

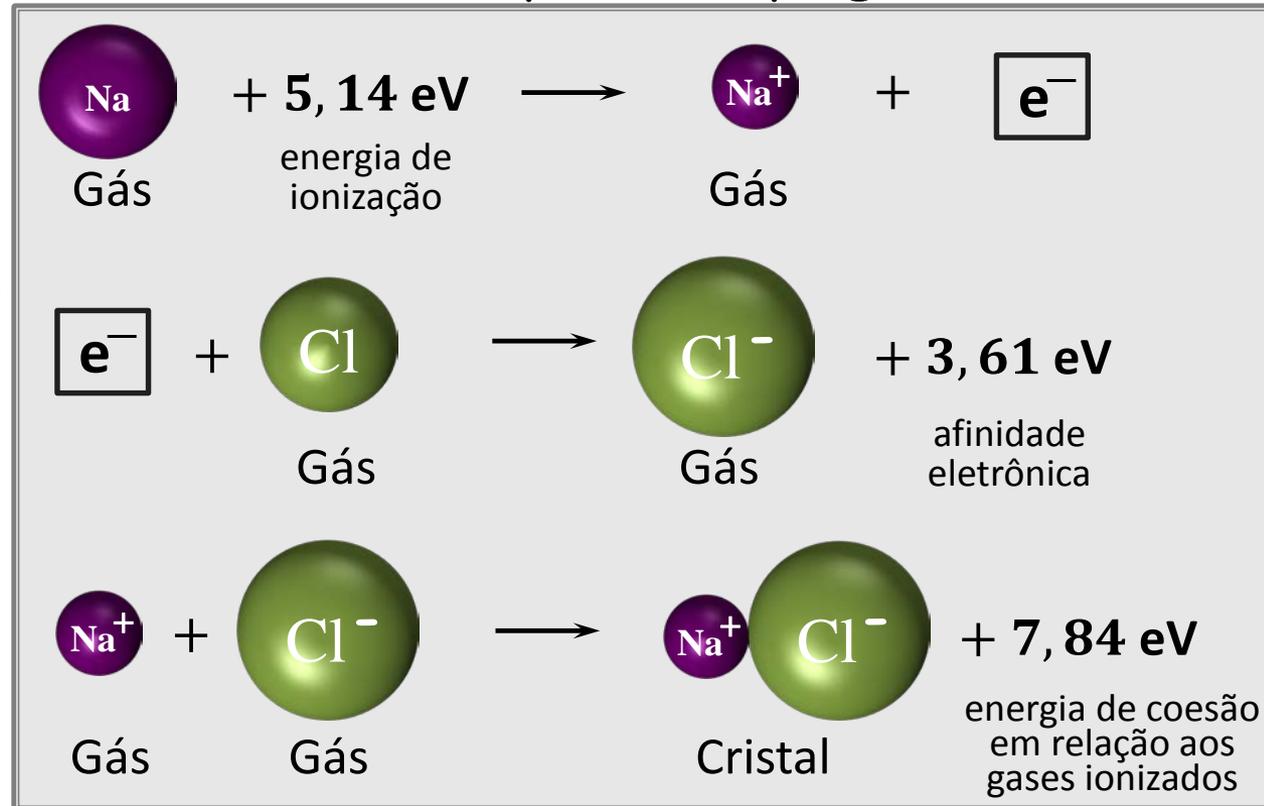
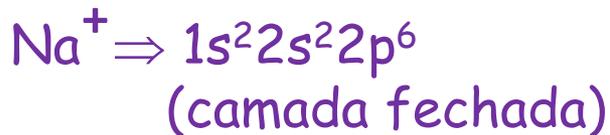
# *Introdução à Física do Estado Sólido*

*Lucy V. C. Assali*

# Ligações Cristalinas

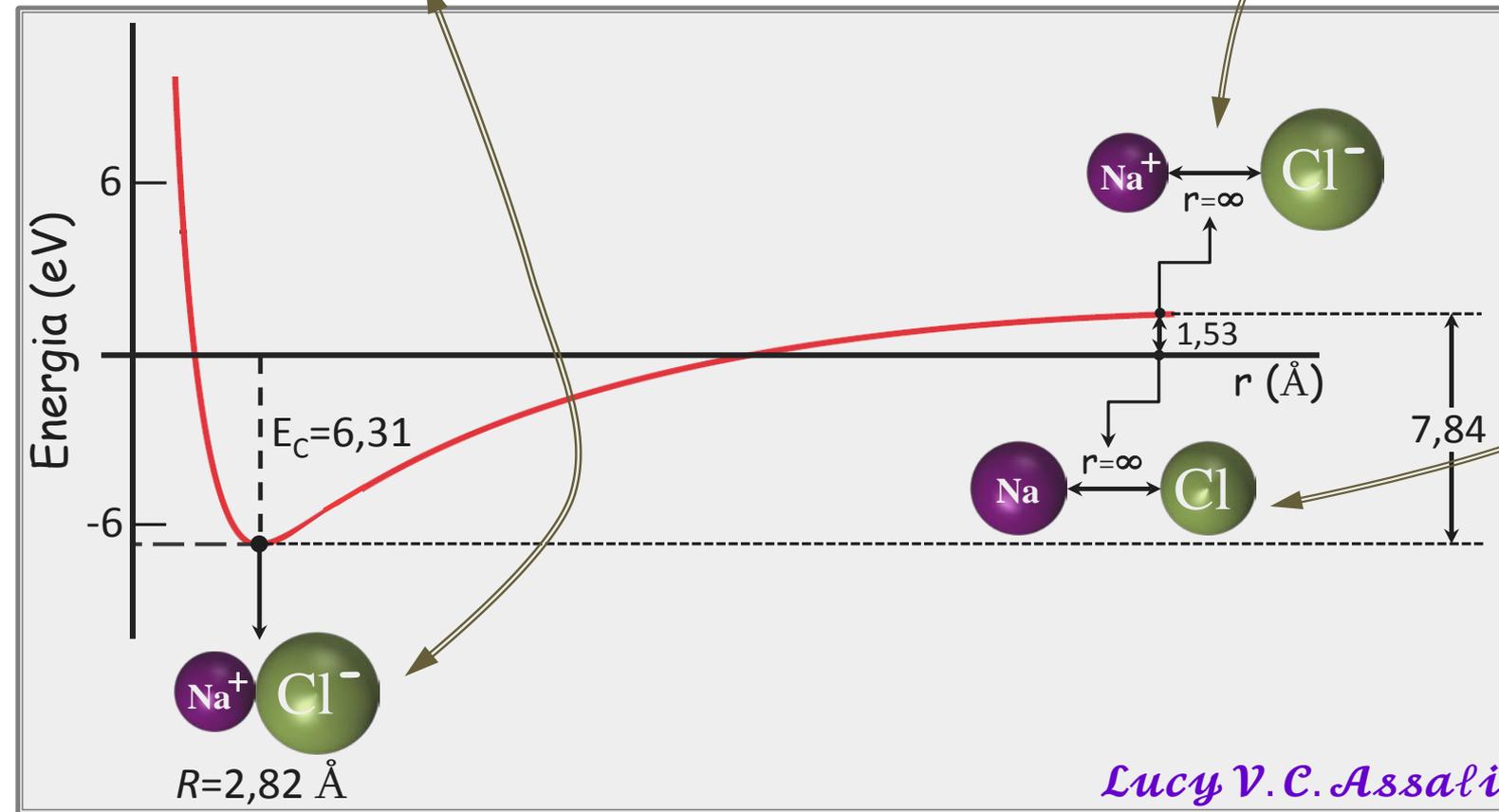
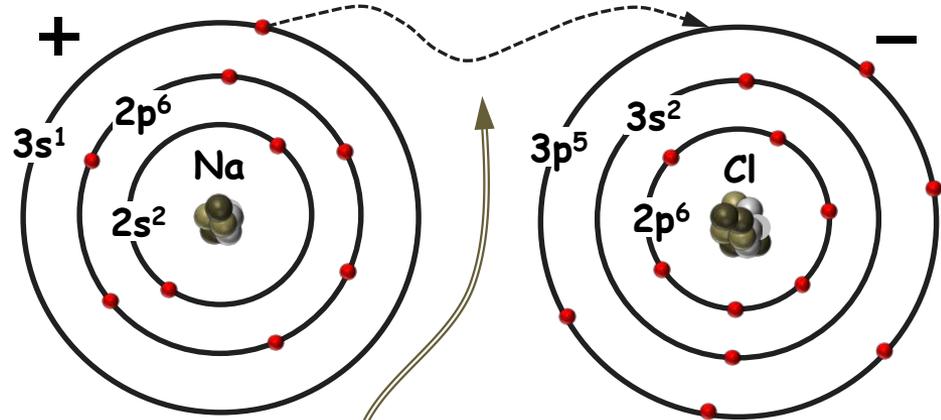
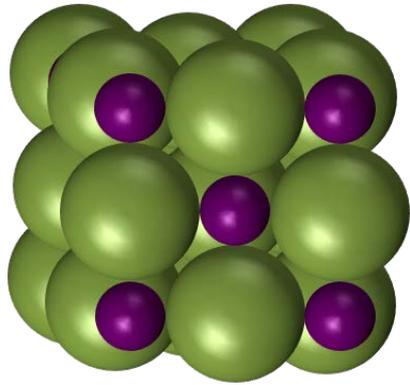
## 2. Cristais Iônicos

Os cristais iônicos são constituídos por íons positivos e negativos. Os átomos constituintes, ao se aproximarem, se tornam íons, passando a ter camadas eletrônicas completas, tipo gás inerte.



$$E_c(\text{por molécula}) = -7,84 + 5,14 - 3,61 = -6,31 \text{ eV} < \text{átomos neutros separados infinitamente}$$

# Ligações Iônicas: NaCl



# Cristais Iônicos

Supondo que cada íon tenha uma distribuição esférica, a interação de longo alcance é eletrostática do tipo  $\pm q^2/r$ , que é atrativa entre íons com cargas opostas e repulsiva entre íons com mesmo tipo de carga. A principal contribuição para a energia de ligação de cristais iônicos é dada pela interação coulombiana eletrostática e denomina-se energia de Madelung. Devemos adicionar, ainda, um termo repulsivo, entre primeiros vizinhos na rede, devido ao princípio de exclusão de Pauli. Para estes cristais, este termo é maior e de menor alcance do que no caso dos cristais dos gases inertes, e é descrito pela expressão

$$\lambda e^{-\left(r_{ij}/\rho\right)}$$

distância entre íons

constantes ajustáveis:  
 $\lambda$  é a intensidade e  $\rho$  é o alcance

# *Cristais Iônicos*

A energia de interação entre dois íons quaisquer fica expressa por

$$U_{ij} = \lambda e^{-(r_{ij}/\rho)} \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \quad (CGS)$$

A energia de interação entre o íon  $i$  com todos os outros íons será

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

e para um cristal com  $2N$  íons ou  $N$  moléculas a energia total é escrita como

$$U_{\text{total}} = N \sum_j \left\{ \lambda e^{-(r_{ij}/\rho)} \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \right\}$$

# Cristais Iônicos

Escrevendo  $r_{ij} = p_{ij}r$ , com  $r$  sendo a distância entre primeiros vizinhos, e assumindo que  $z$  é o número de primeiros vizinhos de um íon, temos

$$U_{\text{total}}(r) = N \left\{ z \lambda e^{-(r/\rho)} - \frac{q^2}{r} \underbrace{\sum_j \left[ \pm \frac{1}{p_{ij}} \right]}_{\equiv \alpha} \right\}$$

$\equiv \alpha \Rightarrow$  constante de Madelung

$$\alpha = \sum_j \left[ \pm \frac{1}{p_{ij}} \right]$$

depende da estrutura cristalina e é uma série de difícil convergência, mas os valores de  $\alpha$  já foram calculados para a maioria dos materiais e estão tabelados. Por exemplo,  $\alpha_{\text{NaCl}} = 1,75$  e  $\alpha_{\text{CsCl}} = 1,76$ .

# Cristais Iônicos

Posição de equilíbrio e energia de coesão:

$$\left[ \frac{dU}{dr} \right]_{r=R} = 0 = N \left\{ -\frac{z}{\rho} \lambda e^{-(R/\rho)} + \alpha \frac{q^2}{R^2} \right\} \implies \frac{z}{\rho} \lambda e^{-(R/\rho)} = \alpha \frac{q^2}{R^2}$$

$$R^2 e^{-(R/\rho)} = \frac{\alpha q^2 \rho}{z \lambda}$$

determinação da distância entre vizinhos, no equilíbrio, sabendo-se  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  e  $z$

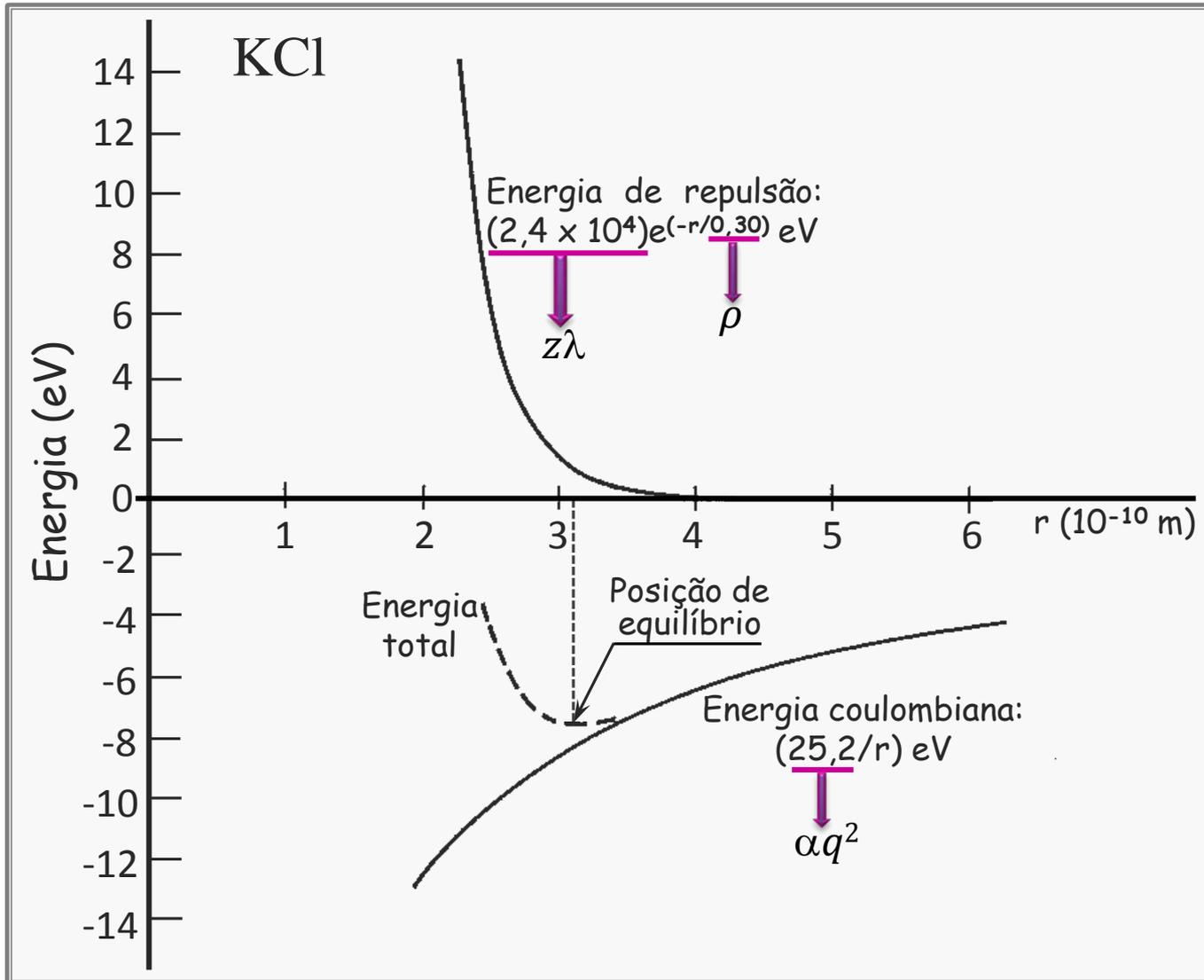
$$U(r) = N \left\{ z \lambda e^{(-r/\rho)} - \alpha \frac{q^2}{r} \right\}$$

energia de coesão

$$U_{\text{total}}(R) = - \underbrace{\frac{N \alpha q^2}{R}}_{\text{energia de Madelung}} \left\{ 1 - \frac{\rho}{R} \right\}$$

energia de Madelung

# Cristais Iônicos



# Cristais Iônicos

Avaliando  $k$  (correções quânticas são importantes?)

$$k = \frac{1}{2N} \left[ \frac{d^2U}{dr^2} \right]_{r=R} = \frac{1}{2} \left[ \frac{z \lambda}{\rho^2} e^{-(R/\rho)} - \frac{2 \alpha q^2}{R^3} \right] = \frac{\alpha q^2 \rho}{z \lambda R^2} e^{-(R/\rho)} - \frac{2 \alpha q^2}{R^3}$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \frac{\alpha q^2}{\rho R^2} - \frac{2 \alpha q^2}{R^3} \right] \Rightarrow k = \frac{\alpha q^2}{2 \rho R^3} \{ R - 2\rho \}$$

**Exemplo: Cristal de NaCl, supondo  $\rho = 0,1R \Rightarrow k = \frac{4 \alpha q^2}{R^3}$**

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_{\text{NaCl}} = 1,75 \quad R \approx 3 \text{ \AA} \quad M_{\text{Na}} \approx M_{\text{Cl}} \approx 5 \times 10^{-26} \text{ kg} \\ q^2 \rightarrow \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} = (9 \times 10^9)(1,6 \times 10^{-19})^2 = 2,3 \times 10^{-28} \text{ V m C} \end{array} \right\} k \approx 120 \text{ J/m}^2$$

$$\rightarrow E = \frac{3}{2} \hbar \omega = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k}{M}} \rightarrow E \approx 8 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,05 \text{ eV} \ll E_c \approx 6,4 \text{ eV}$$

$$\rightarrow A = \sqrt{\frac{2E}{k}} = 0,12 \text{ \AA} \approx \frac{R}{30} \ll R$$

# *Cristais Iônicos*

Usando-se a definição do **módulo da compressibilidade volumétrica** (bulk modulus), em função do volume:

$$B = \left[ V \frac{d^2U}{dV^2} \right]_{V=V_0}$$

podemos, para os halogenetos alcalinos, escrever a energia potencial em termos do volume, pois  $r = a/2$ , e obter os valores dos bulk moduli. Valores calculados para as energias de coesão e bulk moduli, usando esta descrição dos cristais iônicos, concordam de modo excelente com valores observados.

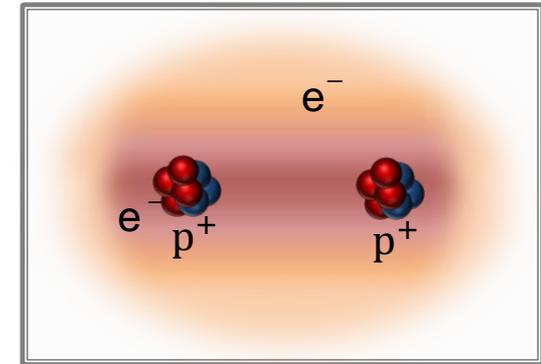
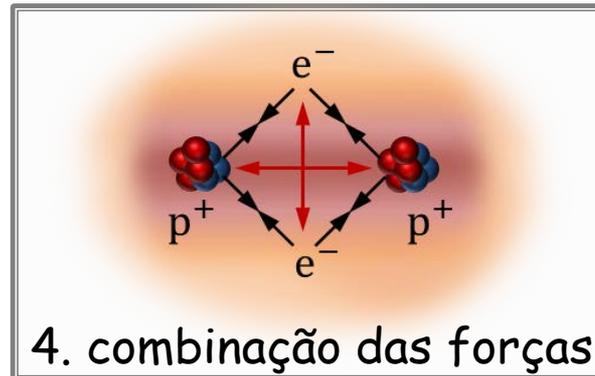
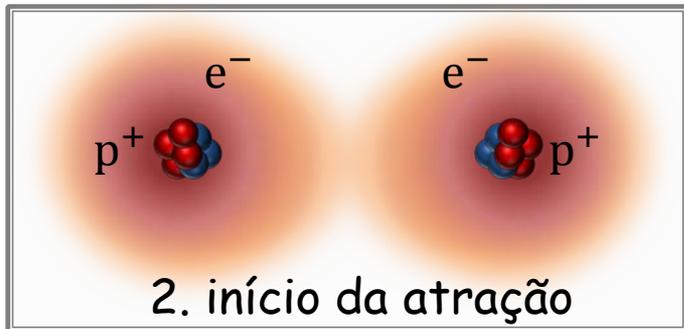
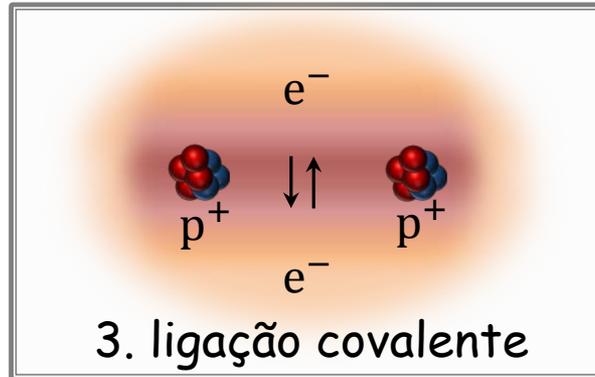
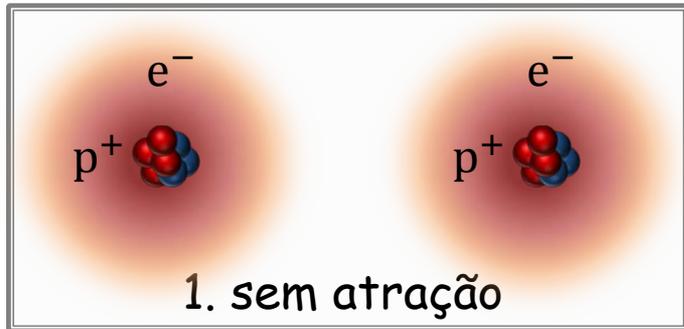
# Ligações Cristalinas

## 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

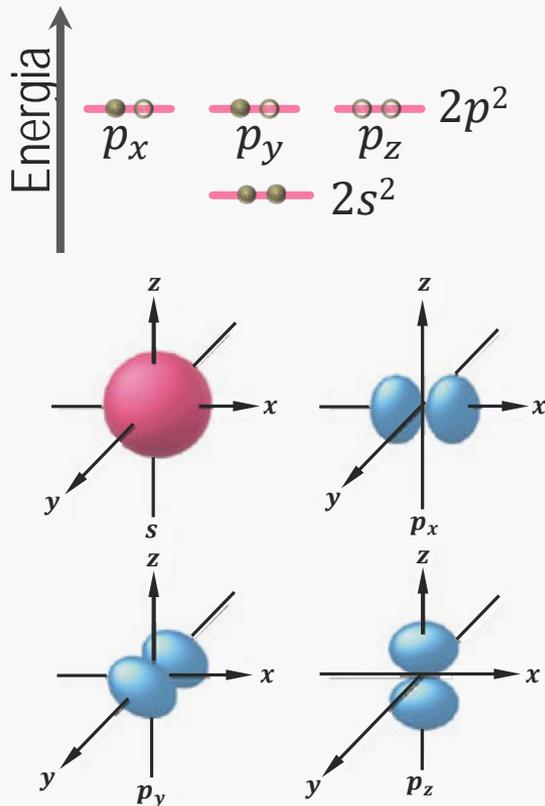
Cada  $e^-$  do par compartilhado, na ligação covalente, é atraído por ambos núcleos envolvidos na ligação. A aproximação, a superposição eletrônica e a atração podem ser visualizadas na figura abaixo, representando os núcleos e um  $e^-$  de valência de cada átomo.



# 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

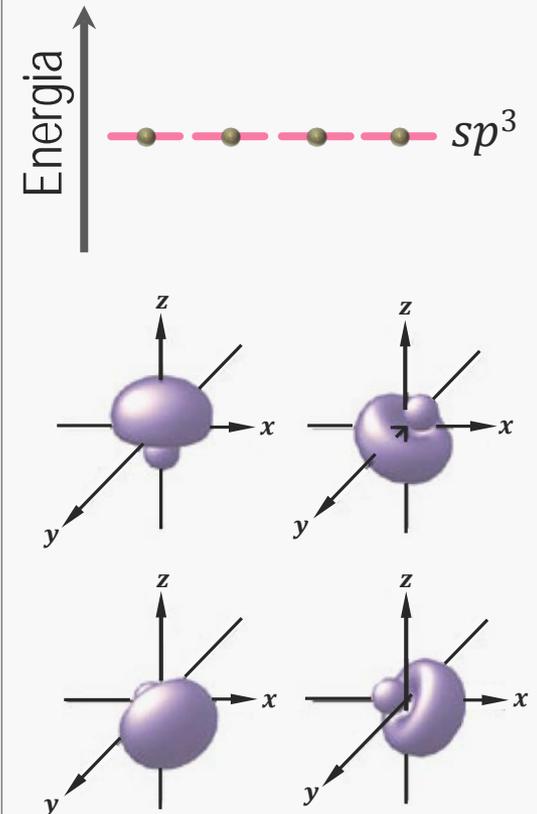


Por exemplo, a configuração eletrônica do átomo de C é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , faltando 4 e<sup>-</sup> para completar a ligação. Quando os átomos de carbono se aproximam, seus orbitais se tornam hibridizados, com configuração eletrônica  $sp^3$ .

hibridização

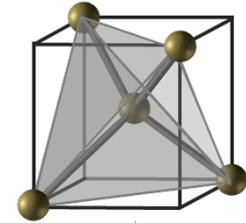
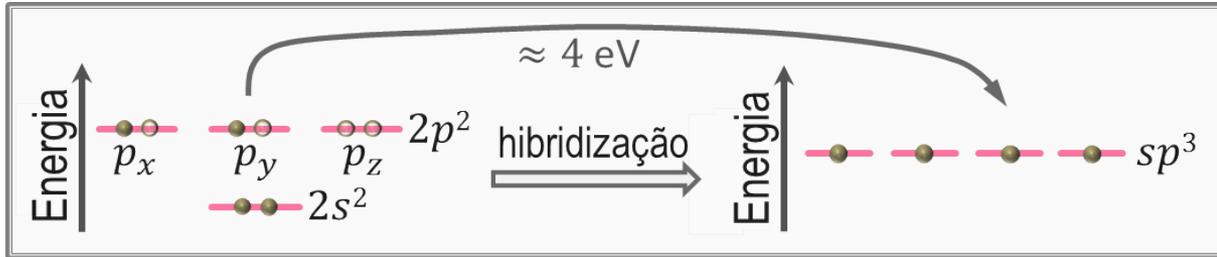
$sp^3$

configuração eletrônica do C no diamante

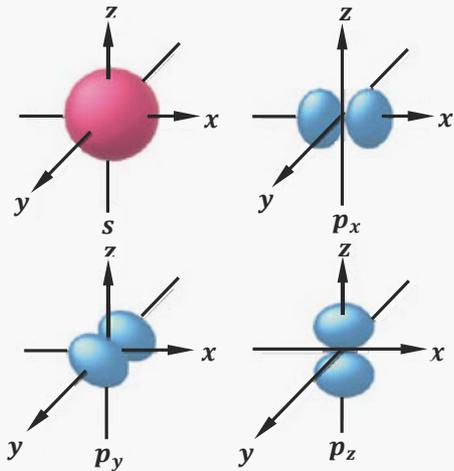


# Cristais Covalentes: Diamante

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.

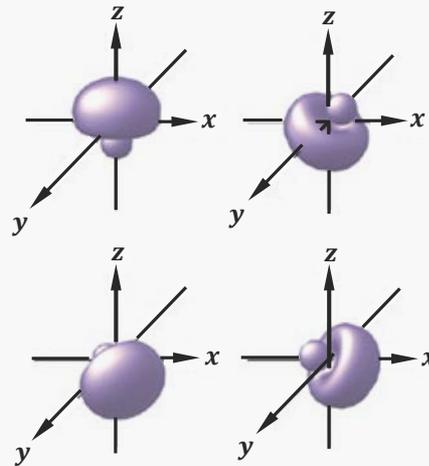


configuração eletrônica do átomo livre de C



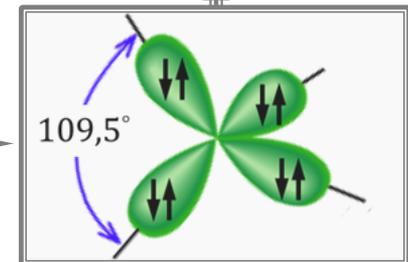
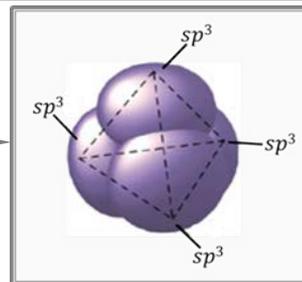
hibridização  $sp^3$

configuração eletrônica do C no diamante



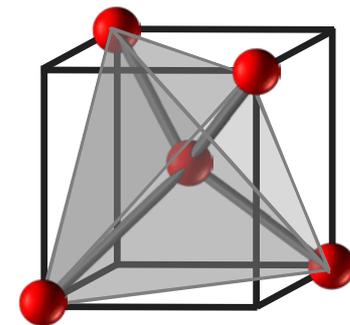
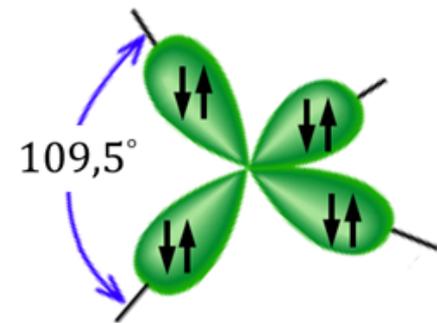
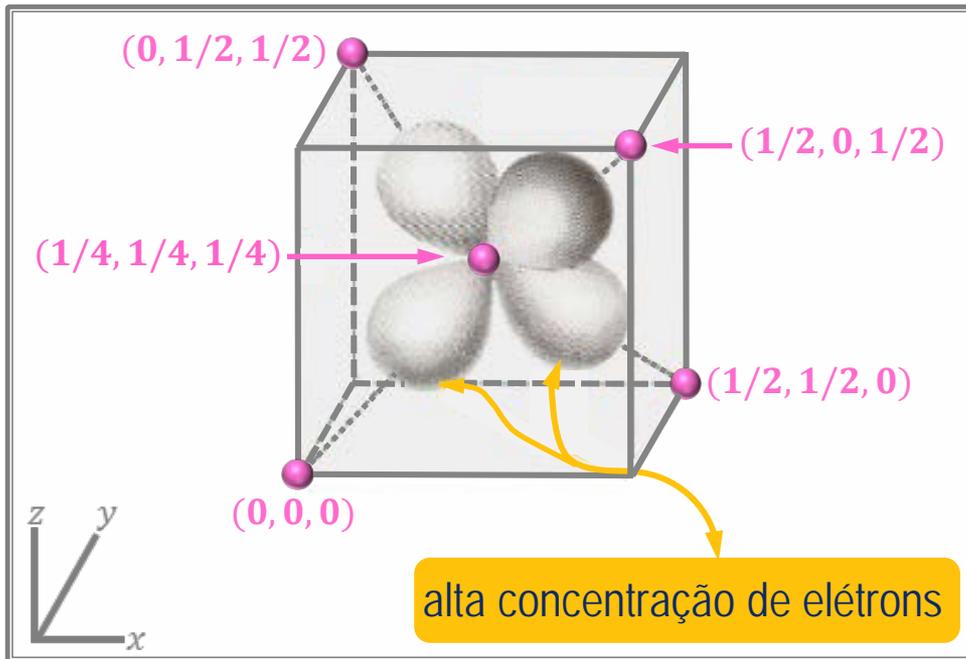
Quando a ligação C-C é formada, além de a energia adquirida na hibridização ser recuperada, o diamante fica com uma energia de coesão, por átomo, de  $\sim 7,4$  eV.

resulta em um arranjo tetraédrico



# Cristais Covalentes: Diamante

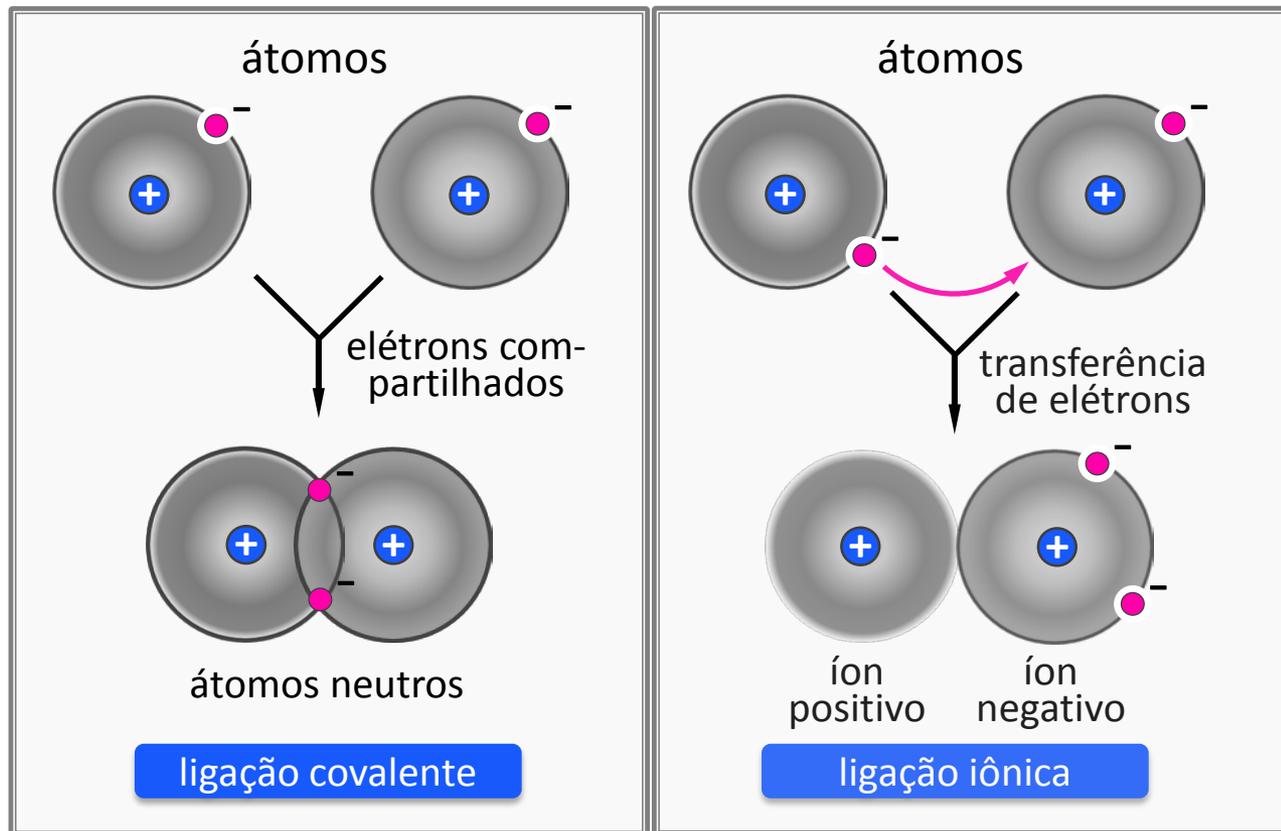
Uma ligação covalente é muito rígida, explicando porque os cristais covalentes têm elevados pontos de fusão e são muito duros, difíceis de se deformar e não são bons condutores de calor. Como os elétrons estão na região entre os átomos, na ligação, os sólidos covalentes não são bons condutores, também,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



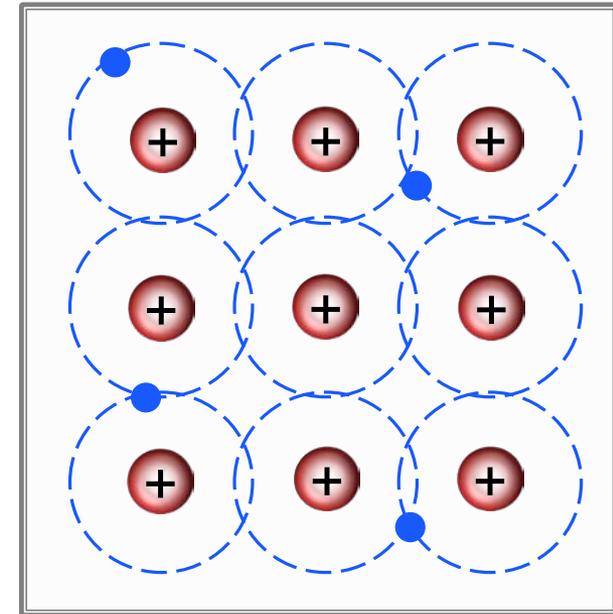
## *Fração de caráter iônico das ligações em compostos binários*

| 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   |

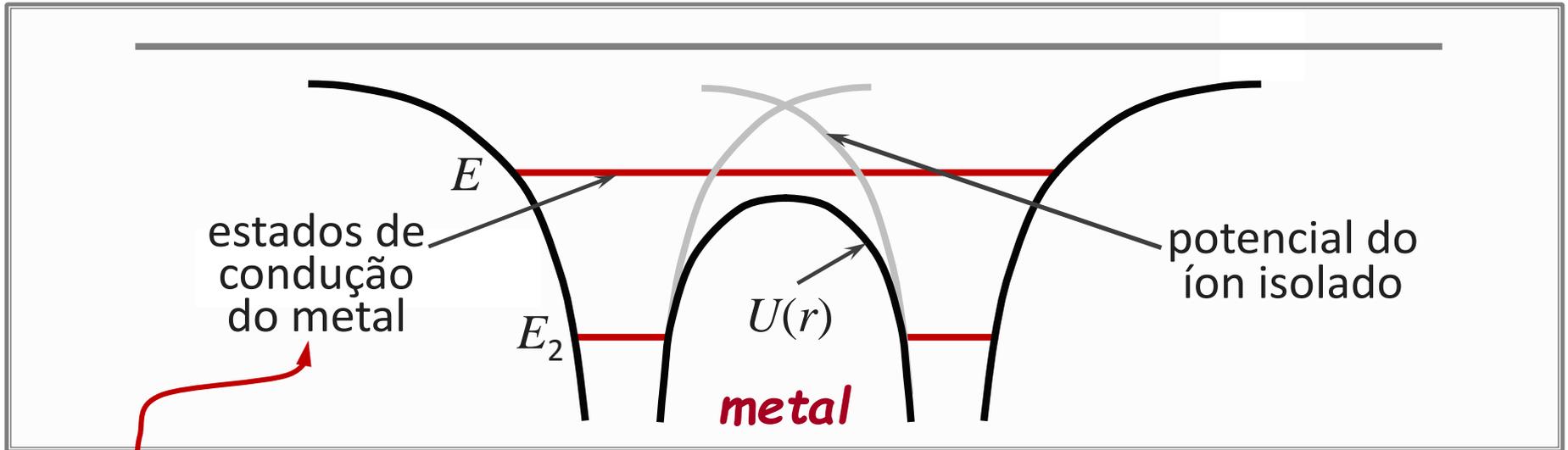
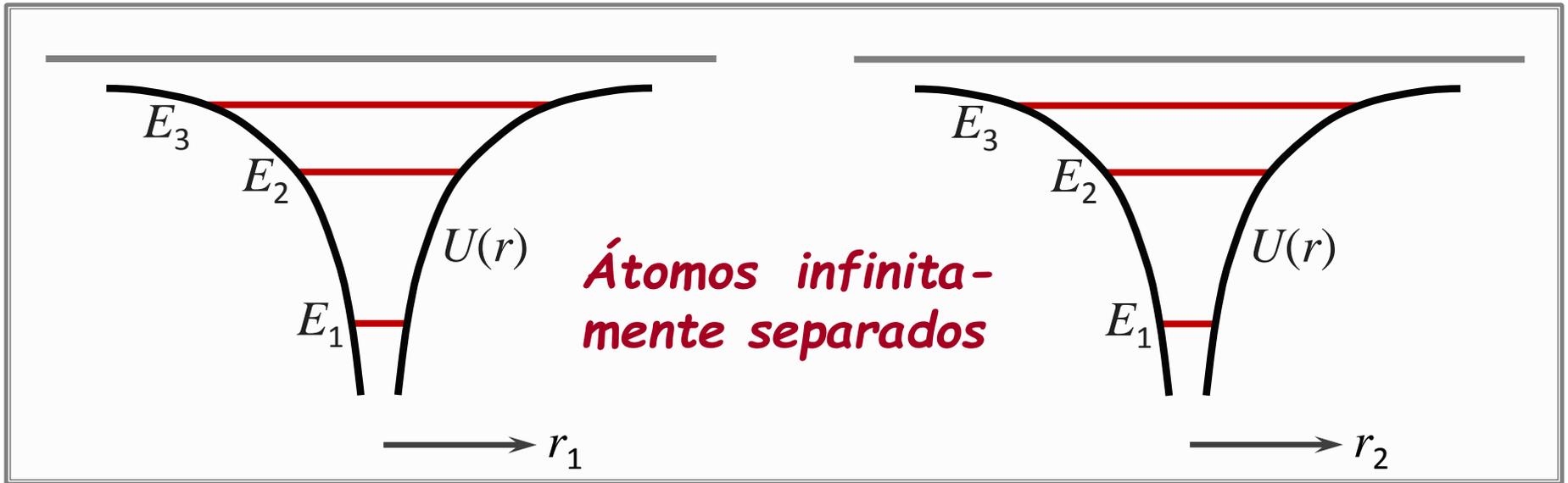
# Ligações Cristalinas

## 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

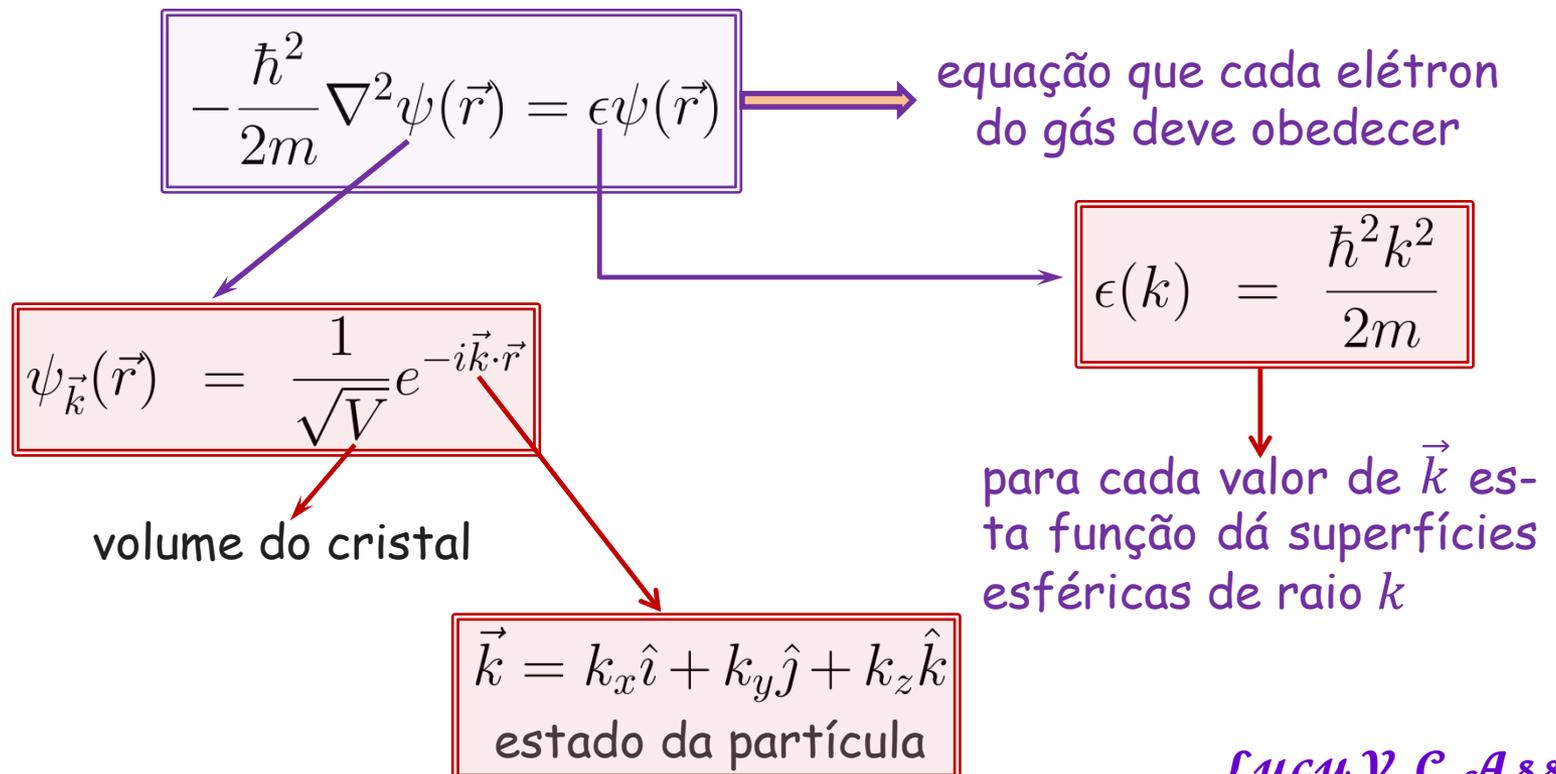


**Degenerescência orbital: vários estados de condução com energia  $E$**

# 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

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

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

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

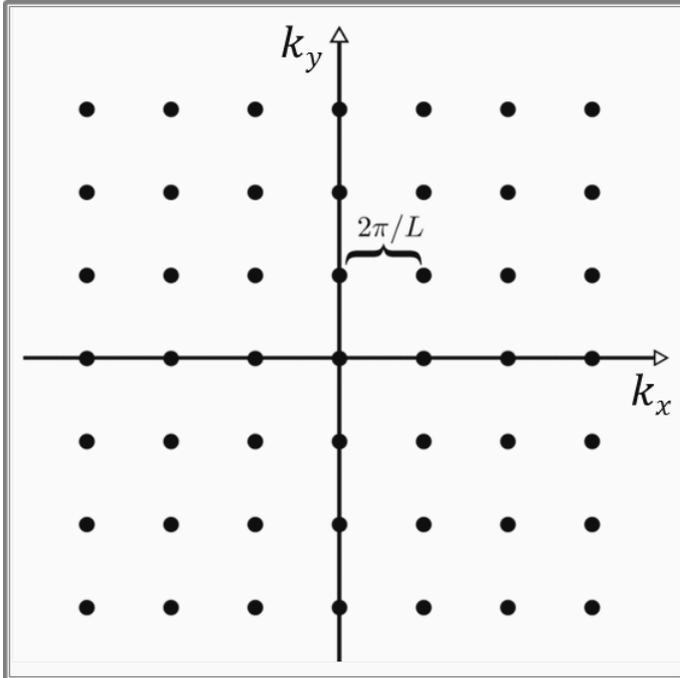
$$n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

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

# Ligações Metálicas

## Modelo de Drude-Sommerfeld

Estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons confinados num volume  $V$  ( $T = 0$ ): 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  $k$ 's.

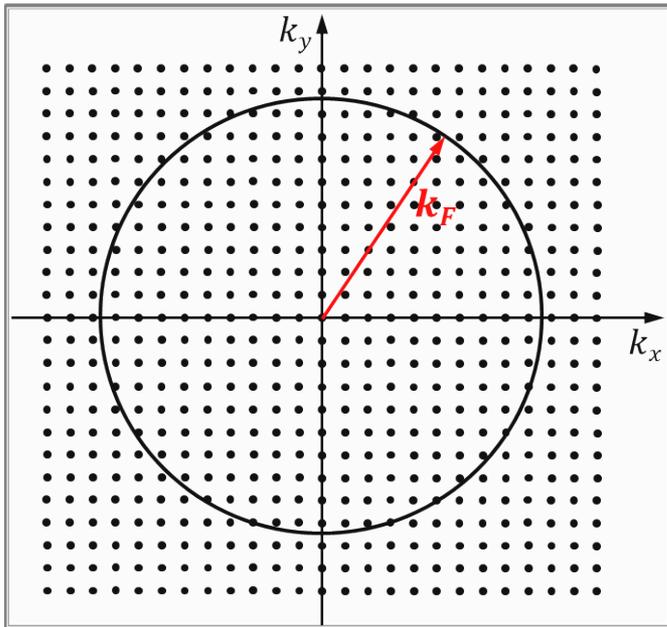


Corte no espaço dos  $k$ 's, evidenciando o plano  $k_z = 0$ , onde  $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}n_x\hat{k}_x + \frac{2\pi}{L}n_y\hat{k}_y$ , com  $n_x, n_y = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

# 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

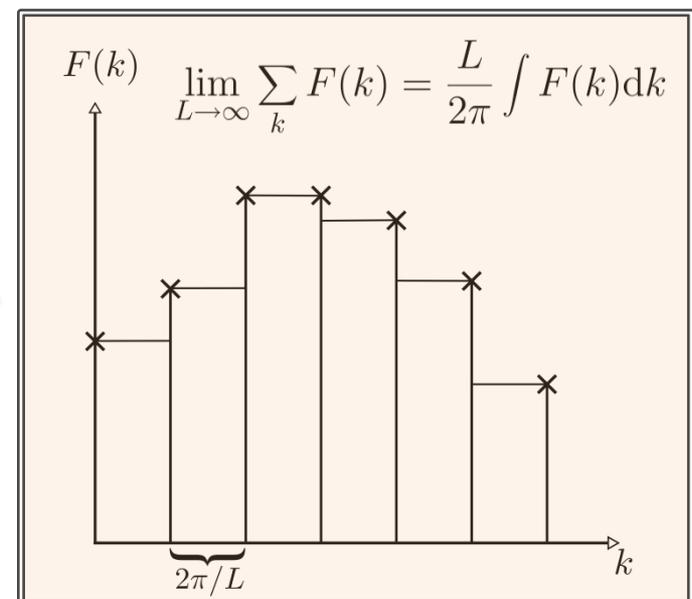
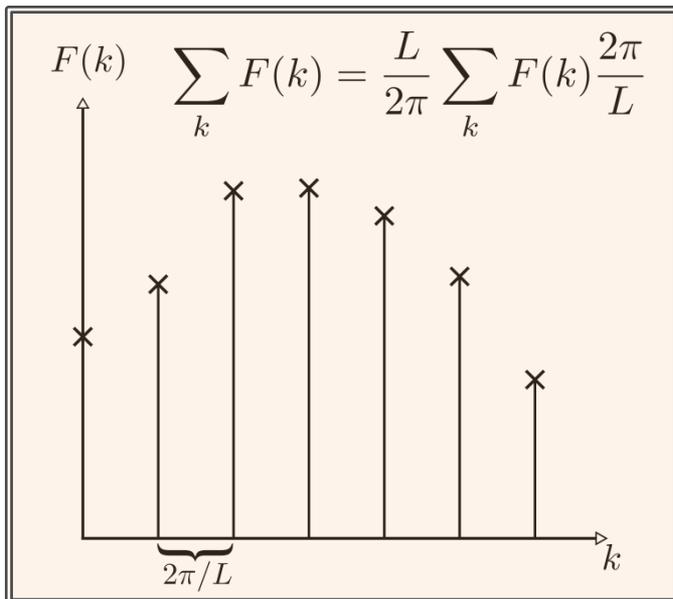
Energia do estado fundamental do sistema (só energia cinética):

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

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

**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

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

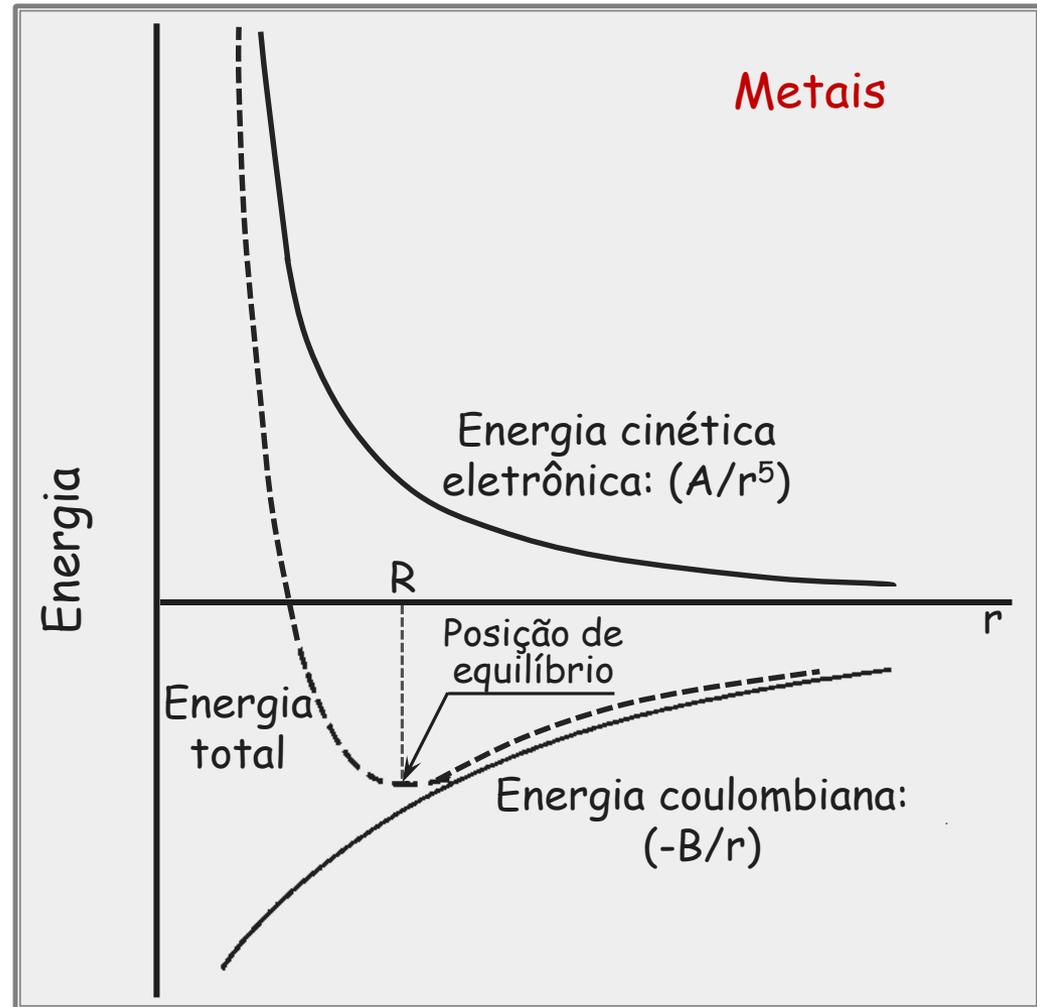
# Ligações Metálicas

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.



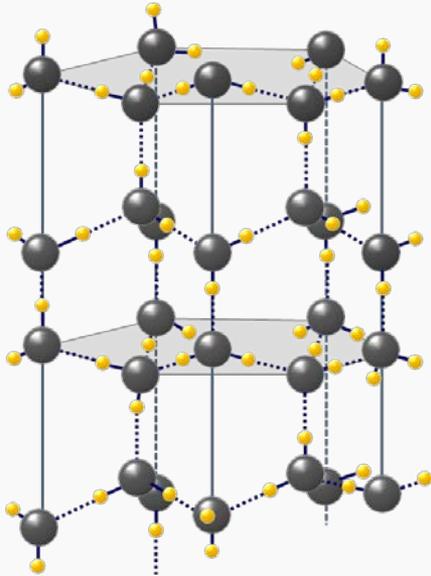
# Ligações Cristalinas

## 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

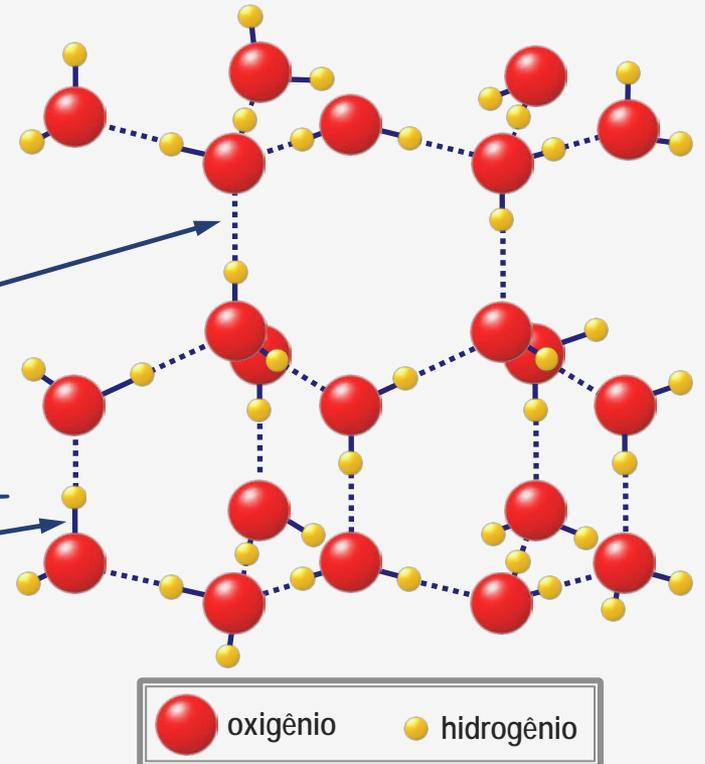


Simetria hexagonal de um floco de neve



Ligação covalente H-O

Ligação de hidrogênio



Ligação de hidrogênio é uma força do tipo van der Waals, muito forte, entre o hidrogênio ligado covalentemente em uma molécula polar e um oxigênio ligado covalentemente em outra molécula polar

# Ligações Cristalinas

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

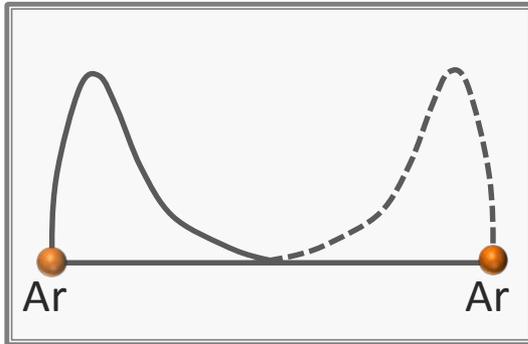
# Ligações Cristalinas

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,

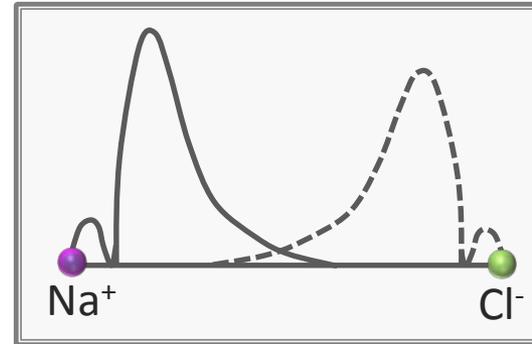
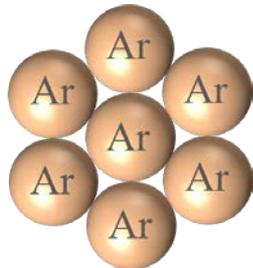
Ar (molecular)  $\Rightarrow$  átomos neutros

NaCl (iônica)  $\Rightarrow$  átomos carregados

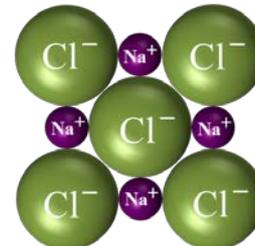
} distribuição eletrônica é aproximadamente esférica



Todos os elétrons do átomo neutro



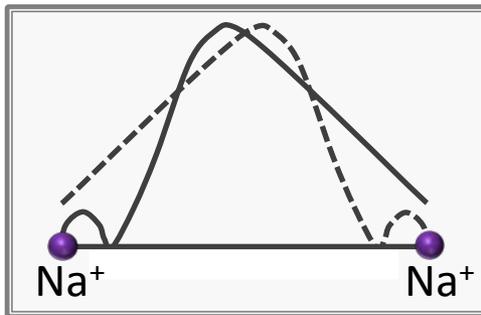
Camadas mais externas dos íons



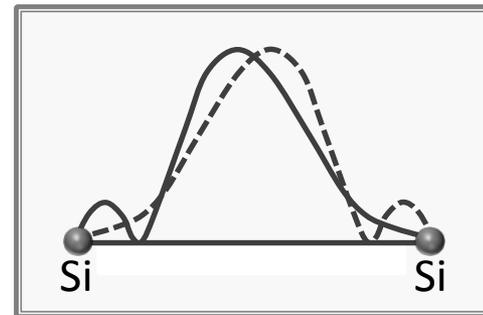
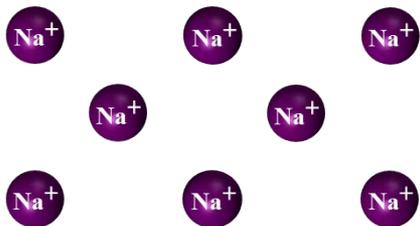
# Ligações Cristalinas

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

