

Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

Ligações Interatômicas

- Todos os mecanismos que causam ligação entre os átomos são derivados das interações eletrostáticas entre núcleos e elétrons
- As diferentes forças e os diferentes tipos de ligação são determinados pela particular estrutura eletrônica dos átomos envolvidos
- A existência de uma ligação estável implica que a configuração espacial dos caroços iônicos positivos e dos elétrons mais externos têm energia total mais baixa que qualquer outra configuração, incluindo a separação infinita dos respectivos átomos
- A deficiência na energia da configuração cristalina, comparada com a dos átomos isolados, é conhecida como energia de coesão, variando desde 0,1 eV/átomo para os sólidos fracamente ligados (van der Waals) até 7 eV/átomo, ou mais, para alguns tipos de cristais covalentes, compostos iônicos e metais

Ligações Cristalinas

A classificação dos sólidos pode ser feita de acordo com o tipo de ligação entre seus átomos. Sólidos simples podem ser classificados, de acordo com o tipo de ligação, em: iônicos, covalentes, moleculares, metálicos e com pontes de hidrogênio. Existem diferenças marcantes nas propriedades físicas e químicas dos sólidos que têm diferentes tipos de ligação. Vamos, portanto, analisar os cristais do ponto de vista das ligações ou forças que mantêm os átomos em suas posições, constituindo a rede cristalina. Vamos tentar descrever o que mantêm os átomos ligados, formando o cristal. Definimos energia de coesão de um cristal como a diferença entre as energias total do sólido e dos átomos que o constituem, afastados infinitamente. Um sólido só pode ser estável se sua energia de coesão for negativa:

$$E_c = (\text{energia do cristal}) - (\text{energia dos átomos}) < 0 \Rightarrow \text{sólido estável}$$

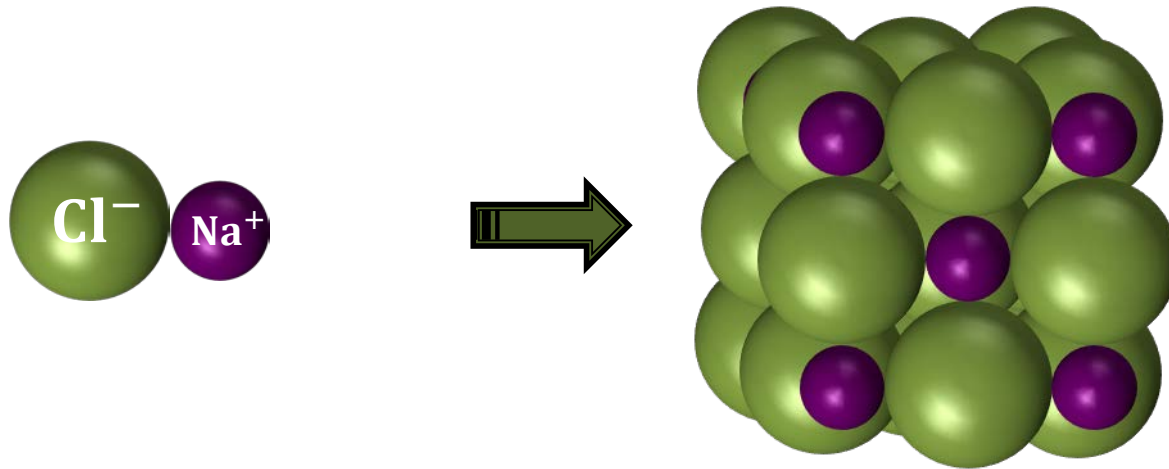


Diamante

$$E_c = (-152,395)/2 - (-75,621) = -0,5765 \text{ Ry} \Rightarrow 7,84 \text{ eV/átomo}$$

Energia de Coesão

- A energia do cristal é menor do que aquela dos átomos livres por um montante igual à energia necessária para separar o cristal em um conjunto de átomos livres.
 - O cristal de Ge é mais estável do que uma coleção de átomos de Ge livres
 - NaCl é mais estável do que uma coleção de átomos de Na e Cl livres



Energia de Coesão

- As principais forças responsáveis pela coesão dos sólidos são as forças eletrostáticas. Forças de origem magnética ou gravitacional podem ser ignoradas. A grande variação nos valores das energias de coesão estão associadas aos diferentes tipos de ligação cristalina: van der Waals (gases inertes e cristais moleculares), iônica, metálica, covalente, ligação por hidrogênio.

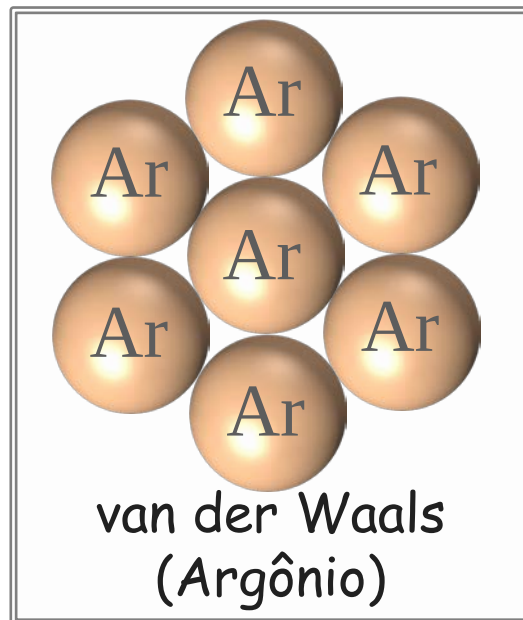
Energia de coesão de alguns cristais monoatômicos (eV/átomo)

Cristal	E_c	Cristal	E_c	Cristal	E_c	Cristal	E_c
Ar	0,080	Li	1,630	Cr	4,10	Diamante	7,37
Kr	0,116	Na	1,113	Mn	2,92	Silício	4,63
Xe	0,160	K	0,930	Fe	4,28	Germânio	3,85

Principais tipos de ligações cristalinas

Ligações de van der Waals

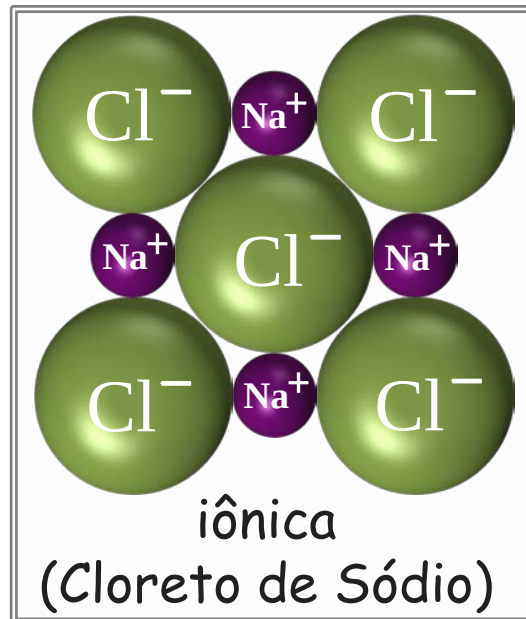
São ligações muito fracas, associadas com flutuações nas distribuições de cargas, que formam dipolos induzidos, responsáveis pelas forças de van der Waals, do tipo dipolo elétrico. Os cristais dos gases inertes são representantes típicos deste tipo de ligação.



Principais tipos de ligações cristalinas

Ligações iônicas

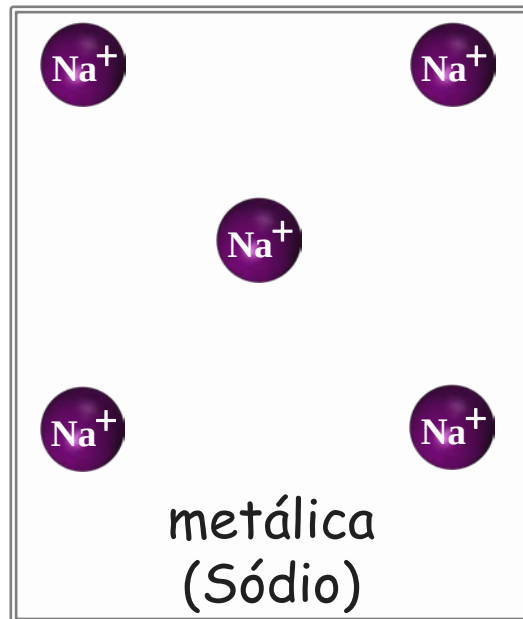
São ligações onde um dos átomos doa elétrons, ficando ionizado positivamente, enquanto outro átomo recebe elétrons, ficando ionizado positivamente, e a ligação entre os íons é devida às forças coulombianas. Por exemplo, os átomos alcalinos doam e^- para os átomos halogênios, formando os halogenetos alcalinos. O cristal de cloreto de sódio é um representante típico deste tipo de ligação.



Principais tipos de ligações cristalinas

Ligações metálicas

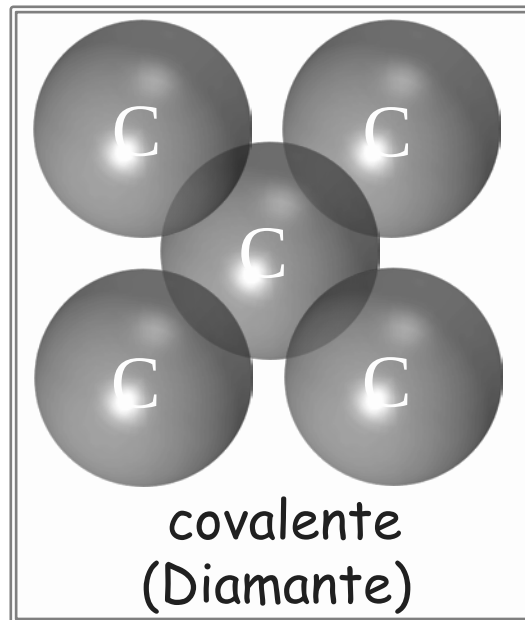
São ligações onde os e^- de valência deixam de pertencer aos átomos do cristal, formando um mar de e^- onde os íons positivos ficam dispersos. Os cristais dos metais alcalinos são representantes típicos deste tipo de ligação.



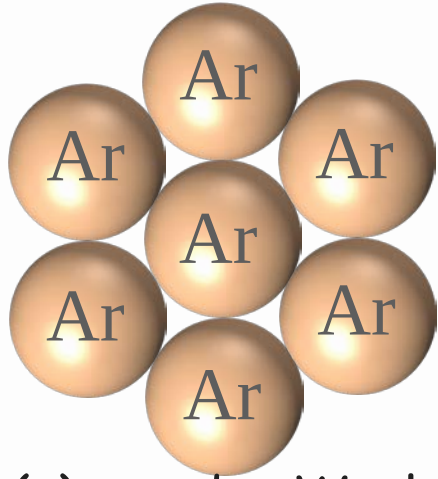
Principais tipos de ligações cristalinas

Ligações covalentes

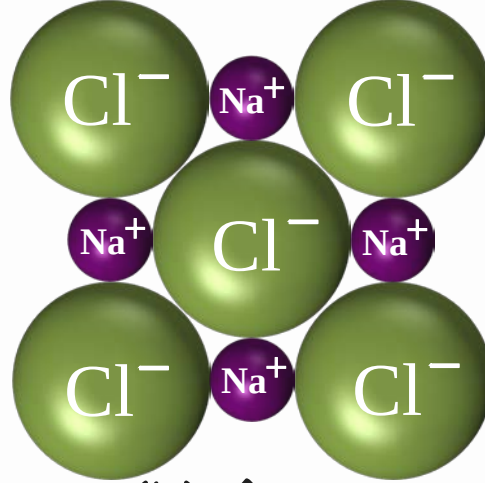
São ligações onde os átomos neutros ficam ligados pela superposição parcial de suas distribuições eletrônicas. Neste tipo de ligação os e^- ficam localizados na região entre os átomos. O cristal de diamante é um representante típico deste tipo de ligação.



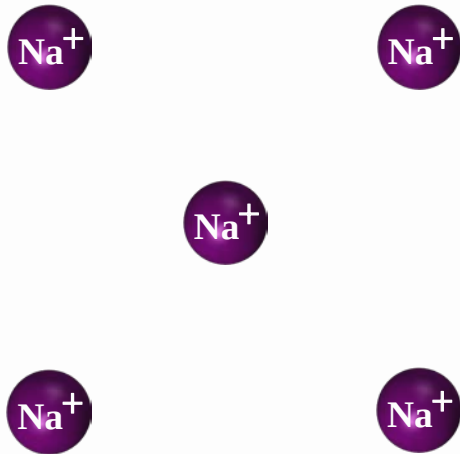
Principais tipos de ligações cristalinas



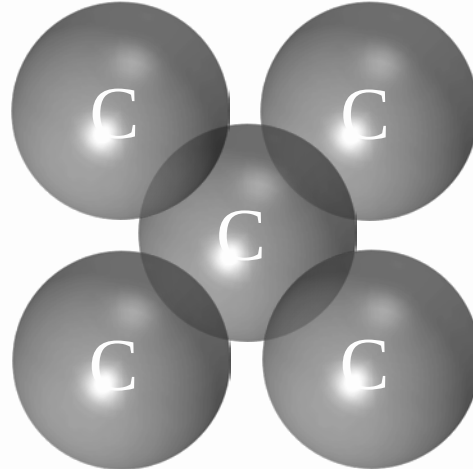
(a) van der Waals
(Argônio)



(b) iônica
(Cloreto de Sódio)



(c) metálica
(Sódio)



(d) covalente
(Diamante)

(a) Ligações muito fracas, associadas com flutuações nas distribuições de cargas (dipolos induzidos), responsáveis pelas forças de van der Waals.

(b) Os átomos alcalinos doam e^- para os átomos halogênios, e os íons ficam ligados devido às forças coulombianas.

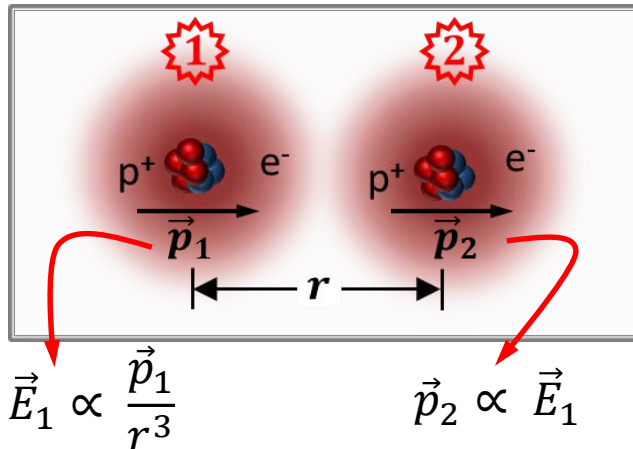
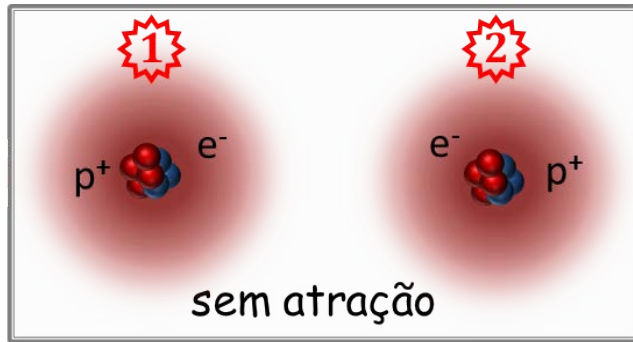
(c) A ligação se deve aos e^- de valência dos átomos, que deixam de pertencer aos átomos, formando um mar de e^- onde os íons positivos ficam dispersos.

(d) Átomos neutros ficam ligados pela superposição parcial de suas distribuições eletrônicas (e^- localizados entre os átomos).

Ligações Cristalinas

1. Cristais dos Gases Inertes

A interação atrativa entre os átomos dos gases inertes é devida à indução de um dipolo, em cada átomo, devido à aproximação dos átomos, que quando livres apresentam campo nulo pelo cancelamento de suas distribuições esféricas de cargas positivas e negativas.



Quando dois átomos se aproximam, o dipolo induzido no átomo 1, pelo átomo 2, instantaneamente, gera um campo elétrico $\vec{E}_1$ no espaço que, por sua vez, induz um momento de dipolo no átomo 2, tal que $\vec{p}_2 \propto \vec{E}_1$. A interação entre $\vec{E}_1$ e $\vec{p}_2$ é a energia potencial eletrostática atrativa $U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 \propto -\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_1 \propto -1/r^6$. Assim a energia potencial atrativa, de longo alcance, é da forma:

$$U(r) = -\frac{A}{r^6}$$



*Interação de
van der Waals*

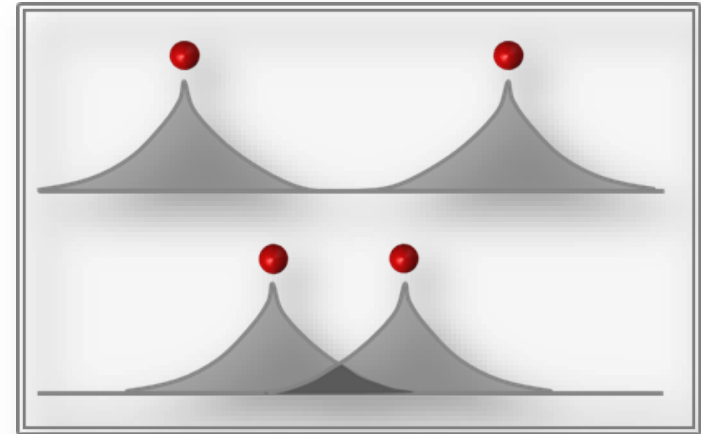
Lucy V. C. Assali

Ligações Cristalinas

1. Cristais dos Gases Inertes

A interação atrativa de van der Waals, ou interação induzida dipolo-dipolo, não depende da superposição das densidades eletrônicas dos átomos e, à medida que os átomos se aproximam, começa a existir uma superposição de suas densidades eletrônicas, modificando a energia eletrostática do sistema, e aparece uma energia repulsiva, devida ao princípio de exclusão de Pauli. A interação repulsiva, empiricamente, é escrita como

$$U(r) = \frac{B}{r^{12}}$$



Assim, a energia de interação entre dois átomos, separados por uma distância r , é

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad A \text{ e } B > 0$$

Cristais de Gases Inertes

É usual escrever a energia potencial total de dois átomos de gás inerte, separados pela distância r , da seguinte maneira:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \longrightarrow \text{Potencial de Lennard-Jones}$$

onde σ e ε são parâmetros empíricos obtidos para os elementos na fase gasosa ($4\varepsilon\sigma^6 \equiv A$ e $4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$). O valor mínimo desta energia fornece a expressão para a distância de equilíbrio R :

$$\frac{dU(r)}{dr} = 4\varepsilon \left[-12 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \frac{1}{r} + 6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \frac{1}{r} \right] = 4\varepsilon \left\{ 6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \frac{1}{r} \left[-2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + 1 \right] \right\}$$

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=R} = 0 = -2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 + 1 \longrightarrow \frac{R}{\sigma} = 2^{1/6} \cong 1,12$$

e a energia de coesão, desprezando a energia cinética de ponto zero, fica:

$$U(R) = -\varepsilon$$

Cristais de Gases Inertes

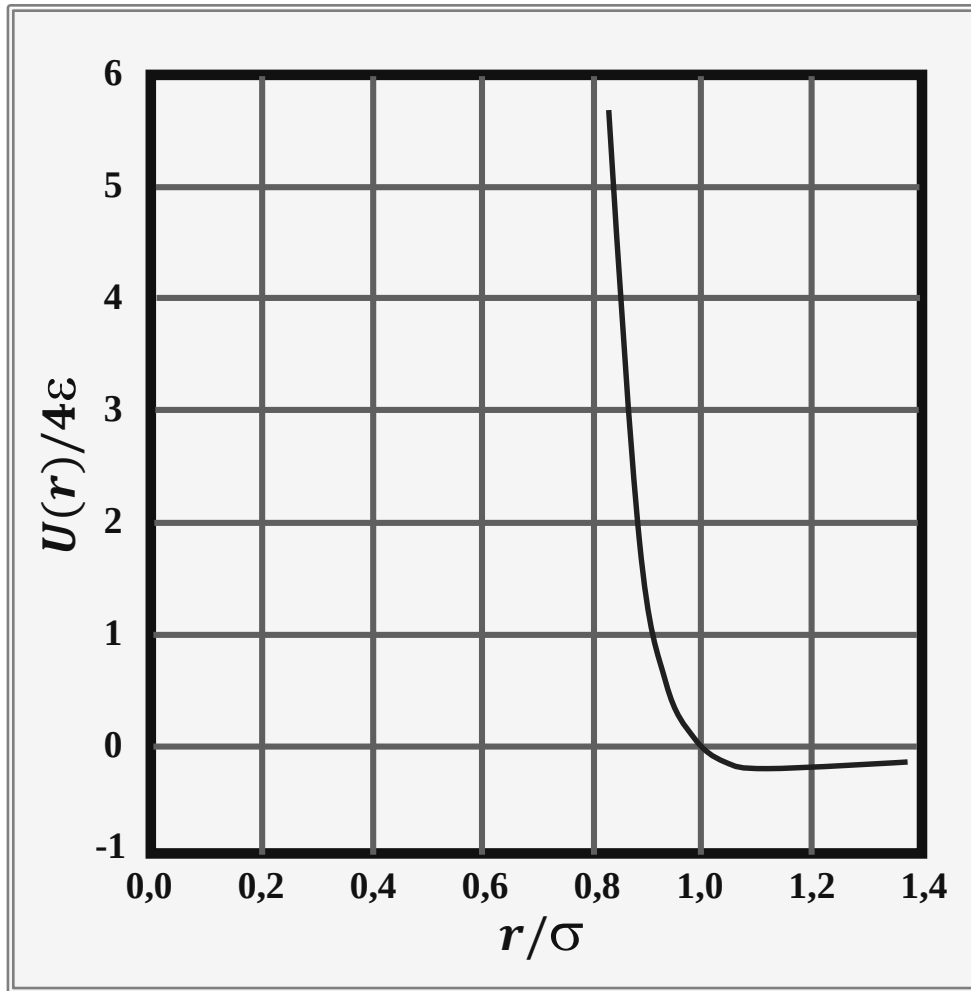


Gráfico do potencial de Lennard-Jones, que descreve a interação entre dois átomos de gás inerte. O mínimo de energia ocorre para $R/\sigma = 2^{1/6}$. O valor da energia de coesão, ou seja, o valor de U no mínimo é $-\epsilon$ e para $R = \sigma$ seu valor é $U = 0$

Cristais de Gases Inertes

Para o cristal, a energia total eletrostática, ou energia de coesão (desprezando-se a energia cinética do átomos a $T=0$), é obtida somando-se os potenciais de Lennard-Jones sobre todos os pares de átomos do cristal:

$$U_{\text{total}}(r) = \sum_i \sum_j U_{ij}(r) = 4\varepsilon \sum_i \sum_j \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Se o cristal tiver N átomos idênticos, efetuando-se a soma em i , e chamando i de 0 (colocado na origem) temos:

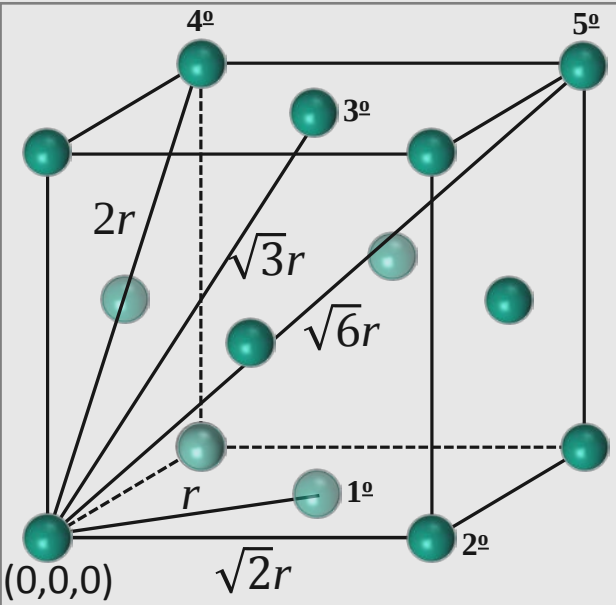
$$U_{\text{total}}(r) = 4\varepsilon \underbrace{\left(\frac{N}{2} \right)}_{r_{ij}=r_{ji}} \sum_j \left[\left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^6 \right]$$

Se expressarmos a distância entre os átomos em termos da distância r entre primeiros vizinhos, tal que $r_{0j} = q_{0j} r$, então

$$U_{\text{total}}(r) = 2N\varepsilon \sum_j \left[\left(\frac{\sigma}{q_{0j}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{q_{0j}r} \right)^6 \right]$$

Cristais de Gases Inertes

Para a rede CFC, que é a mais provável para descrever os cristais monoatômicos de gases inertes (distribuição de carga eletrônica praticamente esférica $\Rightarrow$ mais empacotado possível), temos que:



$$U_{\text{total}}(r) = 2N\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \sum_j \left(\frac{1}{q_{0j}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \sum_j \left(\frac{1}{q_{0j}}\right)^6 \right]$$

Distância entre (0,0,0) e 1 ^{os} vizinhos:	r	$\therefore q_{01} = 1$
Distância entre (0,0,0) e 2 ^{os} vizinhos:	$\sqrt{2}r$	$\therefore q_{02} = \sqrt{2}$
Distância entre (0,0,0) e 3 ^{os} vizinhos:	$\sqrt{3}r$	$\therefore q_{03} = \sqrt{3}$
Distância entre (0,0,0) e 4 ^{os} vizinhos:	$2r$	$\therefore q_{04} = 2$
Distância entre (0,0,0) e 5 ^{os} vizinhos:	$\sqrt{6}r$	$\therefore q_{05} = \sqrt{6}$

$$1^{\text{os}}: \vec{r}_{01} = \frac{\sqrt{2}}{2}r(\pm\hat{i} \pm \hat{j}); \frac{\sqrt{2}}{2}r(\pm\hat{i} \pm \hat{k}); \frac{\sqrt{2}}{2}r(\pm\hat{j} \pm \hat{k}) \rightarrow 12$$

$$2^{\text{os}}: \vec{r}_{02} = \sqrt{2}r(\pm\hat{i}); \sqrt{2}r(\pm\hat{j}); \sqrt{2}r(\pm\hat{k}) \rightarrow 6$$

$$3^{\text{os}}: \vec{r}_{03} = \frac{\sqrt{2}}{2}r(\pm 2\hat{i} \pm \hat{j} \pm \hat{k}); \frac{\sqrt{2}}{2}r(\pm\hat{i} \pm 2\hat{j} \pm \hat{k}); \frac{\sqrt{2}}{2}r(\pm\hat{i} \pm \hat{j} \pm 2\hat{k}) \rightarrow 24$$

$$4^{\text{os}}: \vec{r}_{04} = \sqrt{2}r(\pm\hat{i} \pm \hat{j}); \sqrt{2}r(\pm\hat{i} \pm \hat{k}); \sqrt{2}r(\pm\hat{j} \pm \hat{k}) \rightarrow 12$$

$$5^{\text{os}}: \vec{r}_{05} = \sqrt{2}r(\pm\hat{i} \pm \hat{j} \pm \hat{k}) \rightarrow 8$$

Cristais de Gases Inertes

Para a rede CFC, temos que:

$$\sum_j \left[\frac{1}{q_{0j}} \right]^6 = 12 + 6 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \right]^6 + 24 \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \right]^6 + 12 \left[\frac{1}{2} \right]^6 + 8 \left[\frac{1}{\sqrt{6}} \right]^6 + \dots \cong 14,45392$$

$$\sum_j \left[\frac{1}{q_{0j}} \right]^{12} = 12 + 6 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \right]^{12} + 24 \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \right]^{12} + 12 \left[\frac{1}{2} \right]^{12} + 8 \left[\frac{1}{\sqrt{6}} \right]^{12} + \dots \cong 12,13188$$

Este procedimento, para uma estrutura hcp, leva a:

$$\sum_j \left[\frac{1}{q_{0j}} \right]^6 \cong 14,45489 \quad \text{e} \quad \sum_j \left[\frac{1}{q_{0j}} \right]^{12} \cong 12,13229$$

A energia potencial de Lennard-Jones, para os cristais de gases inertes (CFC), fica:

$$U(r) = 2N\varepsilon \left[12,13 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Cristais de Gases Inertes

A distância entre dois átomos do cristal é:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=R} = 0 = -2N\varepsilon \left[(12)(12,13) \frac{\sigma^6}{R^7} - (6)(14,45) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \right] \longrightarrow \boxed{\frac{R}{\sigma} = 1,09}$$

Experimentalmente temos:

	Ne	Ar	Kr	Xe
R/σ	1,14	1,11	1,10	1,09



As pequenas diferenças entre estes valores e o valor universal 1,09, predito para os cristais de gases inertes, podem ser explicadas pela introdução de efeitos quânticos (energia de ponto zero). Assim, utilizando resultados de medidas para a fase gasosa, é possível prever as constantes de rede dos cristais.

Cristais de Gases Inertes

Propriedades dos cristais de gases inertes,
extrapoladas para $T=0$ e $P=0$

Cristal (CFC)	Distância entre 1 ^{os} vizinhos (Å)	E_c (eV/átomo) experimental	Temperatura de fusão (K)	ε (10^{-16} erg)	σ (Å)
He	líquido a pressão nula			14	2,56
Ne	3,13	0,018	24,56	50	2,74
Ar	3,76	0,080	84,81	167	3,40
Kr	4,01	0,116	115,8	225	3,65
Xe	4,35	0,17	161,4	320	3,98

A energia de coesão é:

$$U(R) = 2N\varepsilon \left[12,13 \left(\frac{1}{1,09} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{1}{1,09} \right)^6 \right] = -8,61N\varepsilon$$

Obs.: 10^{-11} erg = 6,242 eV = 10^{-18} J; $\hbar = 6,6 \times 10^{-16}$ eV s

Lucy V.C. Assali

Cristais de Gases Inertes

As **correções quânticas** são tão mais importantes quanto mais leve forem os átomos. Para o cristal de Ne a redução em R/σ deve ser de $\sim 5\%$. Para melhor entendermos este efeito, vamos imaginar que os átomos não fiquem estáticos em suas posições de equilíbrio, mas descrevam uma trajetória harmônica ao seu redor. Desse modo, podemos expandir a energia potencial em torno da posição de equilíbrio R e avaliar essa variação escrevendo o deslocamento $u(r)$ de um dos átomos do cristal como:

$$u(r) = \frac{1}{N} [U(r - R) - U(R)] = \frac{1}{N} \underbrace{\left[\frac{dU}{dr} \right]_{r=R}}_{=0} (r - R) + \frac{1}{2N} \left[\frac{d^2U}{dr^2} \right]_{r=R} (r - R)^2 + \dots$$

$$u(r) = \frac{1}{2N} \left[\frac{d^2U}{dr^2} \right]_{r=R} (r - R)^2 = \frac{1}{2} k x^2 \longrightarrow \begin{cases} x = r - R \\ k = \frac{1}{N} \left[\frac{d^2U}{dr^2} \right]_{r=R} \end{cases}$$

Cristais de Gases Inertes

Avaliando k

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{N} \left[\frac{d^2 U}{dr^2} \right]_{r=R} = 2\varepsilon \left\{ (12)(13)(12, 13) \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{14}} \right] - (6)(7)(14, 45) \left[\frac{\sigma^6}{R^8} \right] \right\} \\ &= \frac{2\varepsilon}{R^2} \left\{ 1892,28 \left[\frac{1}{1,09} \right]^{12} - 606,90 \left[\frac{1}{1,09} \right]^6 \right\} \Rightarrow \boxed{k = \frac{621,8 \varepsilon}{R^2}} \end{aligned}$$

Para um oscilador harmônico tridimensional, no estado fundamental, temos que:

$$E = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad \text{com} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \text{onde } M \text{ é a massa do átomo}$$

Assim, no caso dos cristais dos gases inertes:

$$\omega = \frac{1}{R} \left[\frac{621,8 \varepsilon}{M} \right]^{1/2} \quad \text{e} \quad \therefore \boxed{E = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{R} \left[\frac{621,8 \varepsilon}{M} \right]^{1/2}}$$

quanto maior M , menor ω e menor a energia de ponto zero (mais próximo do valor experimental)

Cristais de Gases Inertes

Exemplo: Cristal de He

$$M = 4 \text{ u.m.a.} \longrightarrow M = 4(1,66 \times 10^{-27}) = 6,6 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\varepsilon = 14 \times 10^{-16} \text{ erg} \longrightarrow \varepsilon = 14 \times 10^{-16} \times 10^{-7} = 1,4 \times 10^{-22} \text{ J}$$

$$R = 2 \text{ \AA} \longrightarrow R = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$k = \frac{621,8 \varepsilon}{R^2} \longrightarrow k = 2,2 \text{ kg/s}^2$$

OBS.: Para o Xe
 $A = 0,0005 \text{ \AA}$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}} \longrightarrow \omega = 1,8 \times 10^{13} \text{ rad/s}$$

$$E = \frac{3}{2} \hbar \omega \longrightarrow E = 1,8 \times 10^{-20} \text{ J} = 0,1125 \text{ eV} \gg E_c \approx 0,008 \text{ eV}$$

$$\frac{1}{2} k A^2 = E \longrightarrow A = \sqrt{\frac{2E}{k}} = 1,3 \text{ \AA}$$

65% do espaçamento entre os átomos

Cristais de Gases Inertes

Uma outra maneira de avaliar se o potencial de Lennard-Jones é uma boa descrição para os cristais de gases inertes é utilizando a definição do **módulo da compressibilidade volumétrica** (bulk modulus), que dá informação sobre a dureza do cristal e é definido por

$$B \equiv -V \frac{dp}{dV} \longrightarrow \begin{cases} V = \text{volume} \\ p = \text{pressão} \end{cases}$$

Para $T=0K$, temos que $dU = -pdV$ e

$$p = -\frac{dU}{dV} \implies \frac{dp}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} \quad \text{e}$$

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}$$

calculado para o volume de equilíbrio V_0 (quanto maior B , mais duro é o cristal)

Cristais de Gases Inertes: Bulk Modulus

Bulk modulus da estrutura CFC, com parâmetro de rede a , em função da distância entre primeiros vizinhos r :

$$V = NV_p = \frac{Na^3}{4} = \frac{N}{4} \left[\sqrt{2}r \right]^3 = \frac{\sqrt{2}}{2} Nr^3 \implies r^3 = \sqrt{2} \frac{V}{N}$$

Com isso, podemos escrever o potencial de Lennard-Jones em função do volume do cristal

$$U(V) = 2N\varepsilon \left\{ 12,13 \left[\frac{\sigma^{12} N^4}{4V^4} \right] - 14,45 \left[\frac{\sigma^6 N^2}{2V^2} \right] \right\} = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}$$

$$b_{12} = \frac{12,13\sigma^{12}N^5\varepsilon}{2} \qquad b_6 = 14,45\sigma^6N^3\varepsilon$$

e o volume de equilíbrio é:

$$\left[\frac{dU}{dV} \right]_{V=V_o} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V_o^5} + \frac{2b_6}{V_o^3} \implies V_o = \left[\frac{2b_{12}}{b_6} \right]^{1/2}$$

Cristais de Gases Inertes: Bulk Modulus

$$V_o = \left[\frac{2b_{12}}{b_6} \right]^{1/2}$$
$$B = \left[V \frac{d^2 U}{dV^2} \right]_{V=V_o} = V_o \left[20 \frac{b_{12}}{V_o^6} - 6 \frac{b_6}{V_o^4} \right] \Rightarrow B = \left[\frac{2 b_6^5}{b_{12}^3} \right]^{1/2}$$

substituindo b_{12} e b_6

$$B = \sqrt{2} \left[\frac{(14,45 N^3 \varepsilon \sigma^6)^{5/2}}{(6,07 N^5 \varepsilon \sigma^{12})^{3/2}} \right] \approx 75,2 \frac{\varepsilon}{\sigma^3}$$

Utilizando os valores de ε e σ tabelados, os valores obtidos para os bulk moduli estão em excelente acordo com os valores experimentais, mostrando que o potencial de Lennard-Jones é uma boa descrição da ligação cristalina dos sólidos de gases inertes.