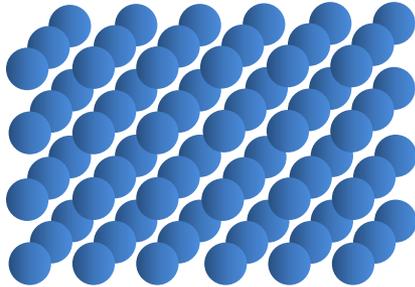


La energía de enlace es  $2E_{bond}$

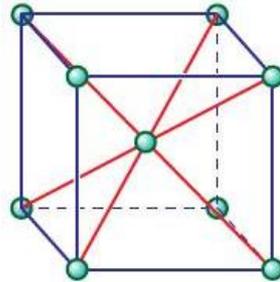
# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace metálico

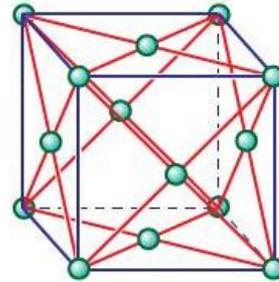
Este enlace actúa tanto entre átomos idénticos como diferentes (si son todos metálicos).



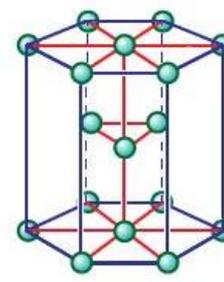
Actúa entre muchos átomos (cada uno tiene entre 8 y 12 átomos vecinos)



Ejemplo: W



Ejemplo: Cu



Ejemplo: Mg

Los electrones están deslocalizados y el enlace es no direccional. Actúa incluso en metal líquido.

El enlace permite *la fácil transferencia de los electrones a lo largo del cristal*

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Enlace metálico

Veremos el análisis y la teoría sobre la forma en que se comportan los electrones en los metales en los dos próximos temas.

Hay dos aproximaciones muy utilizadas (las veremos en detalle en los próximos temas)

- modelo de electrones libres (*free electron*)

Es el más sencillo. Supone que cada electrón no se ven afectado por los demás ni por los núcleos

- modelo de enlace fuerte (*tight-binding*)

La f.d.o. de los electrones es una combinación lineal de los orbitales atómicos

Para comprender los metales, se deben combinar ambas aproximaciones

Los cálculos más detallados utilizan un tipo de modelos más sofisticados, que se engloban en la denominada teoría de bandas.

# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

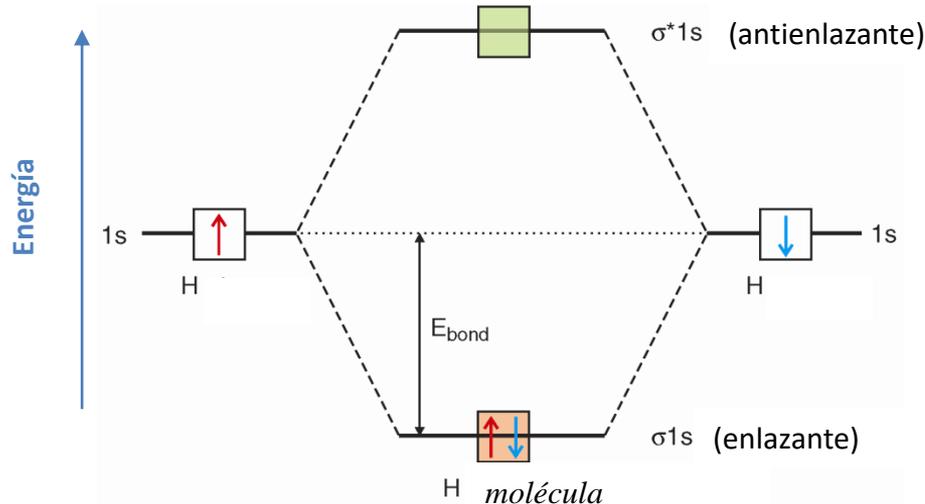
## Formación de las bandas de energía electrónicas en sólidos

Hemos visto cómo se reduce la energía de un grupo de átomos al enlazarse, respecto de la suma de energías de los átomos/iones no enlazados. Hemos hablado de niveles de energía.

Pero en los sólidos (en iónicos, metálicos y covalentes) en vez de niveles de energía (discretos), aparecen bandas de energía: grupos de niveles de energía con tan poca separación que se pueden considerar un continuo.

¿Cómo se pasa del enlace en moléculas o de unos pocos átomos a la estructura de bandas de energía electrónica de los cristales?

Sabemos que cuando dos átomos se aproximan lo suficiente, los orbitales atómicos más externos de cada uno de ellos forman dos orbitales moleculares: uno de mayor energía (antienlazante) y otro de menor energía (enlazante).



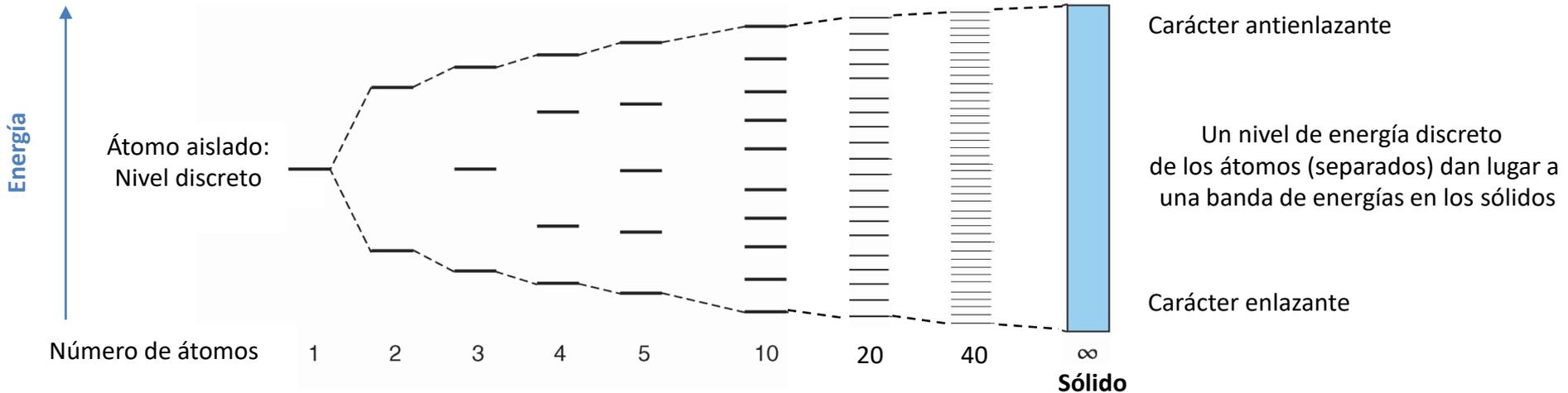
# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Formación de las bandas de energía electrónicas en sólidos

En general: al aproximarse  $N$  átomos, se forman  $N$  orbitales moleculares, cada uno con energía diferente.

Según aumenta  $N$ , la separación entre el orbital de menor energía y el de mayor tiende a ser constante: la separación energética entre orbitales consecutivos disminuye al aumentar  $N$ .

Se forman bandas de energías electrónicas en los sólidos.



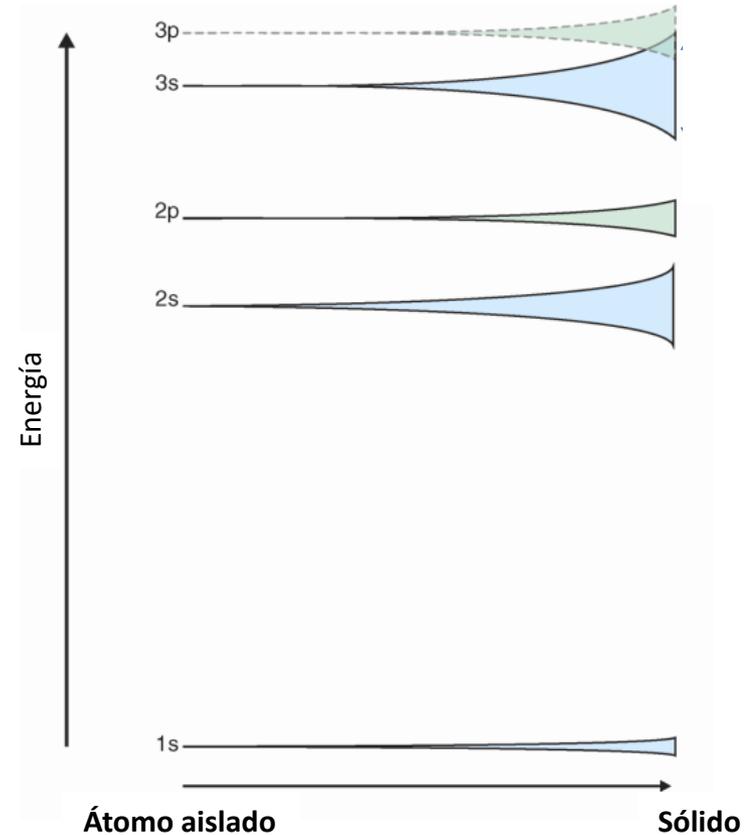
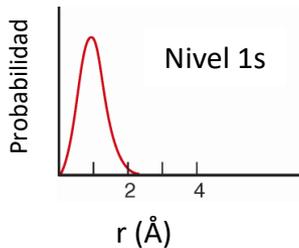
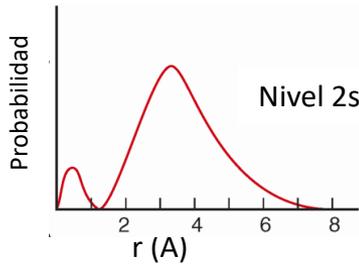
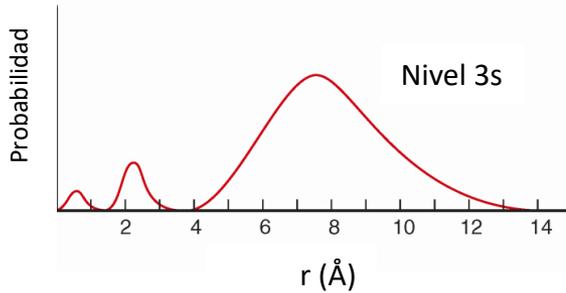
# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Bandas de energía en sólidos

Cada uno de los niveles atómicos da lugar a una banda. La anchura de cada banda depende del nivel de solapamiento espacial de los orbitales entre átomos vecinos.

Los niveles más profundos (mayor energía de enlace) dan lugar a bandas muy estrechas, mientras que los más externos dan lugar a bandas sensiblemente anchas.

En algunos casos, hay bandas que solapan.

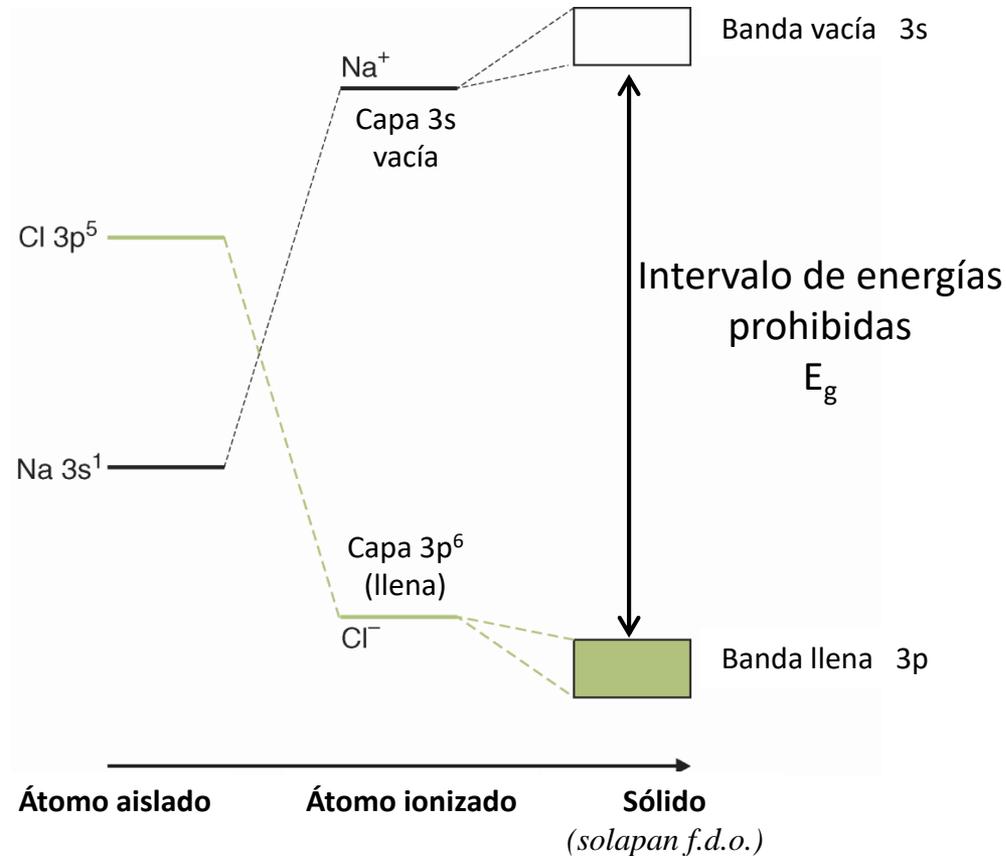


# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Bandas de energía en enlace iónico

Al ionizarse los átomos, la banda superior ocupada (en el NaCl, la debida al nivel  $3p^6$  del  $\text{Cl}^-$ ) queda completamente llena, mientras que la siguiente (en NaCl, la del nivel  $3s$  del  $\text{Na}^+$ ) queda vacía.

La distancia entre ambas bandas en el NaCl es muy grande ( $\approx 9$  eV), explicando que sea un buen aislante eléctrico.

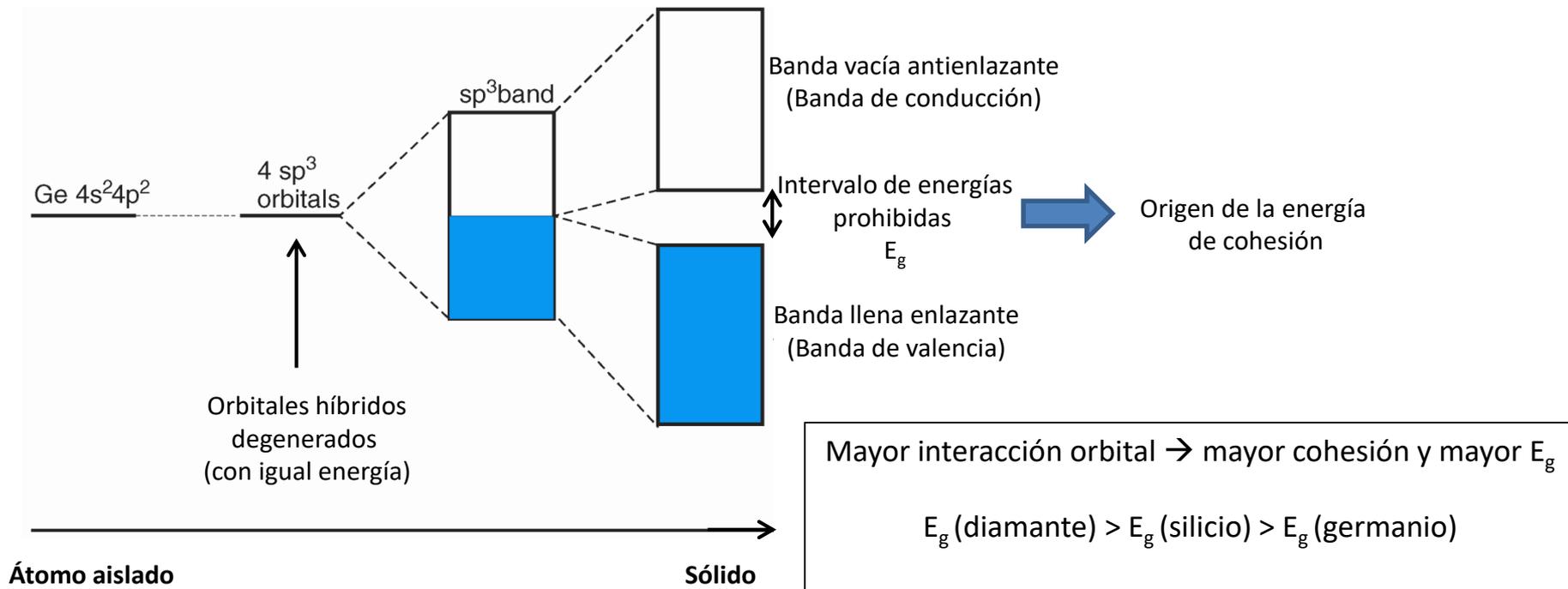


# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Bandas de energía en enlace covalente

La banda ocupada superior queda completamente llena porque:

- la configuración de cada átomo aislado es  $s^2p^2 \rightarrow$  se transforma en 4 orbitales híbridos  $sp^3$  degenerados (con la misma energía) al aproximarse suficiente. Cada uno de ellos está medio ocupado (un solo electrón)
- Se enlaza con los orbitales  $sp^3$  de los átomos vecinos (cada  $sp^3$  con un solo electrón)
- Al aproximarse suficiente, el nivel de energía  $sp^3$  da lugar a una banda semillena
- Al aproximarse más aún, la energía de la parte antienlazante aumenta debido a la repulsión entre electrones con spin paralelo. La energía de la enlazante disminuye  $\rightarrow$  aparece un intervalo prohibido



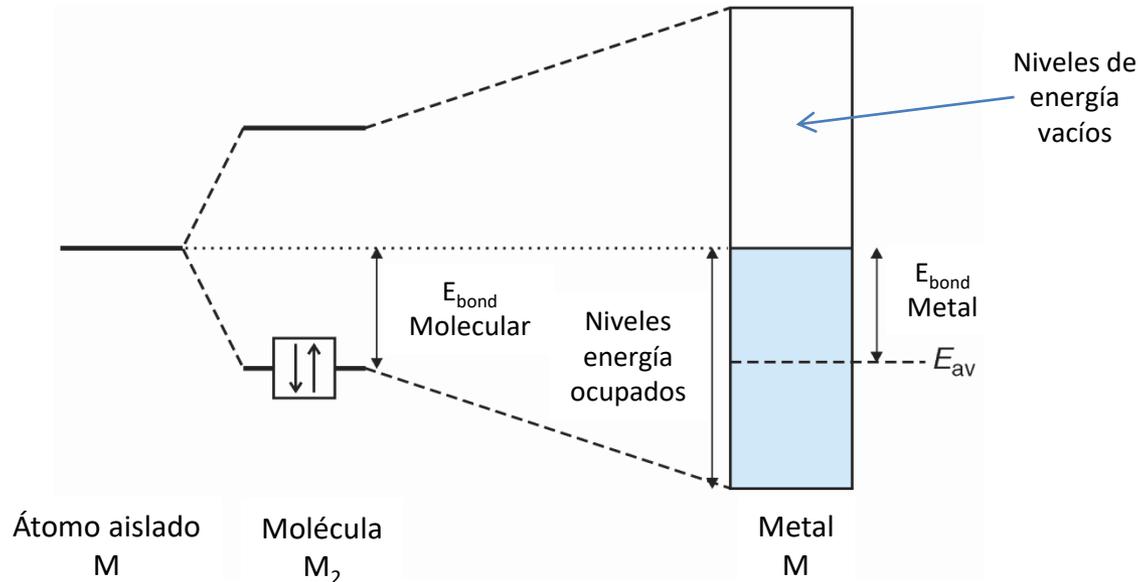
# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

## Bandas de energía en metales

Para entender bien la formación de estas bandas, necesitamos entrar en los próximos capítulos 3 y 4.

La configuración electrónica de los átomos metálicos tiene una capa parcialmente llena → la banda de energías superior de un metal queda parcialmente llena

La energía de enlace del cristal aparece por el hecho de que quedan ocupados principalmente los niveles enlazantes, mientras que los antienlazantes (de mayor energía) quedan vacíos



# Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

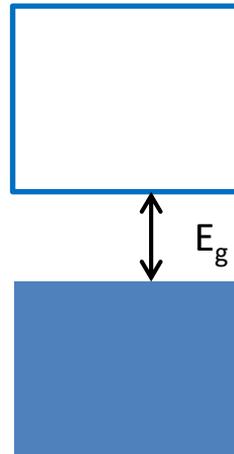
## Bandas de energía y propiedades de conducción

Estas ideas sobre bandas llenas o parcialmente llenas explica de modo general las propiedades de conducción de los cristales:

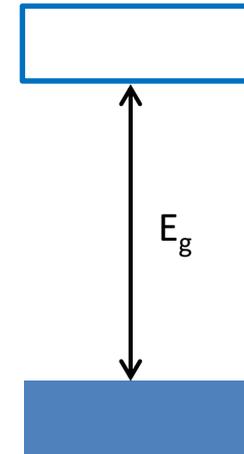
- los electrones están descritos por funciones de onda deslocalizadas, definidas en todo el sólido
- al aplicar un campo eléctrico, los electrones pueden ocupar estados de energía ligeramente mayor sólo si estos están vacíos, es decir, si la banda superior está parcialmente ocupada (metales). Esto permite el movimiento neto de los electrones.
- en semiconductores o aislantes, la última banda ocupada está completamente llena y el campo eléctrico no logra que los electrones adquieran energías suficientes como para ocupar los siguientes estados desocupados (la banda de conducción).
- en semiconductores se controla en gran medida la conductividad gracias a que  $E_g$  no es muy grande (aprox  $< 3.5$  eV)



Metal



Semiconductor



Aislante