

Energia de Coesão

①

Vamos agora começar a refinar nossos modelos microscópicos levando em conta que os sólidos são constituídos de átomos organizados em uma estrutura periódica. Grande parte de nosso esforço será para entender os efeitos dessa periodicidade nas propriedades eletrônicas e vibracionais.

Para começar esse programa faremos uma breve revisão acerca de física atômica e rudimentos de química para entender o que mantém os átomos juntos em um sólido.

- Estrutura da Tabela Periódica

Um elétron em um orbital atômico é rotulado por 4 números quânticos: $|n, l, l_z, \sigma_z\rangle$

$n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n-1$; $l_z = -l, \dots, l$; $\sigma_z = \pm \frac{1}{2}$
Para preencher os orbitais, lançamos mão da regra de Madelung:

$s \rightarrow l = 0$; $p \rightarrow l = 1$; $d \rightarrow l = 2$;

Nitrogênio \rightarrow 7 elétrons

$1s^2 2s^2 2p^3$

Orbital $s \rightarrow 2e^-$

Orbital $p \rightarrow 6e^-$

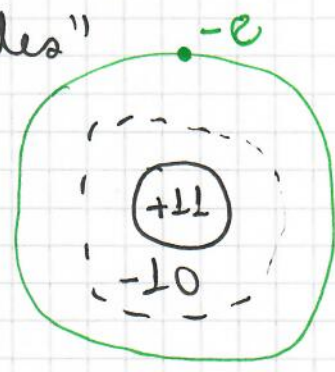
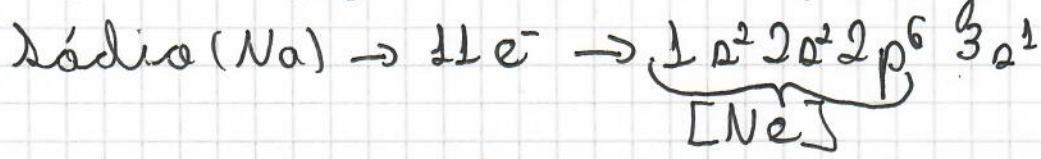
Orbital $d \rightarrow 10e^-$

Orbital $f \rightarrow 14e^-$

Há algumas exceções a essa regra, cobre é um exemplo, mas ela é bem robusta e captura muito bem a tendência geral. Sua principal consequência é a organização dos elementos em

uma tabela periódica. Nessa organização, elementos com propriedades químicas similares são organizados em colunas. Essas propriedades químicas, por sua vez, são essencialmente determinadas pelos elétrons das camadas mais externas.

Essa regra possui implicitamente a ideia de que os elétrons são independentes e que podemos ir preenchendo os níveis de um átomo de hidrogênio para entender a estrutura eletrônica de átomos de muitos elétrons. Essa abordagem leva naturalmente ao conceito de "carga nuclear efetiva" em nossos átomos "hidrogenóides".



Na prática, essa blindagem da carga nuclear leva a uma menor energia de ionização, em relação ao H, porque o orbital 3s está mais distante da carga positiva que "sobra" do núcleo.

Na medida em que andamos para direita na tabela periódica, a carga nuclear e o número de elétrons nas camadas internas aumentam, o que leva a um aumento na energia de ionização.

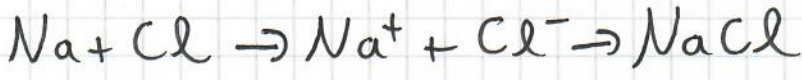
- ligação química

Vamos agora tentar entender qualitativamente como os átomos se ligam para formar sólidos.

Vamos discutir alguns tipos diferentes de ligações químicas. Na prática, os sólidos acabam tendo características intermediárias entre elas, mas seu estudo é útil.

- Ligação iônica

É energeticamente favorável para um elétron ser fisicamente transferido de átomo para outro, gerando dois íons carregados que se atraem eletrostaticamente:



- Energia de ionização = custo para remover um e^- de um átomo neutro e criar um íon $+$
- Afinidade eletrônica = ganho energético de um átomo neutro para receber um e^-

Ambas definidas para átomos isolados

Para saber se um cristal iônico se forma, falta calcular a energia de coesão ou ligação

• Energia de coesão: ganho energético $A^+ + B^- \rightarrow AB$

$$E_{coesão} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \text{ válida se } |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \approx a_B \sim 0.5 \text{ \AA}$$

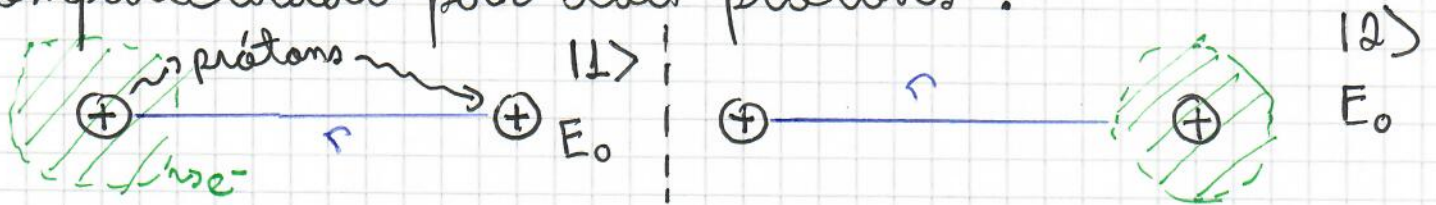
Materiais iônicos são tipicamente duros e com alta temperatura de fusão: a energia eletrostática entre os íons é grande. Contudo, são facilmente dissolvidos em água, pois ela é extremamente polar. Como os elétrons nesses cristais são fortemente ligados aos íons, eles formam isolantes.

- Ligação covalente

(4)

Nesse caso, os elétrons são compartilhados por dois átomos. Ao dividir esse elétrons, essa ligação possui uma natureza eminentemente quântica.

Para ilustrar essa ligação, vamos considerar uma molécula de hidrogênio ionizada: um e^- compartilhado por dois prótons:



Se $r \gg a_0$, o elétron ficará próximo a um dos prótons e formará um hidrogênio. A energia desse estado é E_0 , a energia do estado fundamental do hidrogênio (ignoraríamos o momento de dipolo $\Delta E \propto 1/r^4$). Existem dois desses estados: $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Ignoramos estados excitados.

Se imaginarmos agora que começamos a aproximar esses dois prótons, um fato curioso ocorre. Há agora a chance de e^- tunelar de um próton para outro. Diremos que a amplitude desse processo é $-t$, que chamamos de amplitude de "hopping". Naturalmente ele aumenta quando r diminui. A Hamiltoniana para esse setor de baixas energias é

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \langle 1 | \mathcal{H} | 1 \rangle & \langle 1 | \mathcal{H} | 2 \rangle \\ \langle 2 | \mathcal{H} | 1 \rangle & \langle 2 | \mathcal{H} | 2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & -t \\ -t & E_0 \end{pmatrix}$$

Seus autovalores são $E_{\pm} = E_0 \pm |t|$.

Note que devido a esse "tunelamento" a energia do sistema baixa de $E_0 \rightarrow E_0 - |t|$. Essa é a essência da ligação covalente.

As autofunções são $(\mathcal{H}|\Psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\Psi_{\pm}\rangle$ (5)

$$\begin{pmatrix} E_0 & -t \\ -t & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = (E_0 \pm |t|) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \Rightarrow \phi_2 = \mp \phi_1$$

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \mp |2\rangle)$$

• $E_- = E_0 - |t|$ *simétrico*

• $E_+ = E_0 + |t|$ *antissimétrico*

$$|\Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle)$$

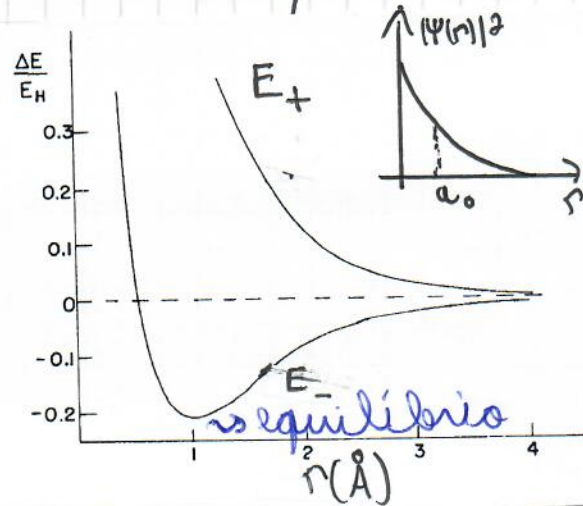
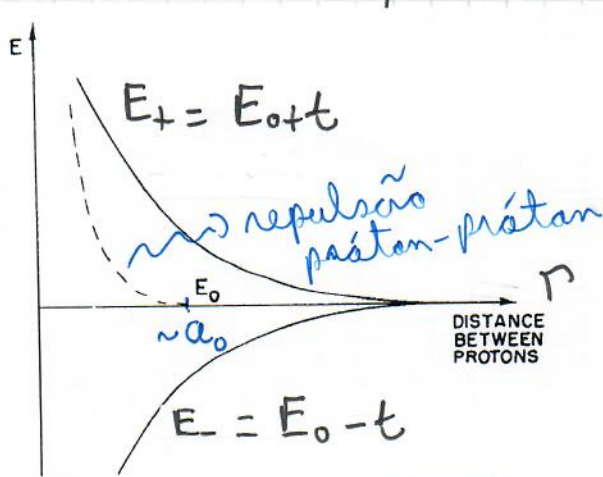
$$|\Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle)$$

porque é mais difícil colocar o e⁻

Estado ligante

Estado antiligante

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ \Rightarrow mesma probabilidade de encontrar o elétron em qualquer um dos prótons entre os prótons!



A repulsão próton-próton entra em cena quando o próton "entra"

na nuvem eletrônica do hidrogênio. Isso leva a um mínimo da energia \Rightarrow distância de equilíbrio. Um elétron mantém dois prótons juntos. "Ressonância quântica" $|\Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle)$

Portanto, os elétrons ficam "presos" e cristais covalentes tendem a ser isolantes ou semicondutores. Eles não serem iônicos eles não se dissolvem em um meio polar como cristais iônicos. Eles ficam se formados por elétrons p , o caráter direcional do orbital faz com que esses materiais retenham bem sua forma.

- Ligação molecular

Essa ligação do tipo van der Waals dá origem aos cristais moleculares que discutimos na primeira aula do curso. Novamente, os elétrons ficam muito próximos de seus átomos e temos um isolante.

- Ligação metálica

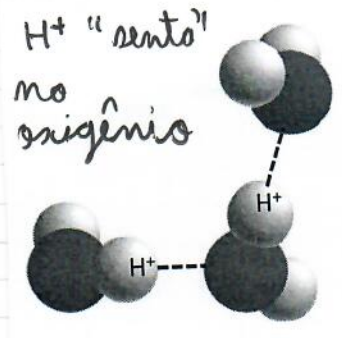
Essa é uma ligação muito parecida com a ligação covalente. A diferença é que os elétrons divididos entre os átomos ganham mais energia se se delocalizam por todo o cristal. Veremos como isso ocorre na prática mais para frente em nosso curso. Podemos pensar nesses elétrons delocalizados como a "cola" que mantém junto a matriz positiva de íons deixados para trás.

A ligação nesse caso tende a ser não direcional, dada a delocalização o e^- "perde" seu caráter orbital. Metais são maleáveis e ótimos condutores de eletricidade e calor.

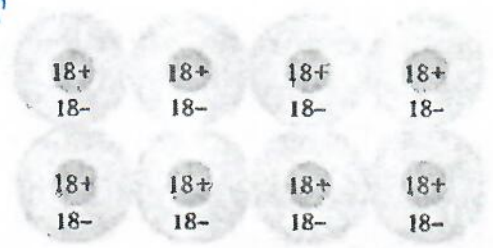
- Ligação (ponte) de hidrogênio

Esso é uma ligação originária das peculiaridades do hidrogênio. Devido seu potencial de ionização ser grande ($I_{H} = 13.6 \text{ eV}$) ele não forma cristais iônicos. Por só ter um elétron ele só pode formar um dímero covalente e, por isso, não forma um sólido. Como seu núcleo efetivo é composto por apenas um próton ele essencialmente sente na superfície de íons negativos grandes, a

que gera um arranjo único. Um bom exemplo é a água e o gelo



A₂



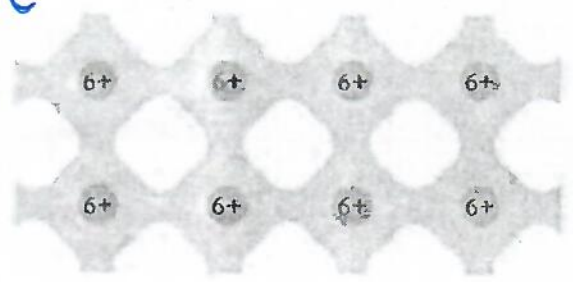
Molecular (a)

NaCl



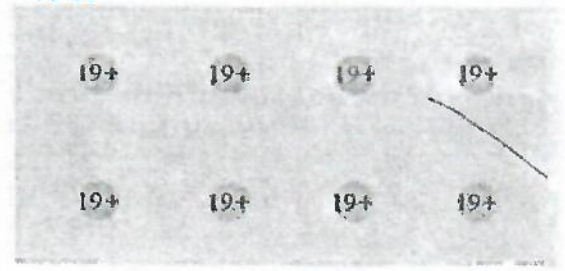
Ionic (b)

C



Covalent (c)

Na



Metallic (d)

Resão esquemática em duas dimensões para as diferentes distribuições eletrônicas e cargas nos tipos básicos de sólidos.