

# *Introdução à Física do Estado Sólido*

*Lucy V. C. Assali*

2018

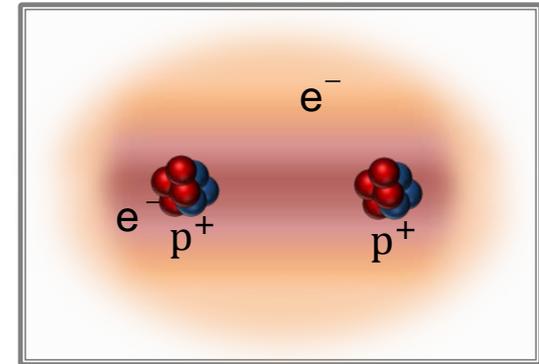
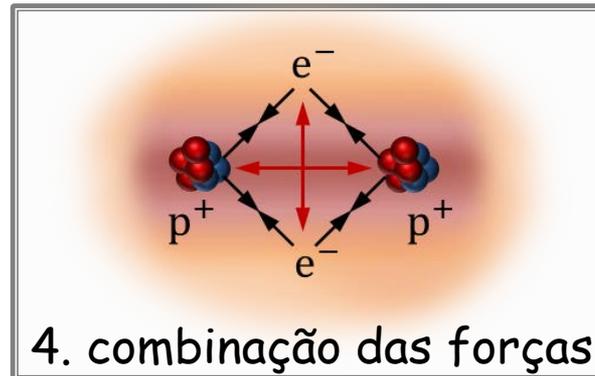
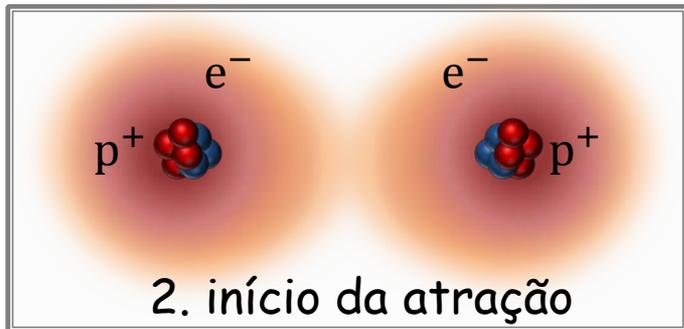
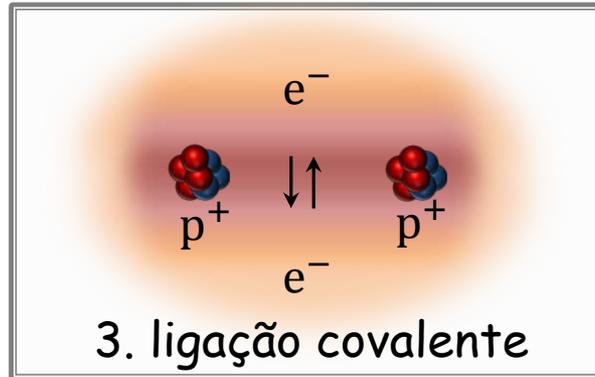
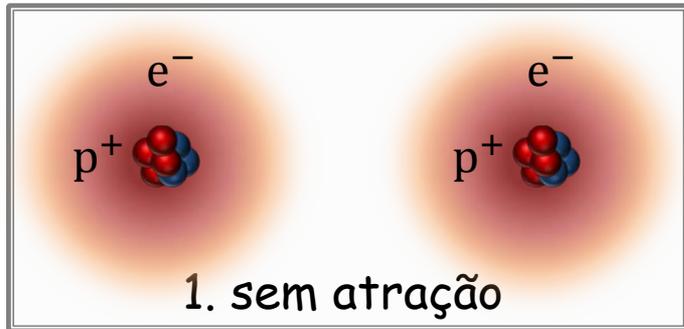
# *Ligações Cristalinas*

## *3. Cristais Covalentes*

Nos sólidos covalentes os átomos estão ligados pelos seus elétrons de valência, que são compartilhados. A ligação covalente é formada por dois elétrons, um de cada átomo, que tendem a ficar localizados na região entre os dois átomos. Os spins dos dois elétrons da ligação são anti-paralelos. As ligações são direcionadas e determinam o arranjo geométrico dos átomos na rede cristalina, como é o caso do cristal de diamante.

# Cristais Covalentes

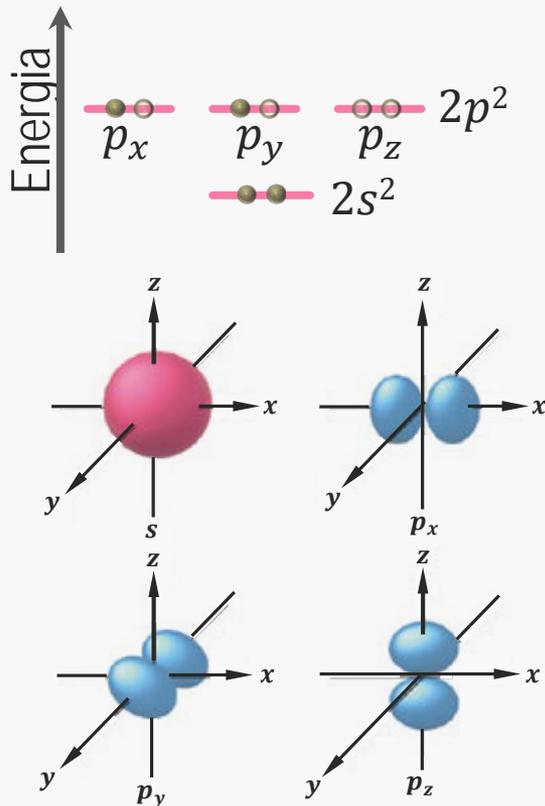
Cada  $e^-$  do par compartilhado, na ligação covalente, é atraído por ambos núcleos envolvidos na ligação. A aproximação, a superposição eletrônica e a atração podem ser visualizadas na figura abaixo, representando os núcleos e um  $e^-$  de valência de cada átomo.



# Ligações Covalentes: Diamante

As ligações covalentes são direcionadas e determinam o arranjo geométrico dos átomos na rede cristalina, como é o caso do cristal de diamante.

configuração eletrônica do átomo livre de C

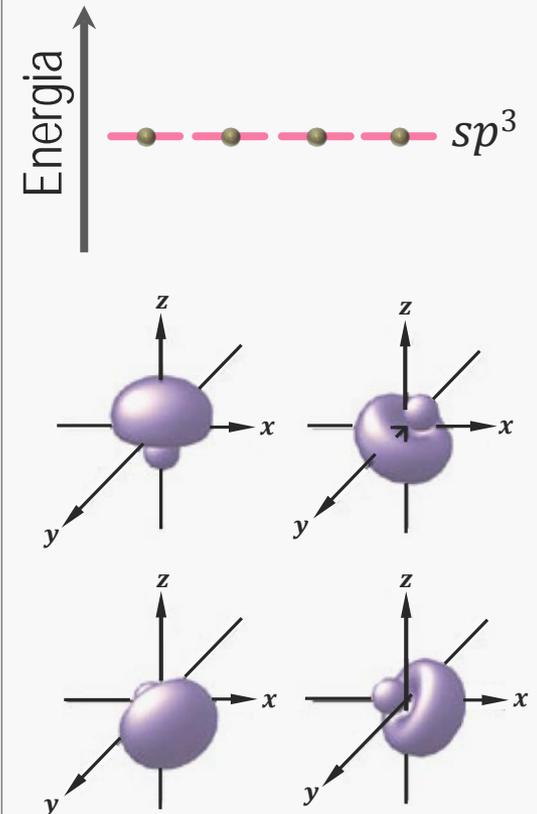


Por exemplo, a configuração eletrônica do átomo de C é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , faltando 4 e<sup>-</sup> para completar a ligação. Quando os átomos de carbono se aproximam, seus orbitais se tornam hibridizados, com configuração eletrônica  $sp^3$ .

hibridização

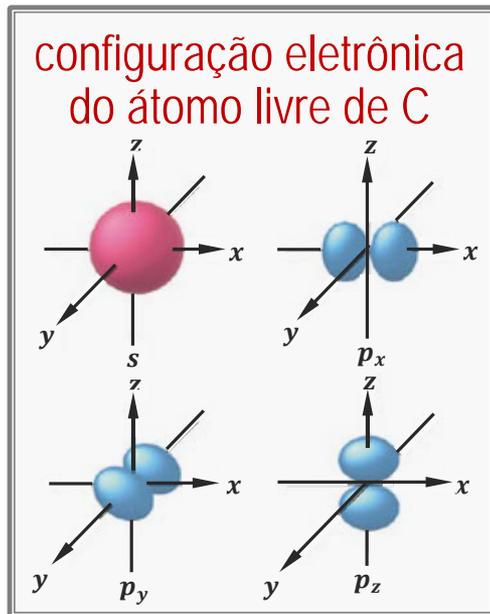
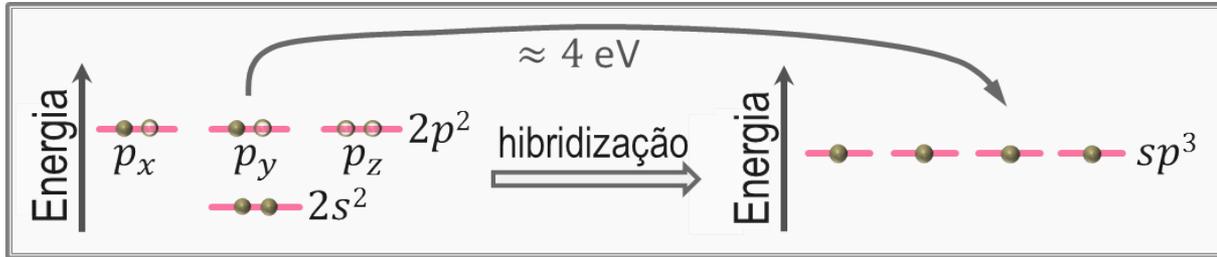
$sp^3$

configuração eletrônica do C no diamante

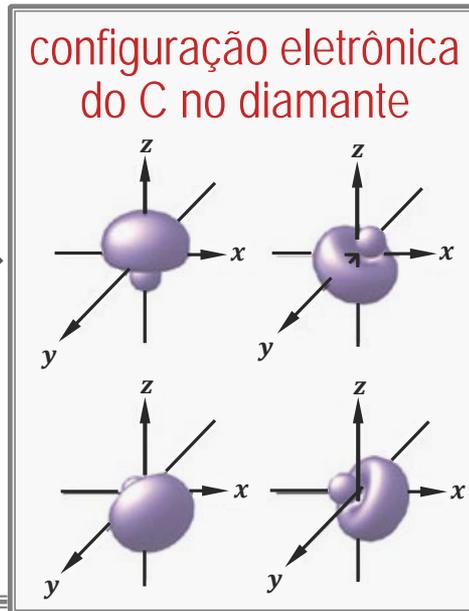


# Cristais Covalentes: Diamante

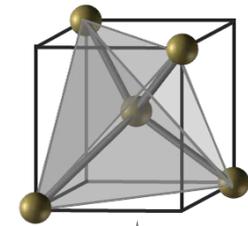
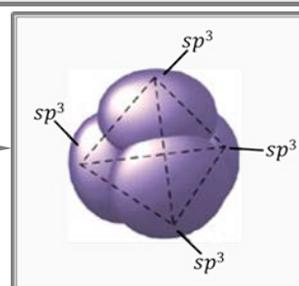
Para chegar ao estado híbrido  $sp^3$ , ou seja, para promover um elétron do nível de energia  $2s$  para o  $2p$ , cada átomo de C adquire uma energia de  $\sim 4$  eV.



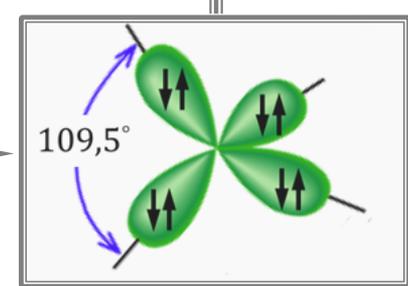
hibridização  $sp^3$



resulta em um arranjo tetraédrico

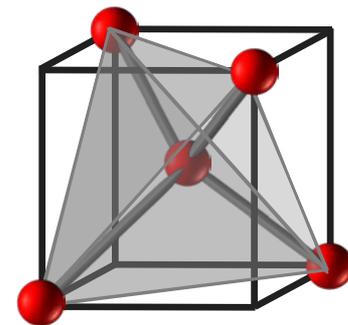
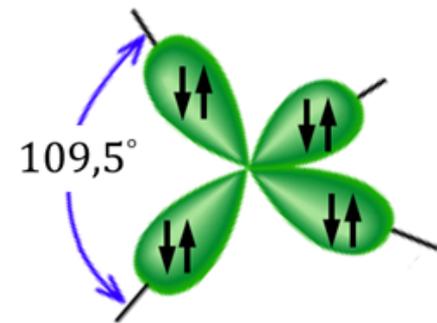
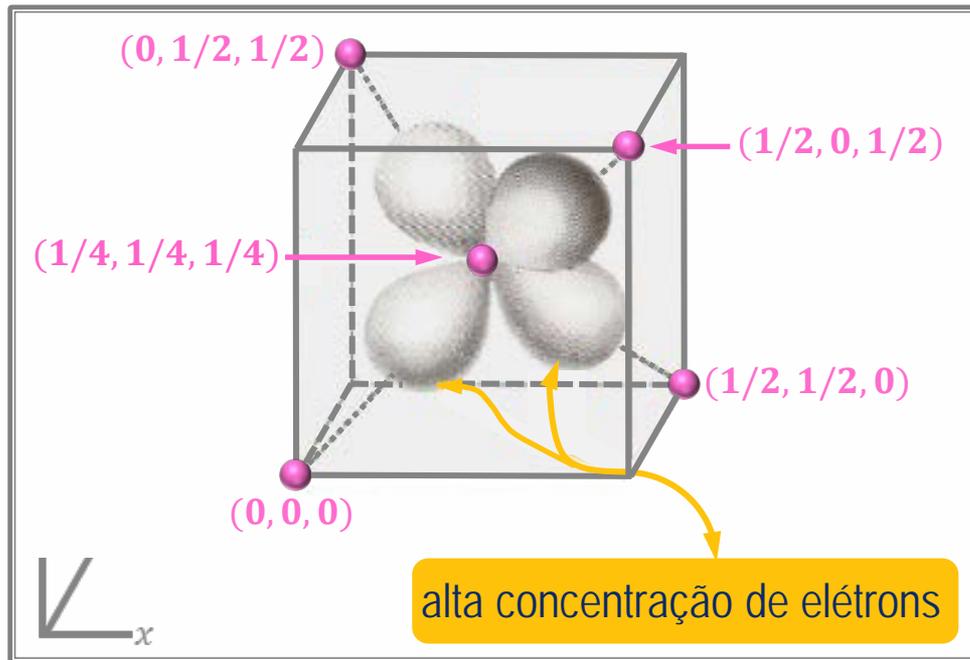


Quando a ligação C-C é formada, a energia adquirida na hibridização é recuperada, e a energia de coesão do diamante, por átomo, é de  $\sim 7,4$  eV.



# Cristais Covalentes: Diamante

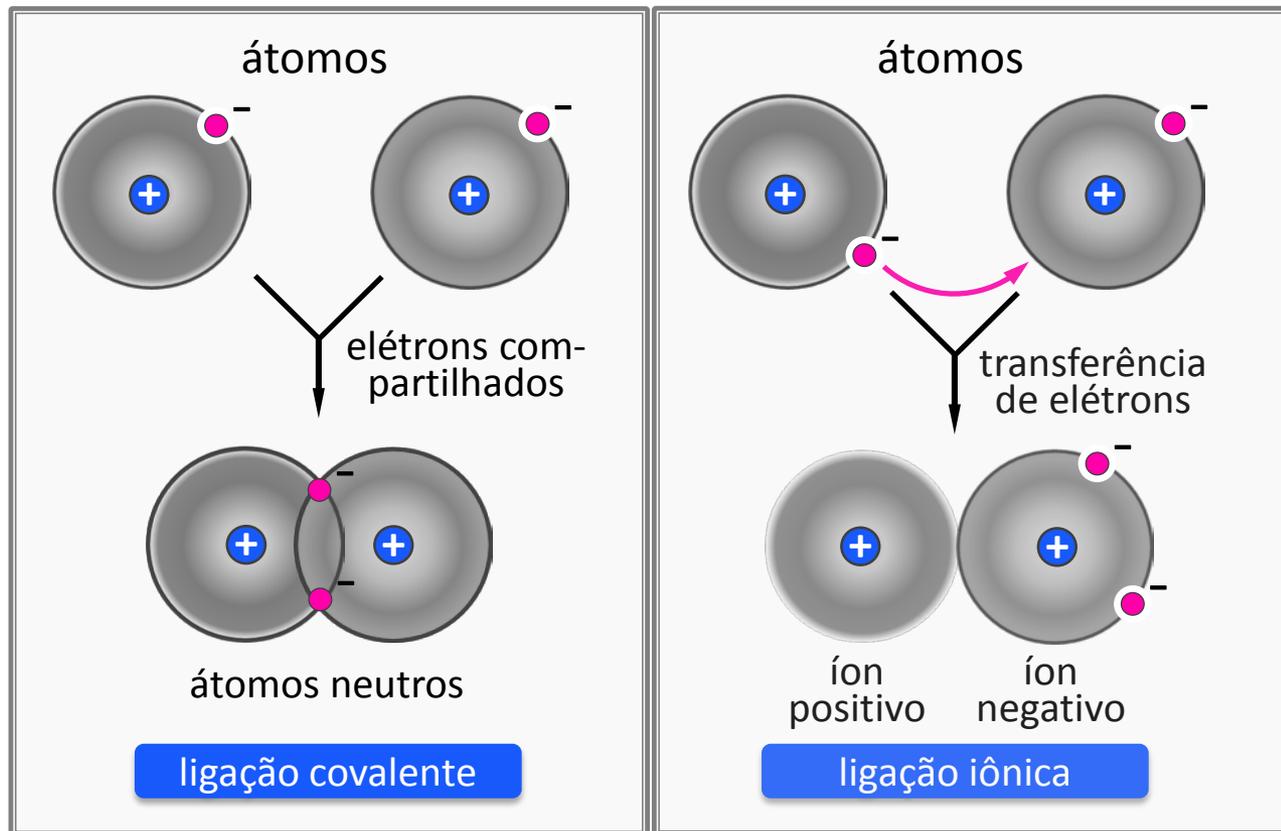
Uma ligação covalente é muito rígida, explicando porque os cristais covalentes têm elevados pontos de fusão e são muito duros, difíceis de se deformar e não são bons condutores de calor. Como os elétrons estão na região entre os átomos, na ligação, os sólidos covalentes não são bons condutores, também, de eletricidade. Alguns sólidos covalentes são transparentes a temperatura ambiente (diamante).



# Cristais Covalentes

Todos os elementos monoatômicos da coluna IV da tabela periódica apresentam a estrutura cristalina do diamante e ligação covalente homopolar. Os cristais binários, formados pelos elementos das colunas III e V e das colunas II e VI da tabela apresentam estrutura cristalina ou blenda ou wurtzita, são formados por ligações covalentes heteropolares e apresentam um caráter iônico parcial. Não existe uma teoria simples para descrever estes cristais.

## Comparação entre ligação covalente e ligação iônica



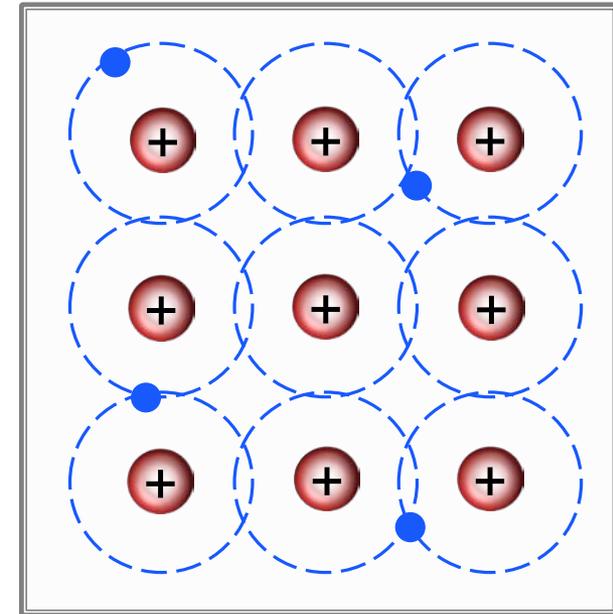
## *Fração de caráter iônico das ligações em compostos binários*

Cristal	Fração	Cristal	Fração
Diamante	0,00	ZnO	0,62
Si	0,00	ZnS	0,62
Ge	0,00	CdO	0,79
SiC	0,18	CdS	0,69
GaAs	0,31	MgO	0,84
GaSb	0,26	MgS	0,79
InP	0,42	LiF	0,92
InAs	0,36	NaCl	0,94

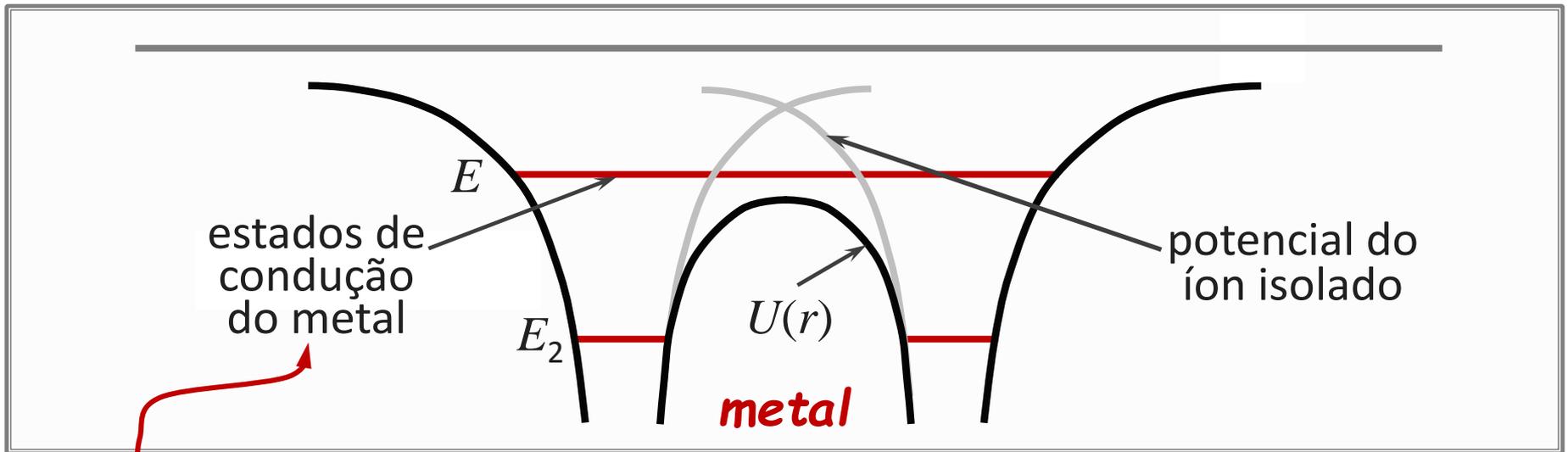
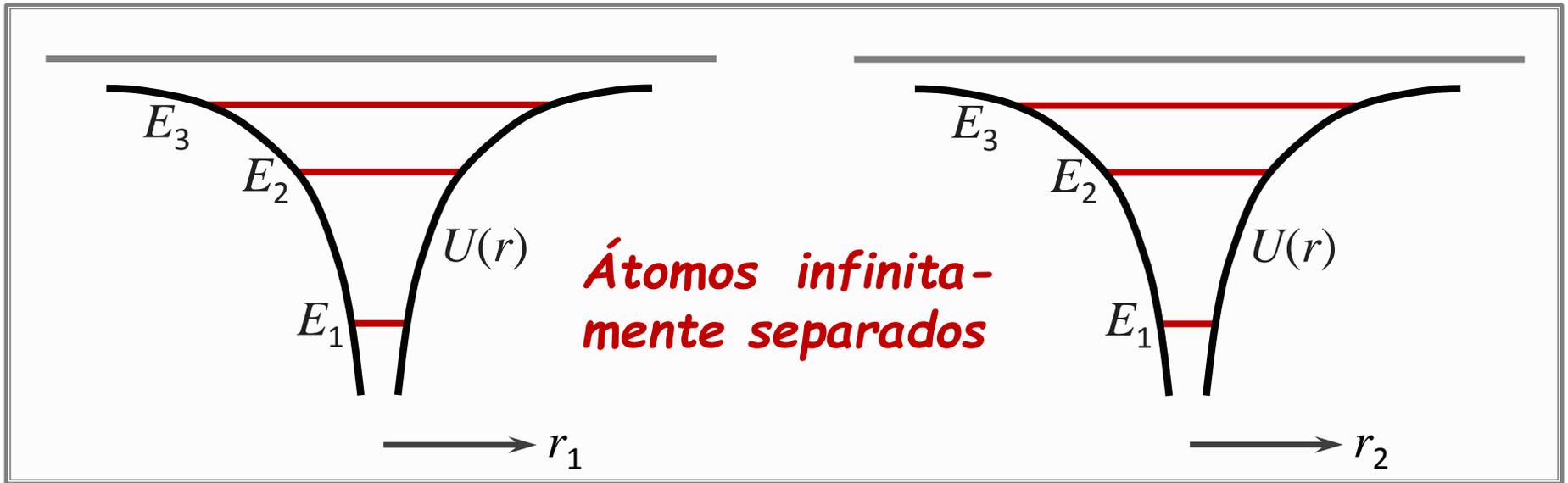
# Ligações Cristalinas

## 4. Cristais Metálicos

- **Ligações químicas**  $\Rightarrow$  deixam um grande número de  $e^-$  praticamente livres para se mover na rede cristalina (elétrons de condução), que são compartilhados entre os íons na forma de uma nuvem de densidade eletrônica não direcional
  - Li, Na, K  $\Rightarrow$  [caroço iônico tipo gás inerte]  $ns^1$
- **"Mar de elétrons"**  $\Rightarrow$   $e^-$  se movem entre os caroços iônicos, mantendo-os juntos, atuando como uma ligação ("cola") entre os caroços carregados positivamente  $\Rightarrow$  estruturas cristalinas muito compactas
- **Principais características**  $\Rightarrow$  altas condutividades elétrica e térmica e muito dúcteis.



# Ligações Metálicas

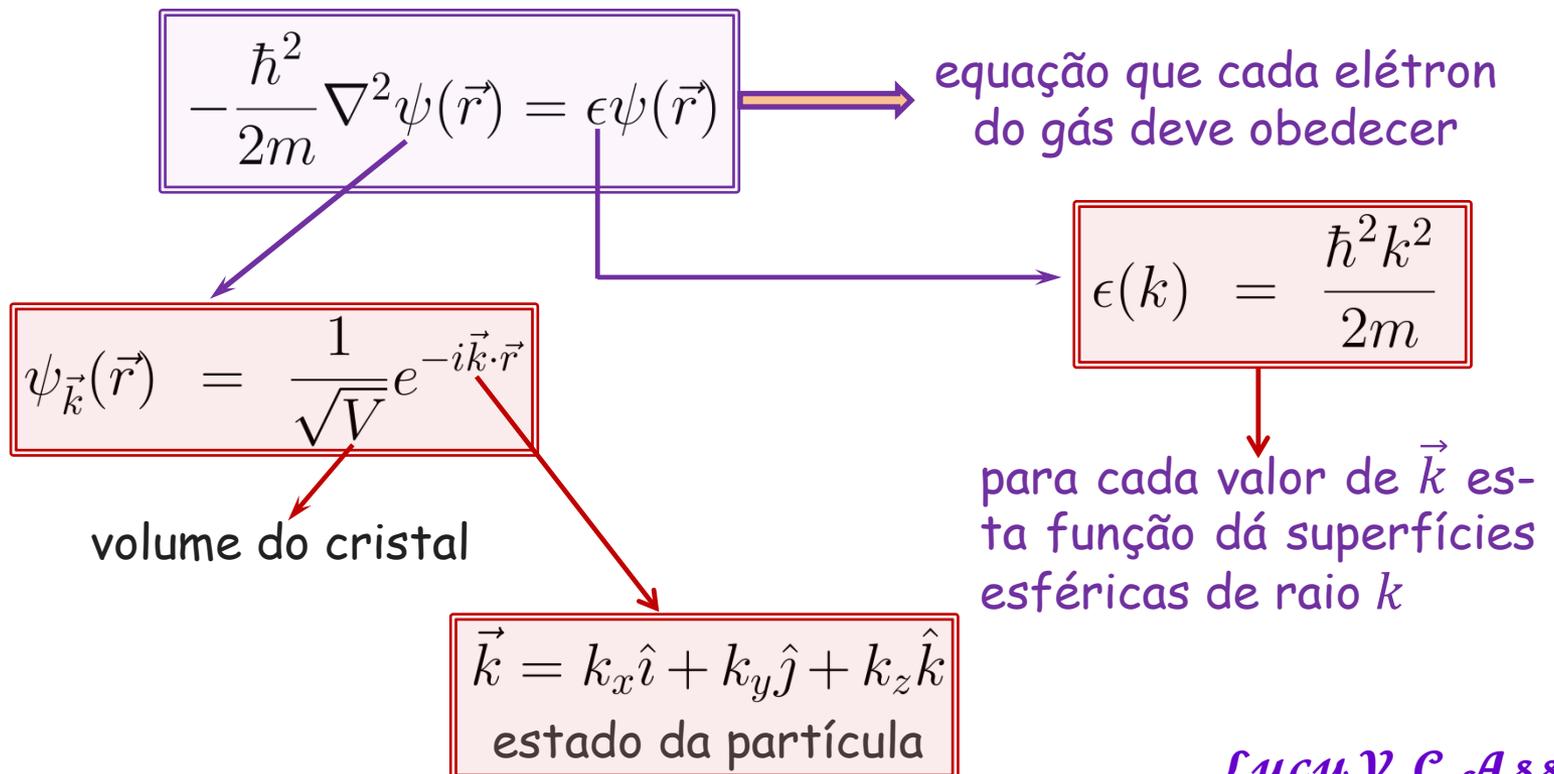


Degenerescência orbital: vários estados de condução com energia  $E$

# Ligações Metálicas

## Modelo de Drude-Sommerfeld

- ✓ **aproximação do elétron livre:** elétrons do gás sofrem colisões instantâneas e durante as colisões nenhuma força atua sobre os elétrons
- ✓ **aproximação do elétron independente:** não há interação entre os elétrons
- ✓ **aproximação do tempo de relaxação:** velocidade de um elétron imediatamente após uma colisão é independente da configuração do sistema no instante da colisão



# Ligações Metálicas

## Modelo de Drude-Sommerfeld

Elétrons devem estar contidos no cristal: impor condições periódicas de contorno para manter a simetria translacional do cristal ( $V = L^3$ )

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

Por exemplo, na direção  $z$  devemos ter que

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(x, y, z + L) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{ik_z L} \\ \psi_{\vec{k}}(x, y, z) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \end{aligned} \right\}$$

$$e^{ik_z L} = 1$$

$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

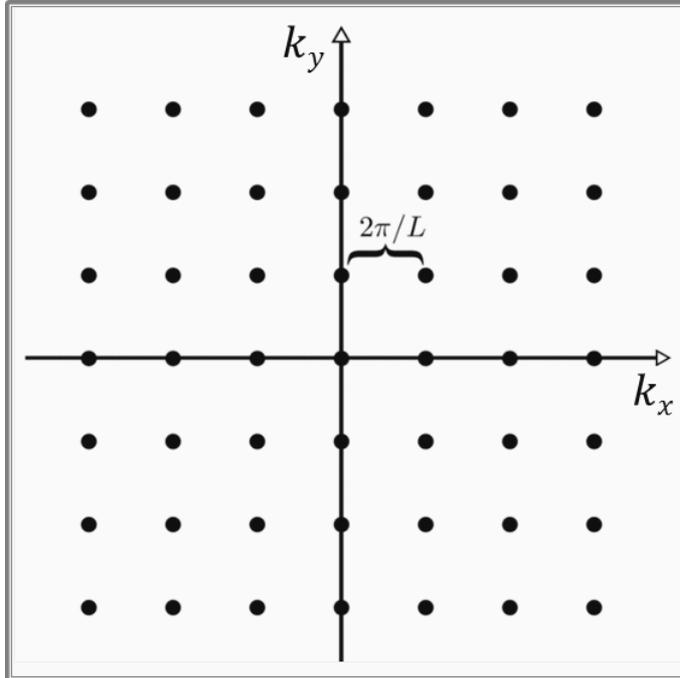
$$n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad \text{com} \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

# Ligações Metálicas

## Modelo de Drude-Sommerfeld

Estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons confinados num volume  $V$ : elétrons ( $e^-$ ) ocupam os estados permitidos de mais baixa energia, respeitando o princípio de exclusão de Pauli  $\Rightarrow e^-$  estão distribuídos em  $N/2$  estados de energia, de uma partícula, com os mais baixos valores de  $k$ , deixando os demais vazios. O maior valor de  $k$  é chamado de  $k$  de Fermi ( $k_F$ ). Para "contar" estes  $N/2$  estados é conveniente representá-los no espaço dos  $k$ .

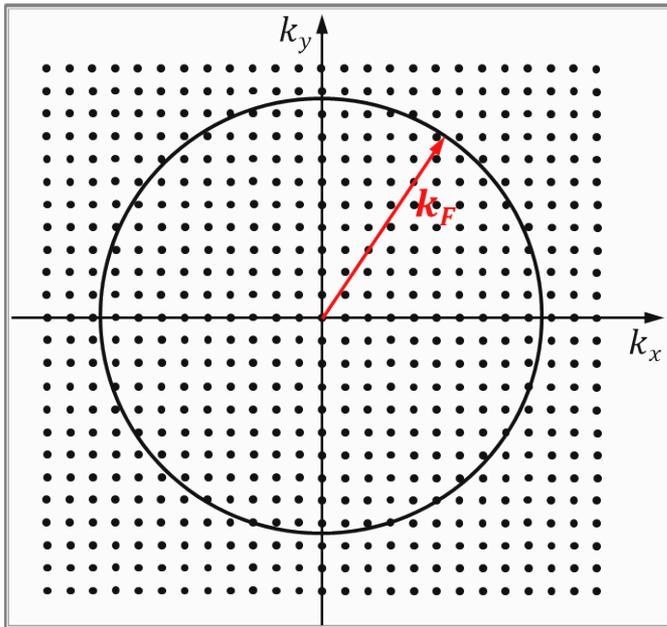


Corte no espaço dos  $k$ , evidenciando o plano  $k_z = 0$ , onde  $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}n_x\hat{k}_x + \frac{2\pi}{L}n_y\hat{k}_y$ , com  $n_x, n_y = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

# Ligações Metálicas

## Modelo de Drude-Sommerfeld

Em três dimensões, os pontos  $k$  estão uniformemente distribuídos, cada ponto ocupando um volume  $8\pi^3/V$ . À medida que  $L \rightarrow \infty$ , a distribuição de pontos é praticamente contínua, mas permanece contável. Estados permitidos, contidos numa esfera de raio  $k_F$ , em torno da origem, estarão ocupados e os demais vazios. O raio da esfera é obtido impondo-se que o volume da esfera contenha os  $N/2$  estados.



$$\left. \begin{array}{l} \text{n}^\circ \text{ de estados} \\ \text{contidos na es-} \\ \text{fera de raio } k_F \end{array} \right\} = \frac{N}{2} = \underbrace{\frac{4\pi k_F^3}{3}}_{\text{volume da esfera}} \times \underbrace{\frac{V}{8\pi^3}}_{\text{n}^\circ \text{ de estados por unidade de volume}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{gás com densi-} \\ \text{dade eletrônica} \\ n = \frac{N}{V} \end{array} \right\} n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \implies \boxed{\varepsilon_F} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

energia de Fermi

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}}$$

A superfície esférica, de raio  $k_F$ , que separa os estados ocupados dos vazios, no estado fundamental, é conhecida como **superfície de Fermi**.

# Ligações Metálicas

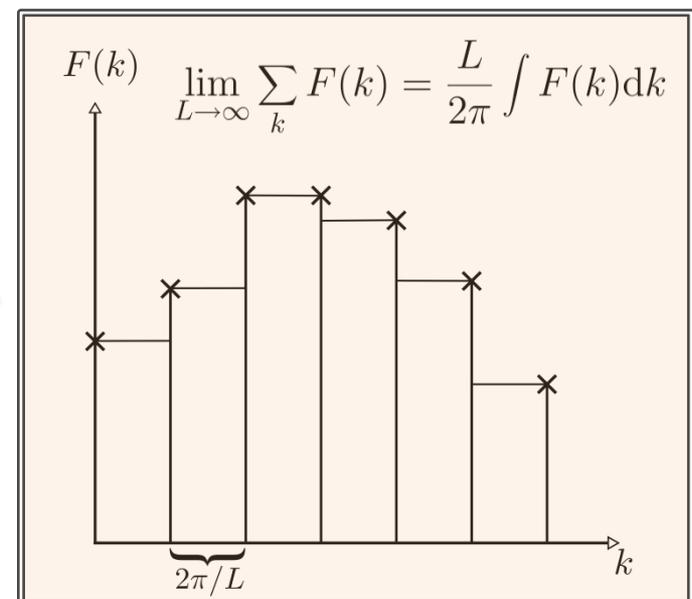
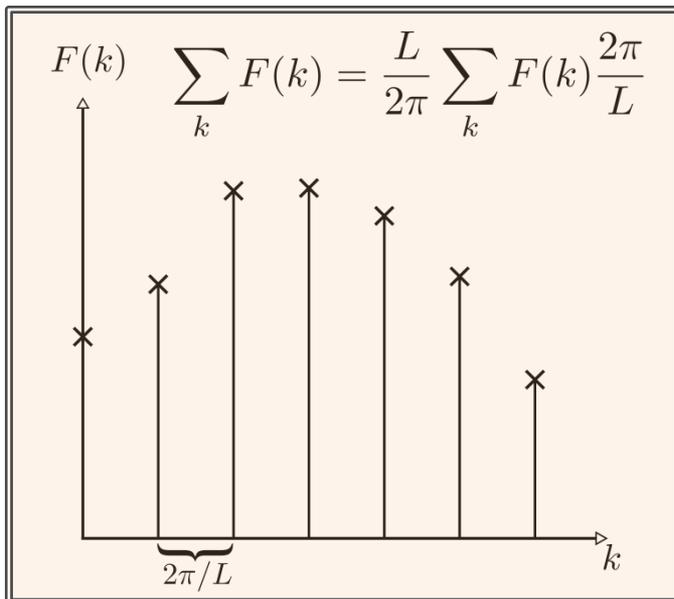
Energia do estado fundamental do sistema (só energia cinética):

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \epsilon(k)$$

$V \rightarrow \infty \implies$  valores permitidos de  $k \rightarrow$  contínuo  $\implies \sum_{k < k_F} \rightarrow \int_0^{k_F}$

**Como?** Por exemplo, para um sistema unidimensional de dimensão  $L$ :

$F(k)$  para vários valores permitidos de  $k$ , distantes entre si de  $\frac{2\pi}{L}$



# Ligações Metálicas

De forma análoga, para um gás de elétrons em três dimensões obtemos:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int F(\vec{k}) d^3k$$

onde, em coordenadas esféricas,  $d^3k = k^2 \sin \theta dk d\theta d\varphi$ , com  $0 \leq \theta \leq \pi$  e  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Assim, a energia  $E$  do estado fundamental para o gás de elétrons livres (metal) fica

$$E = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] 4\pi k^2 dk = \frac{V \hbar^2}{10\pi^2 m} k_F^5$$

Como  $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ , a energia do estado fundamental, por partícula,  $(E/N)$  é

$$\mathbb{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

e podemos escrever a densidade de energia total  $(\frac{E}{V})$

$$\mathcal{E} = \frac{E}{V} = \frac{3}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F = \left\{ \frac{3}{5} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \right] [3\pi^2]^{2/3} \right\} n^{5/3}$$

mostrando que podemos escrevê-la em termos da densidade de elétrons do metal.

*Lucy V. C. Assali*

# Ligações Metálicas

**Metal típico:** Estrutura cristalina monoatômica CCC e um elétron de condução por átomo:

$n = \frac{2}{a^3}$  e a distância entre vizinhos mais próximos é  $r = \frac{\sqrt{3}a}{2}$ . Assim temos que

$$n = \frac{3\sqrt{3}}{4r^3}$$

e a densidade de energia do sistema de elétrons será

depende da estrutura

$$\mathcal{E} = \left\{ \frac{3}{5} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \right] [3\pi^2]^{2/3} \right\} \left\{ \frac{3\sqrt{3}}{4} \right\}^{5/3} \frac{1}{r^5} = \frac{A}{r^5}$$

Na energia total do metal devemos introduzir a atração coulombiana elétron-carço positivo e a energia total para descrever os metais fica

$$\mathcal{E}_T = \frac{A}{r^5} - \frac{B}{r}$$

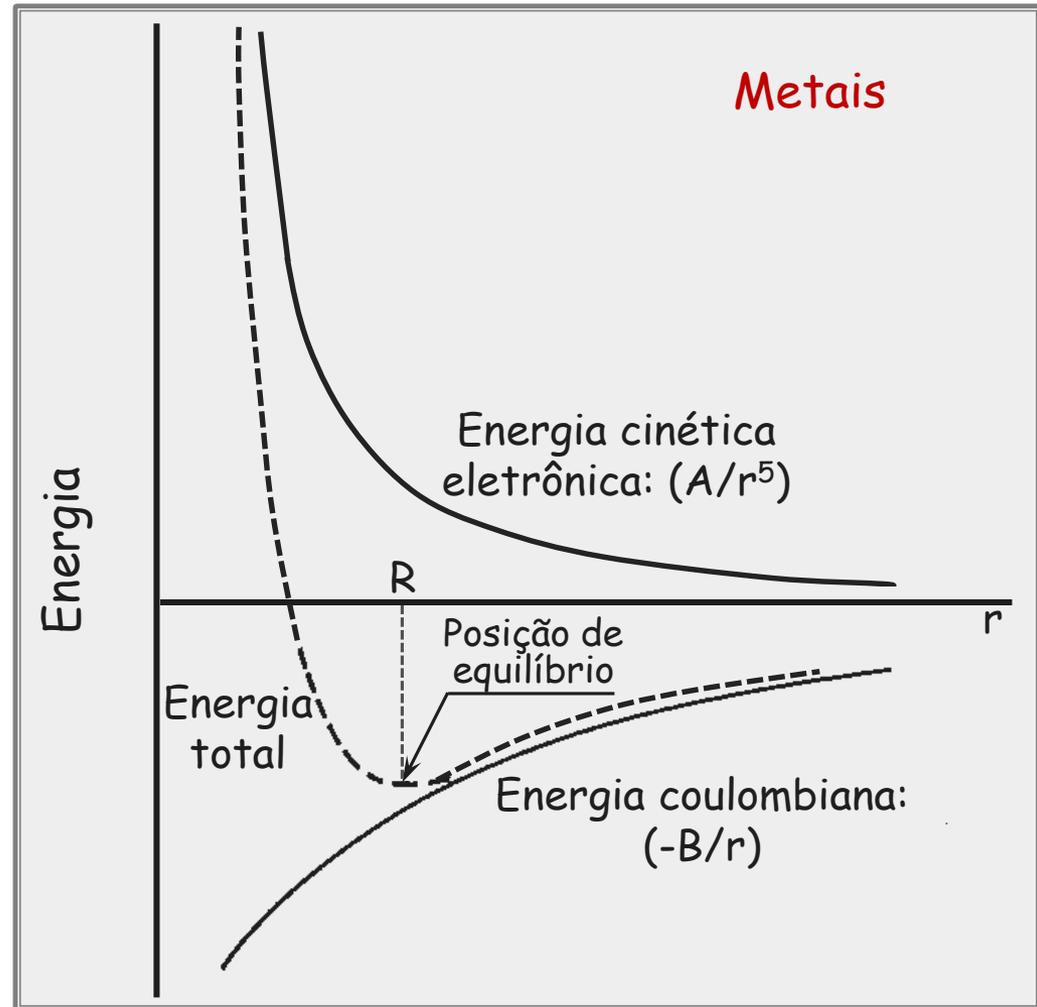
# Ligações Metálicas

Na posição de equilíbrio:

$$\left[ \frac{d\mathcal{E}_T}{dr} \right]_{r=R} = 0 = -\frac{5A}{R^6} + \frac{B}{R^2}$$

$$\Rightarrow R = \left[ \frac{5A}{B} \right]^{1/4}$$

Nesta aproximação a interação coulombiana entre os elétrons não foi considerada, mas assim mesmo fornece uma boa idéia das ligações metálicas.



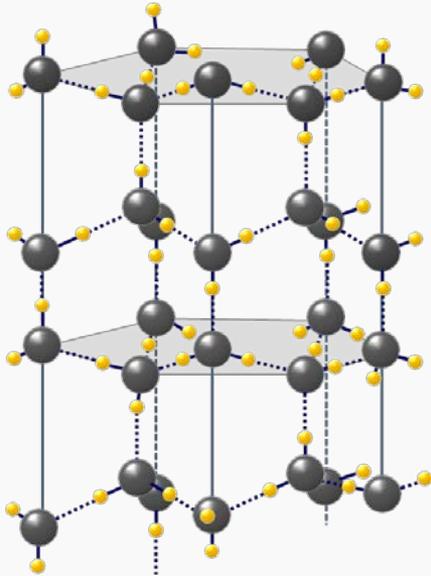
# Ligações Cristalinas

## 5. Ligação de Hidrogênio

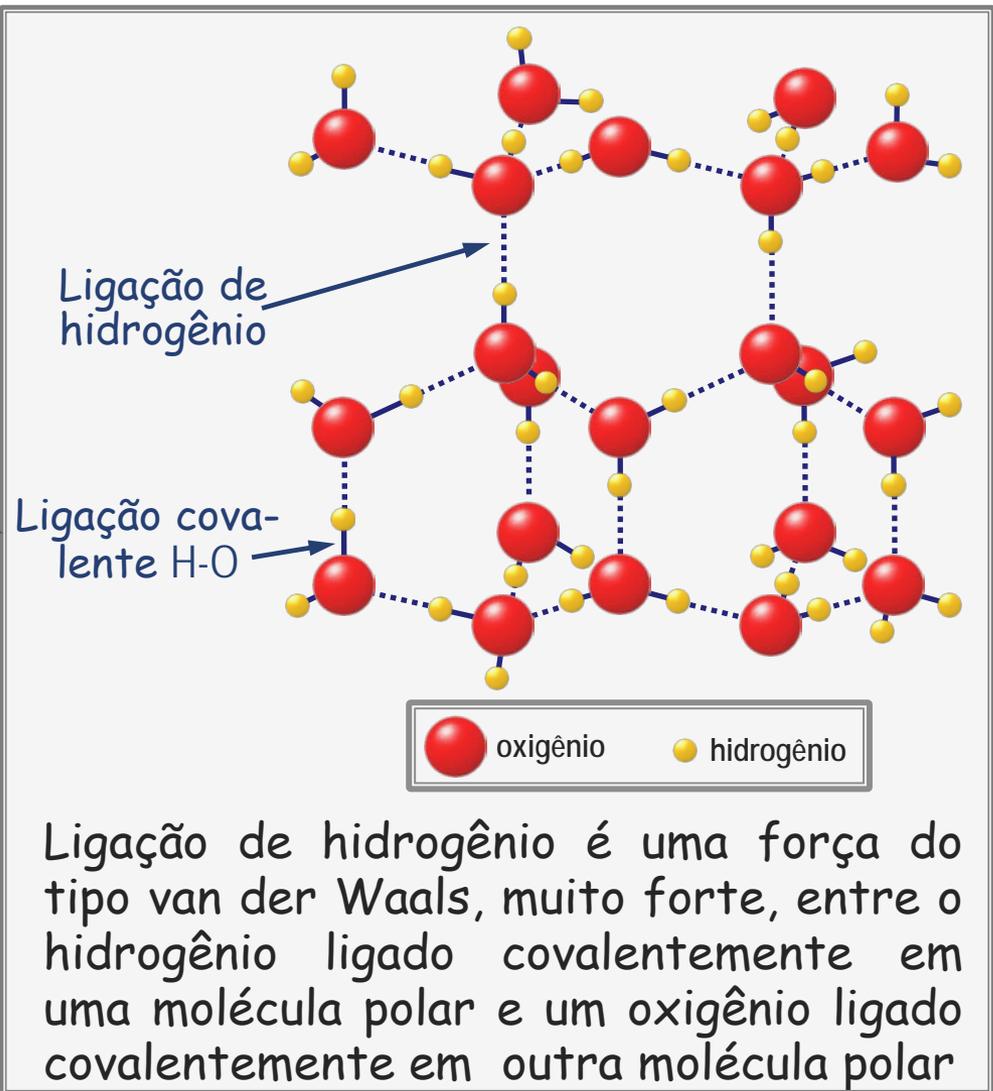
- Um átomo de hidrogênio, que tem um único elétron, pode ligar-se covalentemente com qualquer átomo. Entretanto, ele também pode envolver-se em um outro tipo de ligação, de caráter eletrostático (van der Waals), com átomos que têm uma grande eletronegatividade, tais como oxigênio e flúor. Este segundo tipo de ligação permite a existência da chamada ligação ou ponte de hidrogênio, entre dois átomos ou estruturas.
- A magnitude de uma ligação de hidrogênio varia entre 0,1 e 0,5 eV/átomo.
- Ligações de hidrogênio conectam as moléculas de água no gelo. Elas são importantes, também, em proteínas e ácidos nucleicos, nos processos da vida.

# Ligação de Hidrogênio

Estrutura cristalina de uma das muitas fases do gelo



Simetria hexagonal de um floco de neve



# Ligações Cristalinas

Tipo de ligação	Exemplos	Energia de coesão ( $E_c$ )	Características marcantes
Iônica	LiCl NaCl KCl	6,85 (eV/molécula) 6,31 (eV/molécula) 6,47 (eV/molécula)	ligação não direcionada: estruturas com alta coordenação (Temp. baixas → não condutor)
Covalente	diamante Si Ge	7,37 (eV/átomo) 4,68 (eV/átomo) 3,87 (eV/átomo)	ligação espacialmente direcionada: estruturas com baixa coordenação (baixa condutividade)
Metálica	Li Na K	1,63 (eV/átomo) 1,11 (eV/átomo) 0,93 (eV/átomo)	ligação não direcionada: estruturas com alta coordenação e densidade (ductil e condutor)
Molecular	Ne Ar Kr	0,02 (eV/átomo) 0,08 (eV/átomo) 0,12 (eV/átomo)	baixos pontos de fusão e muito compreensíveis → mantêm as propriedades moleculares
Ligação de hidrogênio	H <sub>2</sub> O (gelo) HF	0,52 (eV/molécula) 0,30 (eV/molécula)	$E_c$ aumenta se comparada com cristais similares sem o H

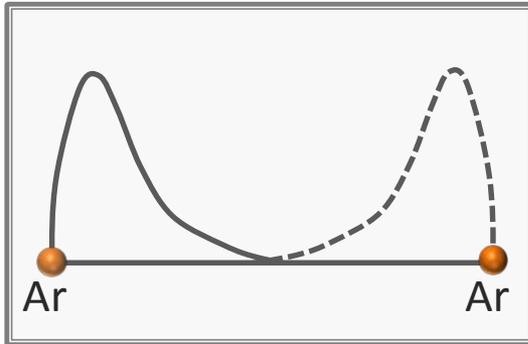
# Ligações Cristalinas

Diferentes tipos de ligações são caracterizadas por diferentes distribuições eletrônicas ao redor dos átomos. **Comparação entre ligação molecular e ligação iônica:** em ambas a distribuição eletrônica é aproximadamente esférica. No entanto,

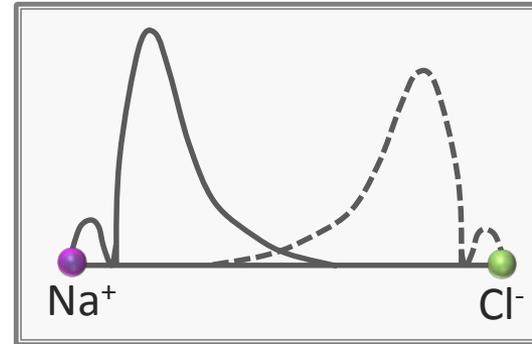
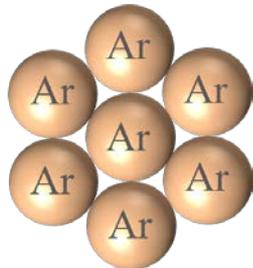
Ar (molecular)  $\Rightarrow$  átomos neutros

NaCl (iônica)  $\Rightarrow$  átomos carregados

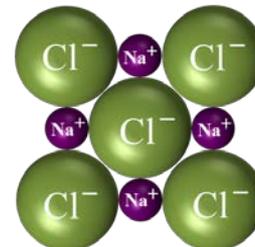
} distribuição eletrônica é aproximadamente esférica



Todos os elétrons do átomo neutro



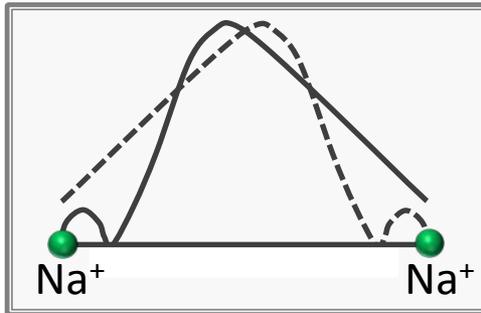
Camadas mais externas dos íons



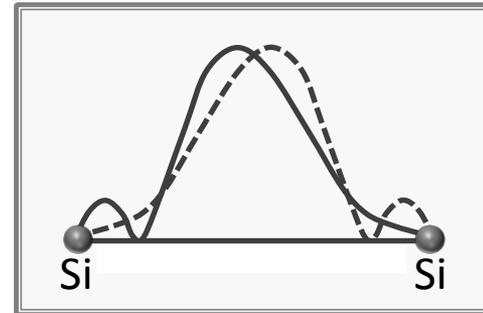
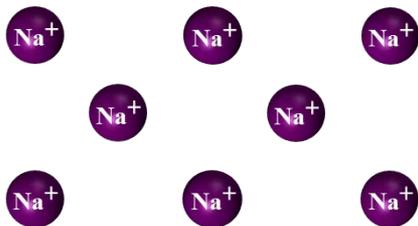
# Ligações Cristalinas

Diferentes tipos de ligações são caracterizadas por diferentes distribuições eletrônicas ao redor dos átomos. **Comparação entre ligação metálica e ligação covalente:** em ambas ligações existe uma grande superposição das distribuições eletrônicas entre átomos. No entanto,

Na (metálica)  $\Rightarrow$  não direcional e estrutura altamente empacotada  
Silício (covalente)  $\Rightarrow$  direcional e estrutura aberta



Qualquer direção cristalina



Direção [111] do cristal

