

2. Coesão Cristalina

Física da Matéria Condensada

Prof. Marcos Menezes

2.1. Introdução

Por que os átomos se ligam para formar sólidos?

- Interações eletrostáticas entre elétrons de valência e íons (núcleos + elétrons de caroço) e
- Princípios da Mecânica Quântica

levam a uma redução da energia total do sistema quando comparado com uma coleção de átomos neutros e isolados!

Que tipos de ligação existem?

- Van-der-Waals
- Iônicas
- Covalentes
- Metálicas
- Pontes de Hidrogênio

2.2. Cristais de gases nobres e interações de van-der-Waals

Átomos de gases nobres: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Ar

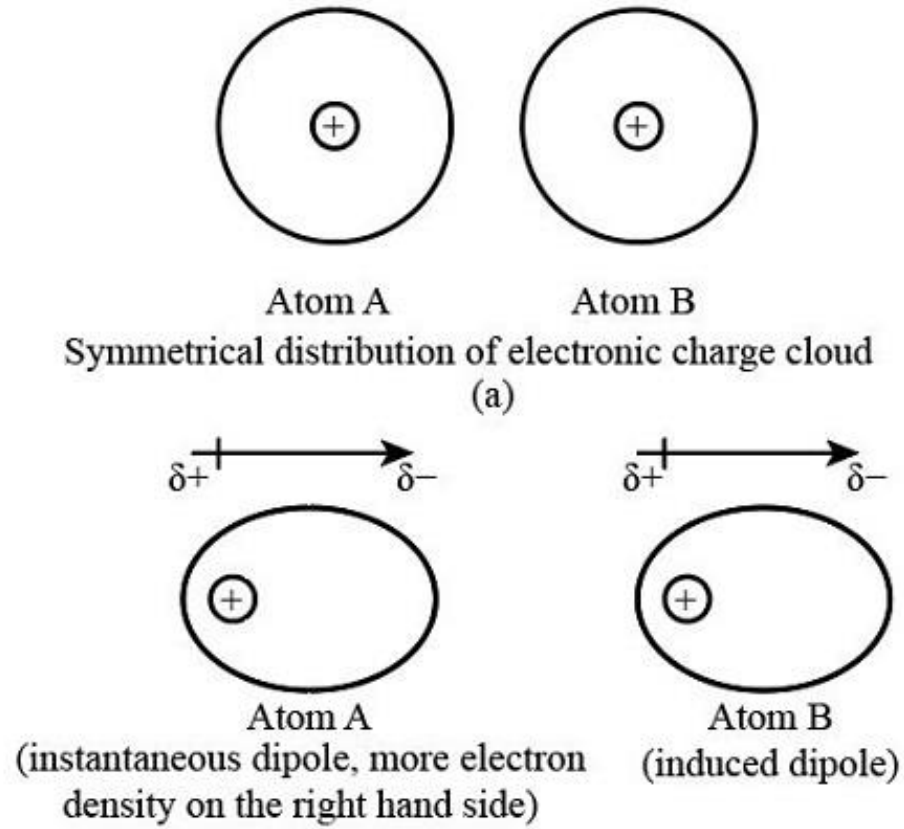
- Possuem a última camada eletrônica fechada (totalmente preenchida).
- Praticamente inertes: não há transferência ou compartilhamento de elétrons entre átomos vizinhos.
- Formam sólidos caracterizados por uma coleção de átomos neutros fracamente interagentes.

Como se dá uma interação entre átomos neutros?

- Interação entre dipolos flutuantes e dipolos induzidos → Interações de van-der-Waals (vdW).

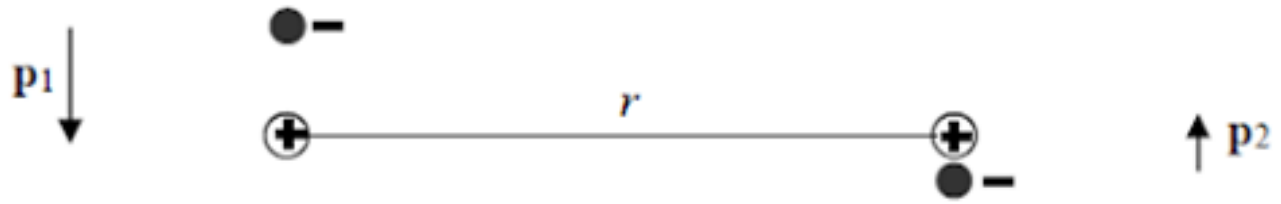
Visão geral da interação

- Átomos de camada fechada são, em média, esfericamente simétricos → não há momento de dipolo elétrico
- Flutuações quânticas produzem pequenas deformações da nuvem eletrônica → dipolos elétricos flutuantes
- Dipolos flutuantes induzem deformações das nuvens eletrônicas de átomos vizinhos → dipolos elétricos induzidos
- Interação eletrostática resultante tem caráter fracamente atrativo!



Cálculo baseado em eletromagnetismo clássico

Vamos tratar os átomos como dipolos puntiformes de momentos $\mathbf{p}_1$ (flutuante) e $\mathbf{p}_2$ (induzido).



O dipolo flutuante produz um campo elétrico dado por

$$\mathbf{E}_1 \sim -\frac{\mathbf{p}_1}{r^3}$$

na posição do átomo 2. Tal campo induz um dipolo dado por

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_1 \sim -\alpha \frac{\mathbf{p}_1}{r^3}$$

onde α representa a **polarizabilidade** do átomo 2.

A energia da interação entre os dois dipolos pode ser escrita como

$$\boxed{U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1 \sim -\alpha \frac{p_1^2}{r^6}}$$

Note que:

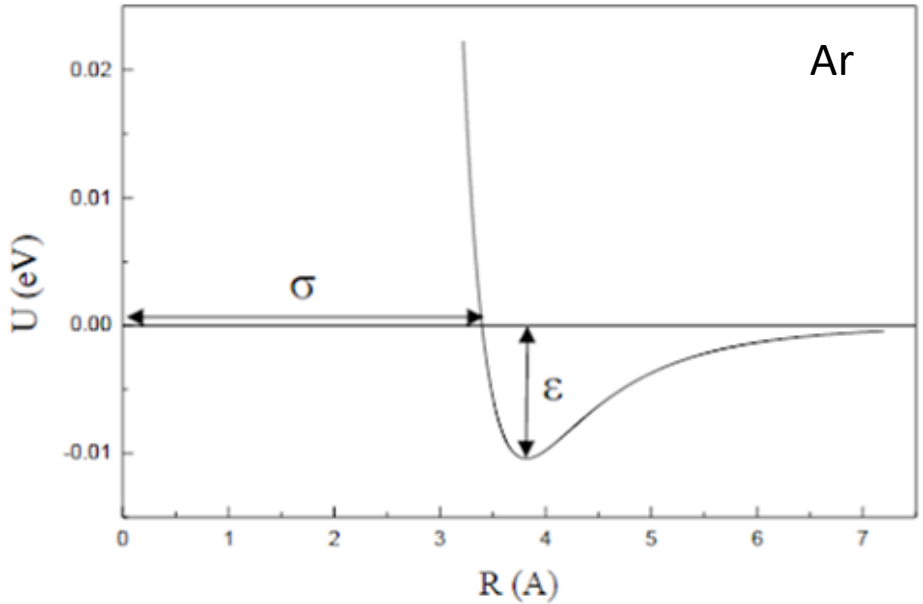
- A interação tem caráter atrativo (U < 0).
- Cai com o inverso da sexta potência da distância r, representando uma interação fraca.
- O cálculo clássico **não** dos dá uma expressão para o dipolo flutuante p_1. Como sua origem é quântica, esperamos que $U \sim p_1^2 \sim \hbar$.
- O cálculo quântico confirma as propriedades acima (ver primeiro problema da lista de exercícios).
- Essa interação está presente em qualquer sólido, mesmo aqueles com íons ou átomos de camada aberta, mas só é dominante quando outras interações mais fortes estão ausentes.

Potencial de Lennard-Jones

- O cálculo anterior é válido no regime em que os átomos estão muito afastados em comparação com os raios atômicos.
- No regime oposto, **quando os átomos estão muito próximos**, esperamos que a interação se torne **repulsiva** em razão da sobreposição das nuvens eletrônicas.
- Não há uma forma analítica conhecida para o termo repulsivo da interação.
- Uma forma empírica popular para modelar a interação entre dois átomos neutros é o **potencial de Lennard-Jones:**

$$u_{\mathrm{LJ}}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

onde σ e ε representam as escalas típicas de distância e energia para interação, respectivamente.



Coesão em cristais de gases nobres

TABELA 2.1 – Alguns parâmetros estruturais dos sólidos de gases nobres.

Elemento	Distância Interatômica (Å)	Energia de Coesão (eV/átomo)	Ponto de Fusão (K)	Parâmetros de Lennard-Jones ε (10^{-4} eV)	σ (Å)
He	líquido a T=0K e pressão nula			8,7	2,56
Ne	3,13	0,02	24	31	2,74
Ar	3,76	0,080	84	104	3,40
Kr	4,01	0,116	117	140	3,65
Xe	4,35	0,17	161	200	3,98

Fonte: Kittel, p. 60

- Energias de coesão e pontos de fusão são relativamente baixos, ilustrando a fraqueza da interação de vdW.
- São dúcteis e maleáveis, ou seja, se deformam com facilidade.
- O Hélio **não** forma um sólido, mesmo a temperatura nula, devido ao efeito quântico de vibrações de ponto zero. Para mais detalhes, veja o problema correspondente na lista de exercícios!

Curiosidade: gases de van-der-Waals

Os dois ingredientes contidos no potencial de LJ também são relevantes para entender o comportamento de gases fracamente interagentes, conhecidos como gases de van-der-Waals.

A equação de estado desses gases pode ser construída a partir de uma adaptação da equação satisfeita pelos gases ideais:

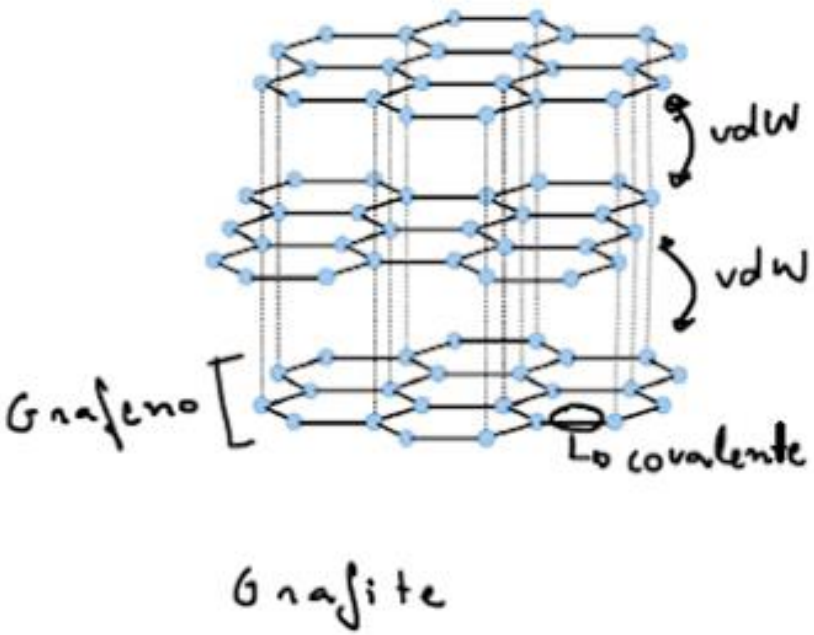
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

onde p é a pressão do gás v é o volume molar.

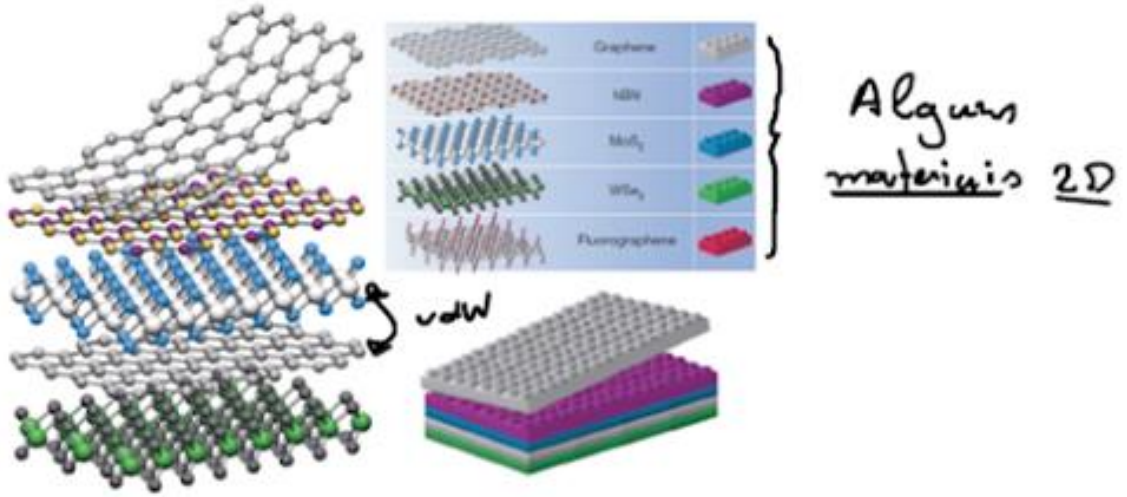
- O termo destacado em vermelho representa uma redução de pressão em relação ao gás ideal devido ao caráter atrativo da interação a longas distâncias.
- O termo destacado em azul representa uma diminuição de volume efetivo do gás devido ao caráter repulsivo da interação a curtas distâncias.

Curiosidade: materiais lamelares

A interação de vdW também é fundamental para entender materiais formados por camadas atômicas empilhadas, conhecidos como materiais lamelares.



Grafite



Heteroestruturas de vdW

Tais materiais podem ocorrer naturalmente, como no caso do grafite, ou podem ser sintetizados artificialmente, como no caso das heteroestruturas de vdW (ver artigo no site).

2.3. Energia de coesão e propriedades mecânicas

Vamos obter algumas propriedades mecânicas de interesse a partir de um modelo para as interações entre átomos.

Vamos assumir que os átomos interagem apenas aos pares, com uma energia *u(r)* de forma conhecida (por exemplo, o potencial de LJ).

Com essa hipótese, podemos escrever a energia total de um sólido como uma soma de interações entre pares. A energia total **por átomo** é:

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} u(r_{ij})$$

onde *i* e *j* rotulam os diferentes átomos e *N* é o número total de átomos. O fator 1/2 evita a dupla contagem de pares.

Em um sólido **cristalino**, onde os átomos formam um arranjo **infinito e periódico**, cada átomo enxerga uma mesma vizinhança.

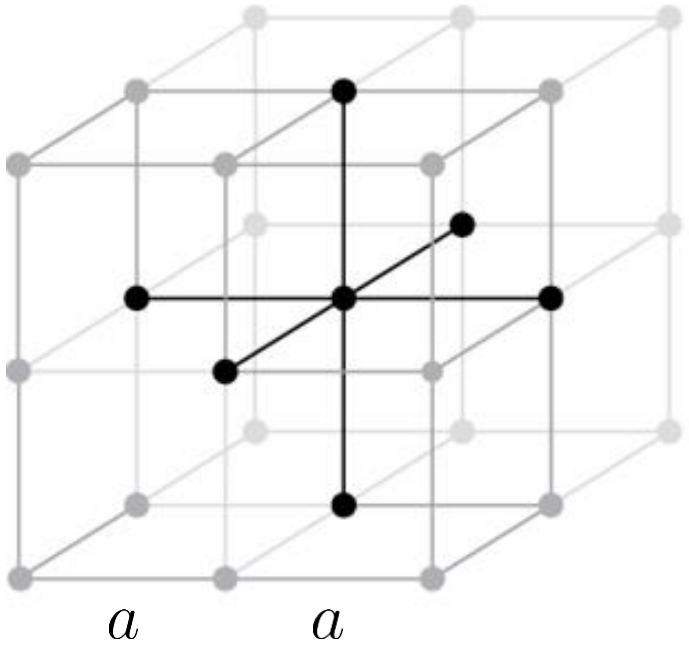
Com isso, podemos simplificar a expressão da energia por átomo para:

$$U = \frac{1}{2N}\sum_{i,j} u(r_{ij}) = \frac{1}{2N} N \sum_{j} u(r_{1j}) = \frac{1}{2}\sum_{j} u(r_j)$$

onde “1” denota um átomo de referência, a partir do qual calculamos todas as distâncias r_j.

Vamos aplicar este resultado em um exemplo simples.

Exemplo: Estrutura cúbica simples



- Nessa estrutura, os átomos ocupam os vértices de um cubo de lado *a* (parâmetro de rede).
- Este cubo (célula primitiva) é repetido em todas as direções para formar o cristal infinito.

Tomando o átomo no centro da figura como referência, podemos identificar seus vizinhos a partir das distâncias relativas:

➔ 6 primeiros vizinhos, a uma distância $r_1 = a$

➔ 12 segundos vizinhos, a uma distância $r_2 = a\sqrt{2}$

➔ 8 terceiros vizinhos, a uma distância $r_3 = a\sqrt{3}$

➔ E assim por diante...

Portanto, podemos escrever a energia total **por átomo** como:

$$U = \frac{1}{2}\sum_j u(r_j) = \frac{1}{2}\left[6u(a) + 12u(a\sqrt{2}) + 8u(a\sqrt{3}) + \ldots\right]$$

Supondo a **forma de LJ** para *u(r)*, podemos reescrever o resultado acima como:

$$\boxed{U = 2\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{6}\right]}$$

onde:

$$A_{12} = 6 + 12\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 8\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} + \ldots \qquad A_6 = 6 + 12\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{6} + 8\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{6} + \ldots$$

são fatores que caracterizam o arranjo dos átomos no cristal.

Note ainda que $A_{12} < A_6$. Por que?

A expressão que obtivemos nos dá a energia por átomo *U* como função do parâmetro de rede *a*.

Minimizando esta função, encontramos o valor de *a* no equilíbrio:

$$\left.\frac{dU}{da}\right|_{a=a_0} = 2\frac{\varepsilon}{a_0}\left[-12A_{12}\left(\frac{\sigma}{a_0}\right)^{12} + 6A_6\left(\frac{\sigma}{a_0}\right)^{6}\right] = 0$$

o que resulta em

$$\boxed{a_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6}\sigma}$$

Definimos ainda a **energia de coesão** do cristal como a diferença entre a energia por átomo do sistema quando *a* -> ∞ e a energia por átomo para o valor de *a* no equilíbrio. Assim:

$$\boxed{E_c = -U(a_0) = \frac{A_6^2}{2A_{12}}\varepsilon}$$

Podemos ainda extrair a pressão do sólido como função do volume por átomo. Para isso, note que cada cubo desta rede contém exatamente um átomo (1/8 por vértice), de forma que o **volume por átomo** é:

$$v = \frac{V}{N} = a^3$$

Com isso, reescrevemos a energia por átomo como função do volume por átomo:

$$U(v) = 2E_c \left[\frac{1}{2} \left(\frac{v_0}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_0}{v} \right)^2 \right]$$

onde $v_0 = a_0^3$ é o volume de equilíbrio por átomo do cristal.

A **pressão hidrostática** associada é dada por:

$$p(v) = -\frac{dU}{dv} = 4\frac{E_c}{v} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_0}{v} \right)^2 \right]$$

Note que a condição de equilíbrio é equivalente a zero pressão e $v = v_0$, como esperado.

Podemos definir ainda o **módulo de bulk** de um sólido como:

$$B = -v_0 \left. \frac{dp}{dv} \right|_{v=v_0}$$

Calculando para o nosso cristal, encontramos **(verifique!)**:

$$\boxed{B = \frac{8E_c}{v_0} = 2\sqrt{2}\frac{A_6^{5/2}}{A_{12}^{3/2}}\frac{\varepsilon}{\sigma^3}}$$

- Note que o **módulo de Bulk mede a resistência de um material à variações de volume**.
- Quanto maior for a profundidade do potencial de LJ ($\boldsymbol{\varepsilon}$), maior é a energia de coesão e o módulo de bulk, como esperado!

TABELA 2.1 – Alguns parâmetros estruturais dos sólidos de gases nobres.

Elemento	Distância Interatômica (Å)	Energia de Coesão (eV/átomo)	Ponto de Fusão (K)	Parâmetros de Lennard-Jones ε (10^{-4} eV)	Parâmetros de Lennard-Jones σ (Å)
He	líquido a T=0K e pressão nula			8,7	2,56
Ne	3,13	0,02	24	31	2,74
Ar	3,76	0,080	84	104	3,40
Kr	4,01	0,116	117	140	3,65
Xe	4,35	0,17	161	200	3,98

Fonte: Kittel, p. 60

Tabela 2.2 - Módulo de *bulk* de alguns materiais.Fonte: *Wikipedia*.

Material	Módulo de *bulk* (Pa)
Diamante	442×10^9
Aço	160×10^9
Vidro	$35\text{-}55 \times 10^9$
Água	$2{,}2 \times 10^9$
Ar	$1{,}01 \times 10^5$

Exercícios:

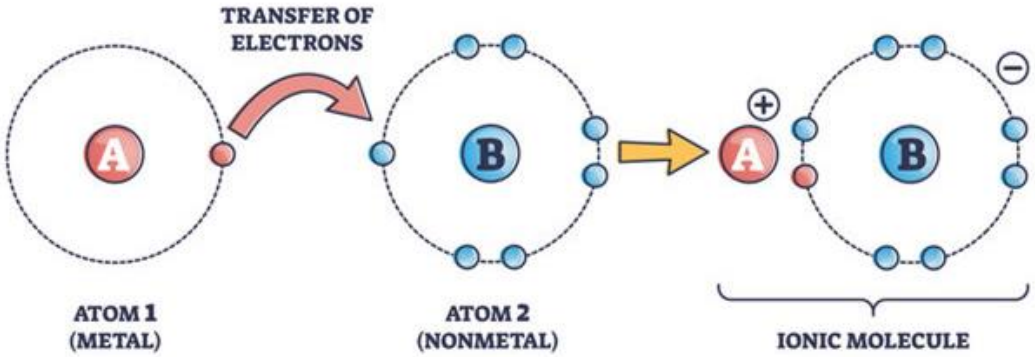
- Calcule os valores de a_0, E_c e B para os cristais de gases nobres utilizando valores de A_6 e A_{12} com até terceiros vizinhos na estrutura cúbica simples. Compare com os valores da tabela acima.
- Na verdade, esses sólidos se cristalizam na estrutura cúbica de face centrada (fcc). Esta situação é abordada na lista de exercícios. O que vai mudar nos cálculos?

2.4. Ligações iônicas

São formadas por átomos de camada aberta e espécies químicas distintas.

Exemplos (sólidos binários):

- Halogenetos de metais alcalinos (grupos I e VII): **NaCl**, LiF, KCl, …
- Grupos II e VI: MgO, MgS, …
- Grupos III e V: AlAs, GaAs, …



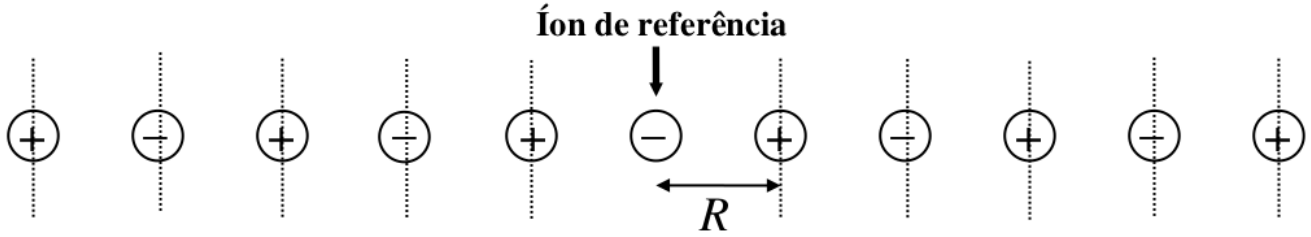
Nesses sólidos, a **diferença de eletronegatividade** entre os átomos distintos leva uma **transferência de elétrons** entre eles, produzindo **íons positivos (cátions) e negativos (ânions)**.

A coesão cristalina é devida principalmente à **atração eletrostática entre íons de cargas opostas**, levando em conta ainda o custo energético para a ionização.

Vamos começar estudando a interação eletrostática entre os íons.

Exemplo: Cristal iônico 1D

Considere um sistema infinito em 1D formado por íons de carga *+q* e *-q* dispostos alternadamente, separados por distâncias *R*.



Tratando cada íon como uma carga puntiforme, a interação entre dois íons é dada pela lei de Coulomb:

$$u(r) = \pm \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q^2}{r}$$

onde o sinal positivo se aplica a cargas de mesmo sinal e o negativo a cargas de sinais opostos separadas por uma distância *r*.

Como já vimos, podemos calcular a **energia total por átomo** do cristal com uma soma apropriada de interações entre pares:

$$U = \frac{1}{2}\sum_j u(r_j) = \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_j \frac{\pm q^2}{r_j}$$

onde a soma é feita sobre todos os átomos exceto o átomo de referência e as distâncias são medidas a partir dele.

Definindo $r_j = \alpha_j R$, podemos reescrever a expressão acima como:

$$\boxed{U = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha q^2}{R}}$$

com

$$\boxed{\alpha = \sum_j \frac{\mp 1}{\alpha_j}}$$

Note que α é uma constante adimensional, conhecida como **constante de Madelung**.

Essa constante carrega consigo a informação de como os íons estão dispostos no cristal. Ela desempenha um papel análogo ao de A_6 e A_{12} nos cristais de gases nobres!

Para o cristal 1D, podemos calcular o valor de α analiticamente. Observe que:

$$\alpha_{1\mathrm{D}} = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right)$$

que representa uma série harmônica alternada. Podemos calcular o resultado com auxílio da expansão em série de:

$$\ln(1+x) = \left(x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \ldots\right)$$

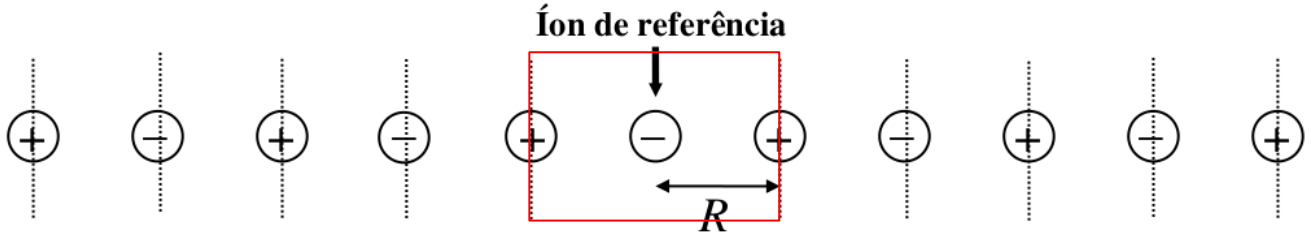
Tomando *x = 1*, concluímos imediatamente que:

$$\boxed{\alpha_{1\mathrm{D}} = 2\ln 2}$$

Observe que α é positivo, de forma que a energia por átomo é negativa. Isto significa que a interação é majoritariamente atrativa, permitindo que o cristal se forme!

Em duas e três dimensões, α tipicamente não pode ser obtido analiticamente. Além disso, as séries envolvidas são tipicamente condicionalmente convergentes.

Isto significa que a ordem das parcelas importa na soma. Para obter valores convergidos, é comum utilizar a técnica de somas sobre camadas neutras. Vamos ilustrá-la para o caso do cristal 1D:

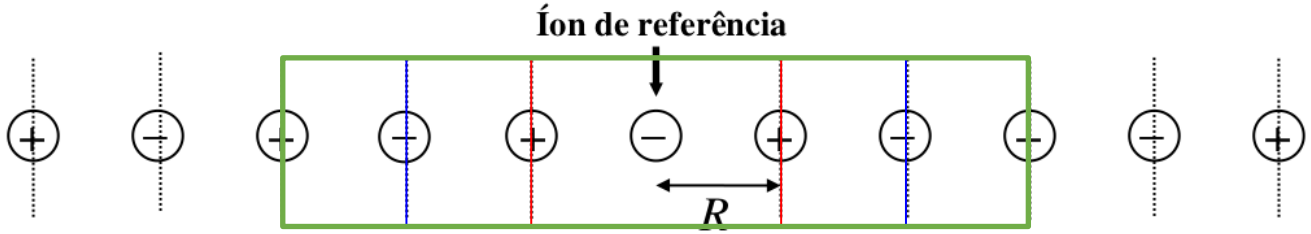


A primeira caixa define a primeira camada neutra, formada pelo íon central e duas metades dos íons vizinhos. Computamos sua contribuição para a soma como:

$$\alpha_{1\mathrm{D}} = \frac{1}{2} \times 2 + \ldots$$

onde o fator 1/2 dá conta que metade da carga de cada íon está na camada.

A camada seguinte é mostrada abaixo:



Considerando as cargas parciais na região entre a primeira e segunda camadas, construímos a segunda parcela da soma como (em azul):

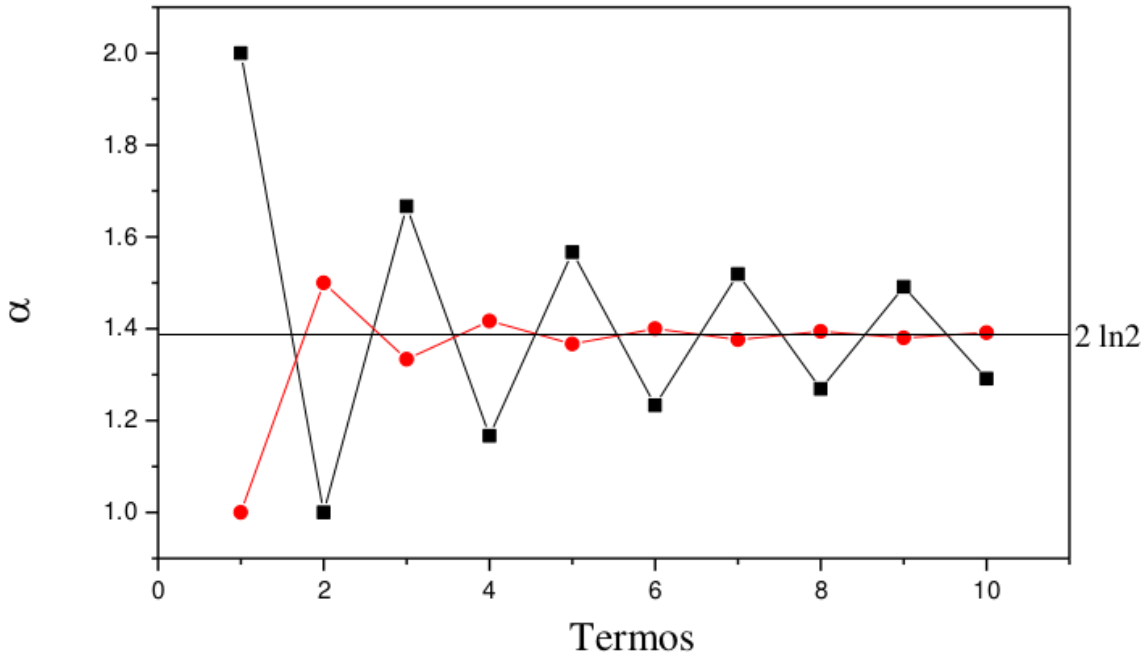
$$\alpha_{1\mathrm{D}} = \frac{1}{2} \times 2 + \frac{1}{2} \times 2 \times \left(1 - \frac{1}{2}\right) + \ldots$$

Incluindo a camada seguinte (em verde), encontramos:

$$\alpha_{1\mathrm{D}} = 1 + \left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right) + \ldots$$

e assim por diante. Note como esta série reproduz a original, como deveria ser.

Pode-se mostrar que a série construída dessa forma converge mais rapidamente que a série original, ainda que elas sejam equivalentes.

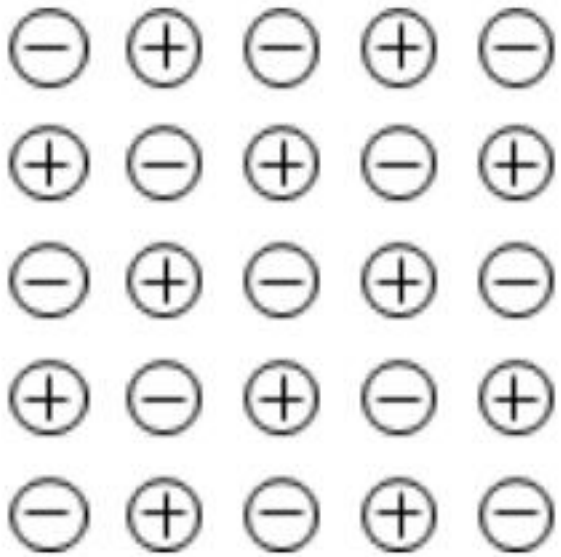


- soma sobre série original
- soma sobre camadas neutras

Por isso este método é mais vantajoso em cristais mais complexos!

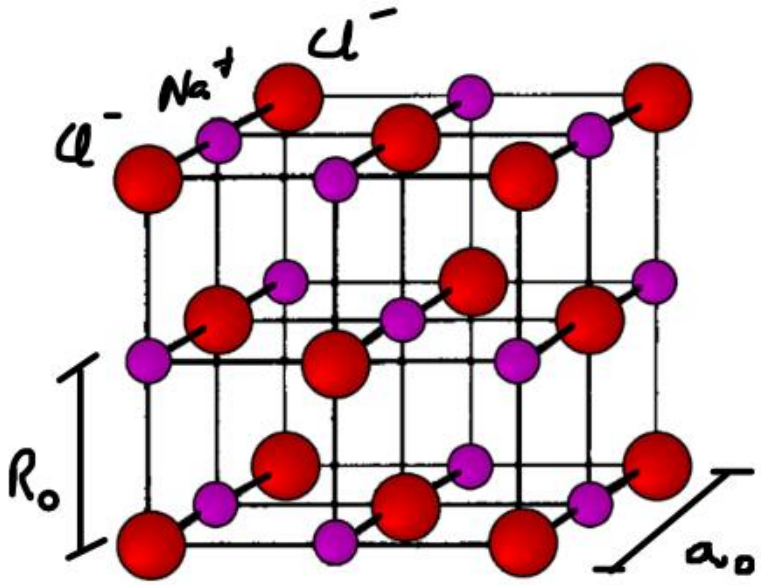
Exercício (lista): Cristal quadrado 2D

Utilize o método de soma sobre camadas neutras para obter a constante de Madelung do cristal iônico 2D abaixo. Calcule o valor numérico com uma precisão de duas casas decimais.



Exemplo 2: Cristal de NaCl

Vamos agora estudar a coesão num dos cristais iônicos mais conhecidos, o NaCl.



- Nessa estrutura, os íons negativos de Cloro (Cl^-) ocupam os vértices e os centros das faces de um cubo de lado a_0, em um arranjo conhecido como rede cúbica de face centrada (fcc).
- Da mesma forma, os íons positivos de Sódio (Na^+) formam uma rede cúbica de face centrada deslocada de $a_0/2$ ao longo de uma das arestas.

Levando em conta o arranjo dos íons na estrutura, pode-se verificar que a constante de Madelung para essa estrutura vale

$$\alpha_{\mathrm{NaCl}} = 1{,}747565$$

Levando em conta ainda a distância entre primeiros vizinhos no equilíbrio, $R_0 = a_0/2 = 2{,}82$ Å, e assumindo que a carga transferida foi de um elétron, podemos calcular a **energia eletrostática por par**:

$$U_e = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha_{\mathrm{NaCl}} e^2}{R_0} \approx -8{,}9\ eV$$

Na prática, devemos considerar ainda que os íons não são exatamente cargas puntiformes, de forma que há uma repulsão entre nuvens eletrônicas de íons vizinhos a curtas distâncias.

Levando em conta a correção devido a este termo repulsivo, o valor mais correto para a **energia total por par** é:

$$U_{tot} \approx -7{,}9\ eV$$

Para avaliar a coesão cristalina, devemos levar em conta ainda os custos energéticos para produzir os íons Na^+ e Cl^- a partir dos átomos neutros. Esses custos são dados pelo potencial de ionização do Na (PI) e pela afinidade eletrônica do Cl (AE), respectivamente:

PI

$$Na + 5{,}14\ eV \rightarrow Na^+ + e^-$$

AE

$$e^- + Cl \rightarrow Cl^- + 3{,}61\ eV$$

$$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^+Cl^- + |U_{tot}|\ 7{,}9\ eV$$

Note que é preciso fornecer energia para remover um elétron do átomo de Na, mas o átomo de Cl libera energia ao receber um elétron.

Levando em conta essas energias e a energia total de interação eletrostática, calculamos a **energia de coesão por par** como:

$$E_c = AE - U_{tot} - PI = 3{,}61\ eV + 7{,}90\ eV - 5{,}14\ eV = 6{,}37\ eV$$

O valor positivo indica que a energia liberada é maior que o custo para a ionização, de forma que a formação do cristal é favorável!

Energias de interação eletrostática ($-U_{tot}$)

Tabela 2.3 – Energias de coesão (em eV) de diversos halogenetos alcalinos a partir dos íons isolados. Fonte: Ashcroft, p. 406.

	Li	**Na**	**K**	**Rb**	**Cs**
F	10,49	9,30	8,24	7,68	7,49
Cl	8,61	7,93	7,18	6,93	
Br	8,24	7,55	6,87	6,62	
I	7,68	7,05	6,49	6,30	

- Cristais iônicos apresentam energias de coesão bem mais altas que os de gases nobres.
- Por essa razão, apresentam pontos de fusão mais altos e também são mais duros e mais frágeis.

Ionicidade

Na prática, a transferência de carga entre os átomos em uma ligação nunca é integral. Assim, os íons tipicamente possuem cargas fracionárias.

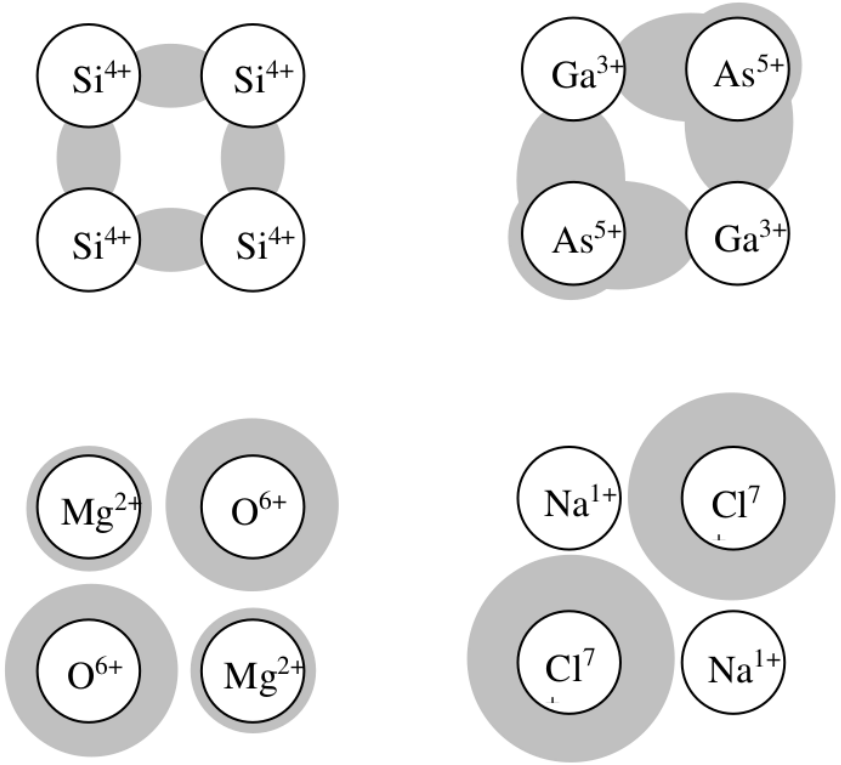
A quantidade de carga transferida é uma boa medida do caráter iônico da ligação.

Tabela 2.4 – Ionicidade de Phillips de vários materiais. Fonte: Kittel, p. 76.

Cristal	Ionicidade	Cristal	Ionicidade	Cristal	Ionicidade
Si	0,00	**CdSe**	0,70	**AgBr**	0,85
SiC	0,18	**CdTe**	0,67	**AgI**	0,77
Ge	0,00	**InP**	0,42	**MgO**	0,84
ZnO	0,62	**InAs**	0,36	**MgS**	0,79
ZnSe	0,62	**InSb**	0,32	**MgSe**	0,79
ZnTe	0,63	**GaAs**	0,31	**LiF**	0,92
CdO	0,79	**GaSb**	0,26	**NaCl**	0,94
CdS	0,69	**AgCl**	0,86	**RbF**	0,96

Na escala de Phillips ilustrada na tabela acima, quanto mais próxima de 1,00 é a ionicidade, maior é a transferência de carga e mais iônico é o cristal.

De forma geral, o grau de ionicidade de uma ligação é proporcional à diferença entre as eletronegatividades dos dois átomos.



Por essa razão, as ligações químicas em cristais formados por apenas um tipo de átomo, como o Silício, **não** podem ser iônicas.

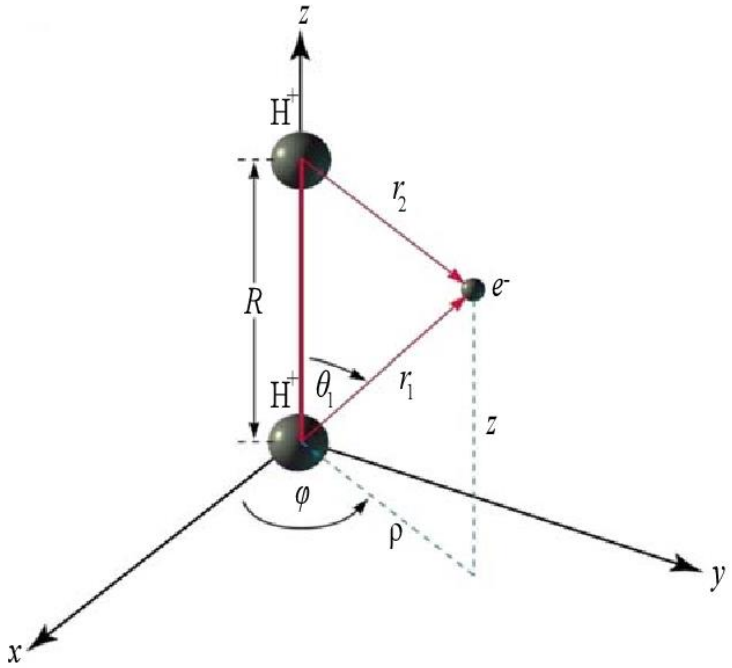
Nesses casos, ocorre apenas um compartilhamento de elétrons entre átomos vizinhos ao invés de uma transferência. Essa é a ligação covalente, como veremos a seguir.

2.5. Ligações covalentes

- Ocorrem em muitos materiais, frequentemente em conjunto com ligações iônicas ou metálicas.
- Ligações puramente covalentes ocorrem em materiais feitos de apenas um tipo de átomo do grupo IV da tabela periódica (C, Si, Ge, Sn)
- São caracterizadas por um compartilhamento de elétrons entre os dois átomos. Para entender em mais detalhes esse compartilhamento, precisamos da mecânica quântica.
- Vamos começar estudando essa ligação na molécula mais simples possível, a molécula de H_2^+.

Exemplo: molécula de H_2^+

Sistema formado por apenas dois prótons e um elétron.



- Se a distância entre os prótons *R* for muito maior que o raio de Bohr *(a_0)*, é razoável imaginar que o elétron estará no estado fundamental de um dos dois átomos de H: $|s_1\rangle$ ou $|s_2\rangle$.
- Para distâncias intermediárias, podemos supor que o elétron se encontra em uma superposição desses dois estados:

$$|\psi\rangle = c_1|s_1\rangle + c_2|s_2\rangle$$

com coeficientes a serem determinados pela solução da Eq. de Schrodinger.

Vamos parametrizar a hamiltoniana H do sistema na base definida por $|s_1\rangle$ e $|s_2\rangle$:

$$\langle s_1|H|s_1\rangle = \langle s_2|H|s_2\rangle = \varepsilon_s$$ (~ energia do orbital 1s de um átomo de H isolado)

$$\langle s_1|H|s_2\rangle = \langle s_2|H|s_1\rangle = -V'$$ (energia de hopping ou salto entre os estados s_1 e s_2)

$$\langle s_1|s_2\rangle = \langle s_2|s_1\rangle = S$$ (overlap ou superposição entre os estados s_1 e s_2)

Note que V' parametriza a interação entre o elétron e os dois prótons, enquanto S parametriza a superposição entre as funções de onda.

Com essa parametrização, vamos resolver a Eq. de Schrodinger:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Tomando os produtos internos da Eq. anterior com $|s_1\rangle$ ou $|s_2\rangle$, podemos reescrever a Eq. em uma forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_s & V' \\ V' & \varepsilon_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Portanto, o problema se reduz a um problema de autovalores generalizado simples. Sua solução é (verifique):

$$E_\pm = \frac{\varepsilon_s \pm V'}{1 \mp S} \qquad\qquad |\psi_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \mp S)}} \left(|s_1\rangle \mp |s_2\rangle\right)$$

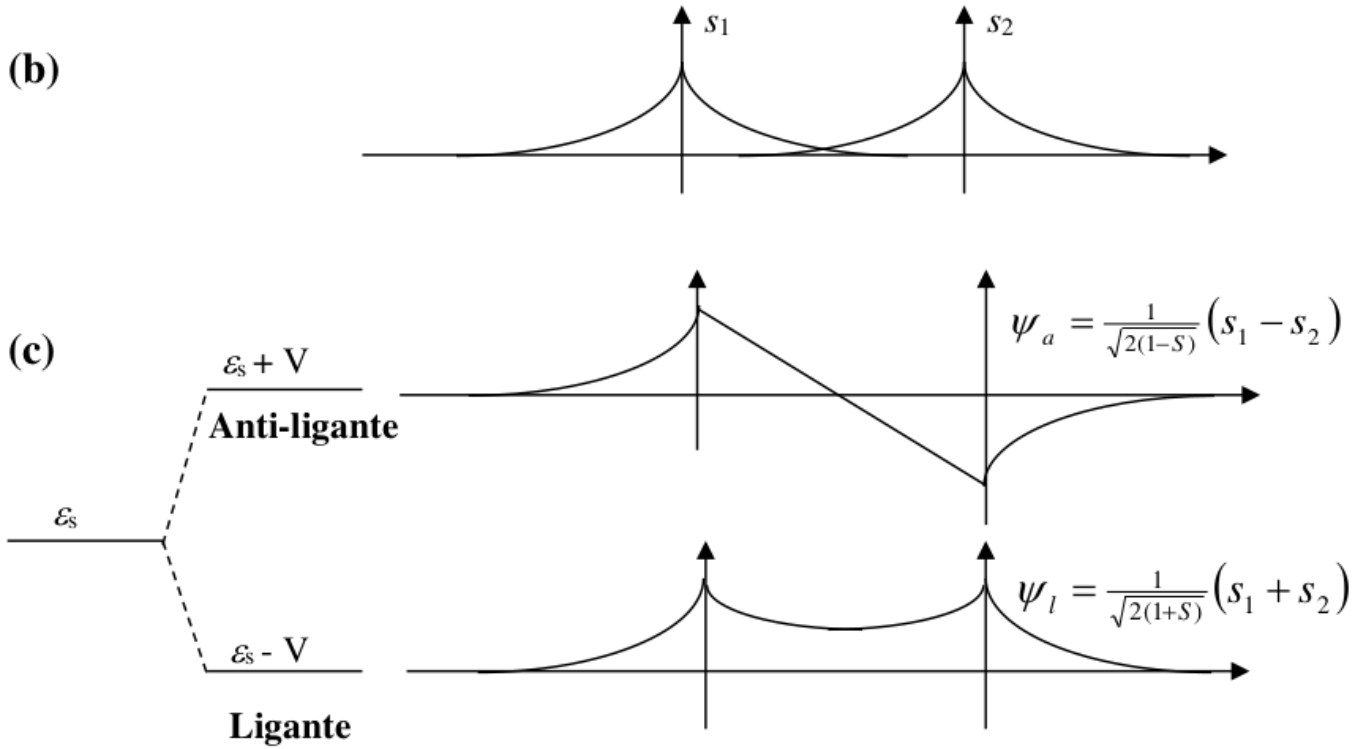
Se o overlap é pequeno, de forma que $S << 1$, as energias se simplificam para:

$$E_\pm \approx (\varepsilon_s \pm V')(1 \pm S) = \varepsilon_s \pm V + V'S$$

onde:

$$V = V' + \varepsilon_s S$$

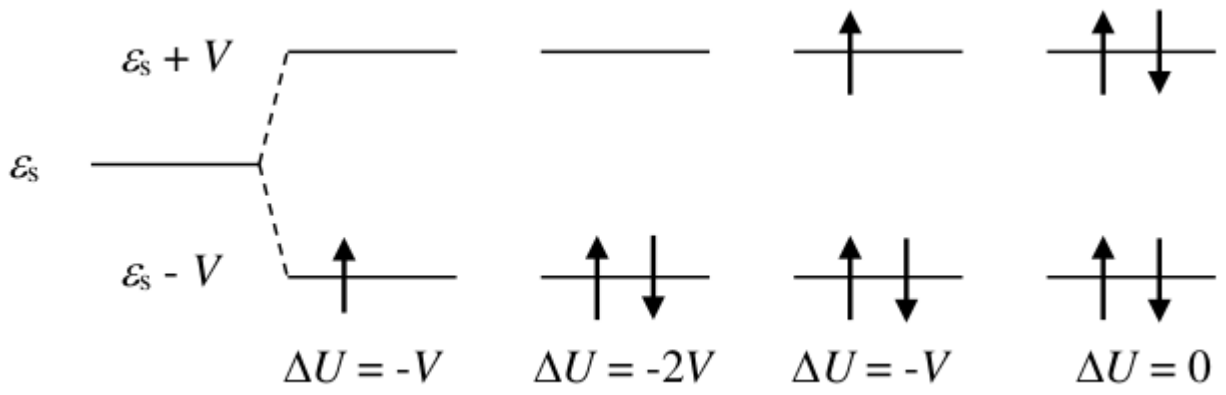
Vamos analisar o comportamento das soluções no espaço real, desconsiderando inicialmente o termo *V'S:*



- A solução com sinal negativo tem energia mais baixa que a de um átomo isolado e produz uma densidade eletrônica mais alta na região entre os dois átomos. Por isso, ela é conhecida como ligante.
- A solução com sinal positivo tem energia mais alta que a de um átomo isolado e produz uma densidade eletrônica mais baixa na região entre os átomos. Por isso, ela é conhecida como anti-ligante.

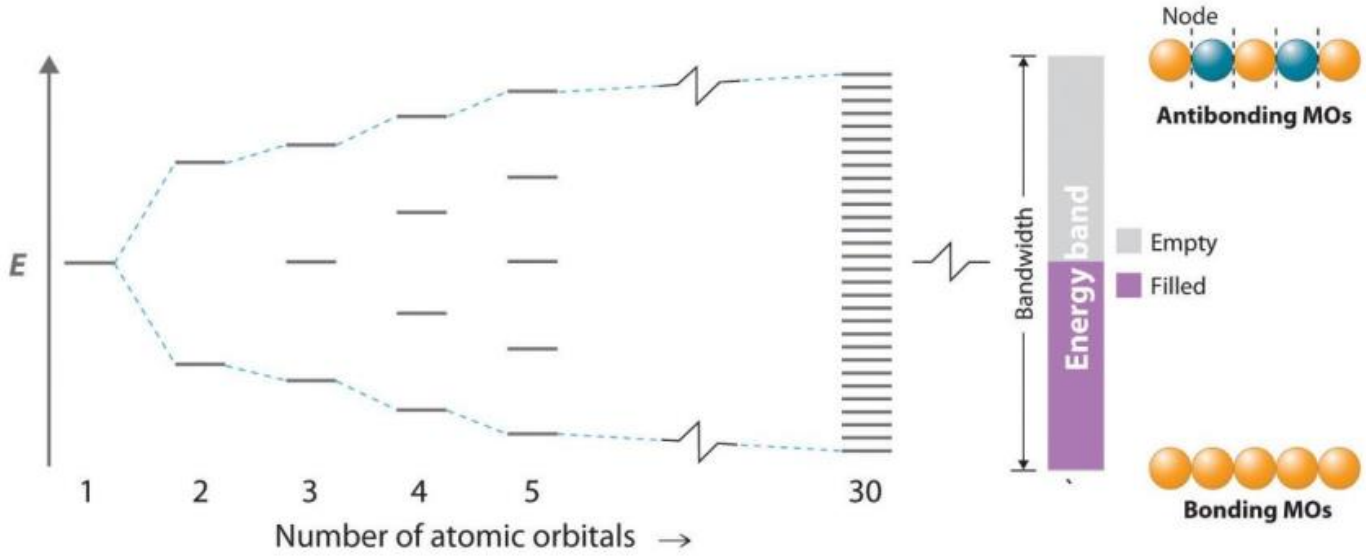
Note que o elétron ocupará o nível ligante, de energia mais baixa. A função de onda ligante corresponde ao perfil tradicional da ligação covalente!

E o que ocorre se aumentarmos o número de elétrons na molécula?



- De acordo com o **princípio da exclusão de Pauli**, cada nível de energia pode acomodar apenas 2 elétrons de spins contrários.
- Redução de energia é máxima quando o sistema possui apenas 2 elétrons ocupando o orbital ligante.
- Efeitos de repulsão de overlap (termo *V'S*) e repulsão coulombiana (interação elétron-elétron) tornam ocupações com 3 ou mais elétrons desfavoráveis.

E o que acontece em um sólido?



- Conjunto de *N* átomos isolados com um orbital cada dá origem a *N* orbitais degenerados.
- Devido à interação (termos de hopping e overlap), quando os átomos são aproximados, os níveis se desdobram em bandas de energia.
- Devido ao princípio da exclusão de Pauli, se o sistema tem *N* elétrons, os primeiros *N/2* níveis de energia mais baixa serão ocupados (estados ligantes).
- Coesão vem da ocupação de níveis com energias mais baixas que a energia de um átomo isolado.

Exemplos: cristais de silício e GaAs

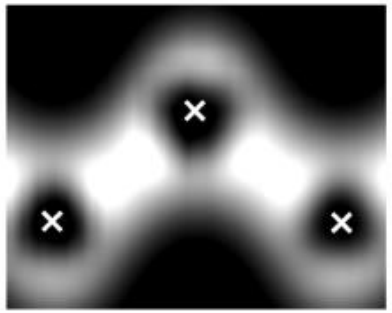


Figura 2.10 – Contribuição dos elétrons de valência para a densidade eletrônica em um plano do cristal de Si. As posições atômicas estão marcadas com um ×. A escala de cinza varia desde branco (altas densidades) até preto (baixas densidades). Note o acúmulo de elétrons ao longo da direção que une os átomos.

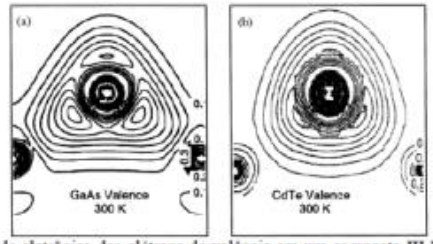
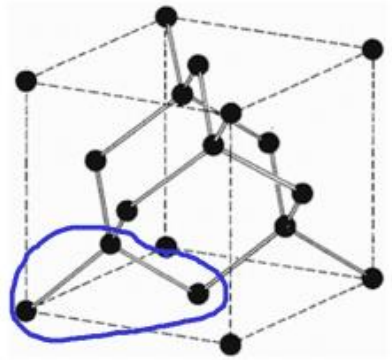
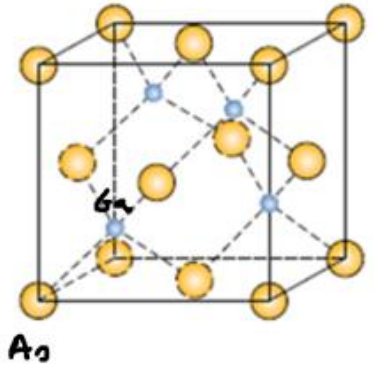


Figura 2.11 - Densidade eletrônica dos elétrons de valência em um composto III-V (GaAs) e outro II-VI (CdTe). Note que as ligações são parcialmente iônicas e parcialmente covalentes. Fonte: T.Kajitani et al., J. Crystal Growth 229, 130 (2001).





- Ligação covalente é fortemente direcional, apresentando maior acúmulo de densidade eletrônica na região entre átomos vizinhos (“compartilhamento de elétrons”).
- Ligações covalentes são tipicamente muito fortes, levando a altas energias de coesão e pontos de fusão, além de resultar em cristais mais duros e frágeis.
- Cristais com maior caráter iônico apresentam ligações com perfil misto entre iônico (esfericamente simétrico) e covalente (direcional).

2.6. Ligações metálicas

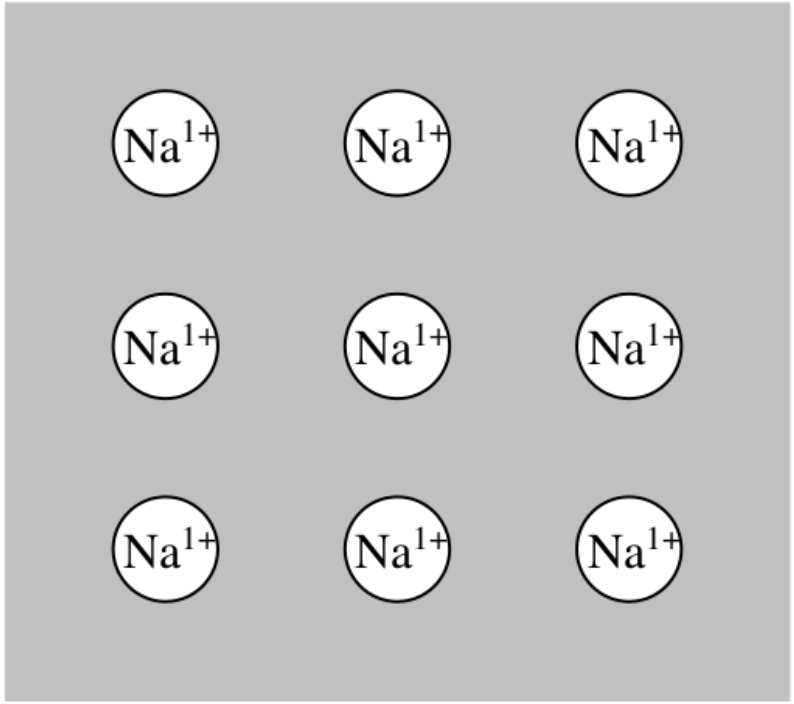
- Átomos que possuem baixas energias de ionização têm elétrons de valência que se desprendem com facilidade de seus núcleos.
- É o caso típico de metais alcalinos e alcalinos terrosos, além dos metais de transição.
- Na linguagem da mecânica quântica, o “desprendimento” de um elétron corresponde a uma deslocalização de sua função de onda por todo o cristal.
- Pelo princípio da incerteza de Heisenberg, se o elétron se deslocaliza ao longo de um comprimento ΔL, seu momento típico é da ordem de:

$$\Delta p \sim \frac{h}{\Delta L}$$

Portanto, elétrons mais deslocalizados possuem uma energia cinética menor.

- Coesão cristalina em um metal vem da redução da energia cinética pela deslocalização e de uma fraca interação efetiva entre elétrons de valência e íons.

E por que a interação é fraca? Veja o exemplo abaixo para a estrutura do Sódio (Na).



- Elétrons se distribuem de maneira quase-homogênea na região intersticial.
- Com isso, a ação dos íons sobre um elétron é fortemente blindada pela ação dos outros elétrons, resultando em um potencial efetivo fraco.
- Em particular, os elétrons de valência em metais alcalinos se comportam com boa aproximação como um gás de elétrons não-interagente.

Tabela 2.5 - Temperaturas de fusão e energias de coesão de diversos metais. Fonte: Kittel e Ashcroft.

Elemento	$T_{fusão}$(K)	$E_{coesão}$ (eV/átomo)	Elemento	$T_{fusão}$(K)	$E_{coesão}$ (eV/átomo)
Li	453	1,63	**Mn**	1518	2,92
Na	371	1,113	**Fe**	1808	4,28
K	337	0,934	**Ni**	1726	4,44
Ti	1933	4,85	**Pt**	2045	5,84
Nb	2741	7,57	**Cu**	1356	3,49
Cr	2130	4,10	**Ag**	1234	2,95
W	3683	8,90	**Au**	1337	3,81

- Energias de coesão dos metais alcalinos e alcalinos terrosos são tipicamente bem mais fracas que as observadas em cristais iônicos e covalentes.
- Nos metais de transição, os elétrons de valência *d* contribuem para a coesão através da formação de ligações covalentes, enquanto os elétrons *s* apresentam a ligação metálica.
- Nos metais nobres (Cu, Ag, Au), a camada *d* é fechada, mas contribui para a coesão através da formação de ligações de vdW.
- Devido aos elétrons deslocalizados, todos os metais acima são bons condutores de eletricidade. Discutiremos suas propriedades elétricas mais adiante.

2.7. Ligações de Hidrogênio

Como o átomo de Hidrogênio é o mais simples da natureza, formado por apenas um próton e um elétron, devemos observá-lo com mais atenção.

De fato, ele pode formar diversos tipos de ligações químicas:

- Ligações covalentes: como há apenas um elétron para compartilhar, forma-se apenas uma ligação.
- Ligações iônicas: transferência de boa parte ou da totalidade da carga do elétron.
- Ligações metálicas: não observadas ainda, mas podem ocorrer a altíssimas pressões (por exemplo, no núcleo de Júpiter).

Vamos olhar com mais atenção para as ligações iônicas.

Quando a diferença de eletronegatividade entre o átomo de H e o outro átomo da ligação é grande, a transferência de carga é quase integral e forma-se um íon H^+.

Por outro lado, o íon H^+ é simplesmente um próton e, por isso, apresenta um raio muito menor que todos os outros íons!

Com isso, os íons H^+ podem atuar como uma "cola" entre íons negativos, gerando uma aproximação maior entre eles. Isto dá origem a uma ligação conhecida como ligação ou ponte de hidrogênio.

Exemplos: cristais de gelo

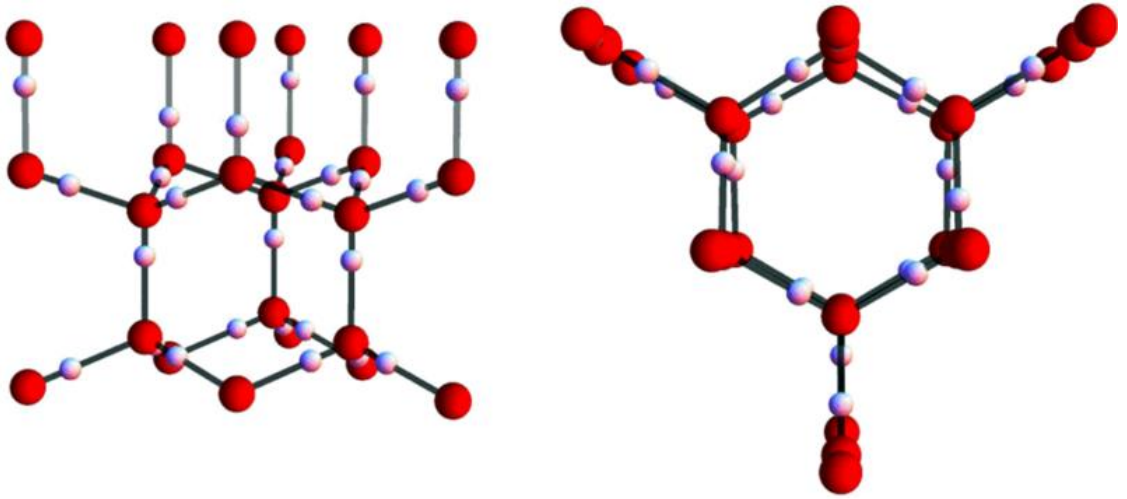


Imagem:
https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.93.125143

As ligações de H são muito importantes para a coesão e polimorfismo dos cristais de gelo e de moléculas biológicas, como o DNA.

Type of Bonding	Description	Typical of which compounds	Typical Properties
Ionic	Electron is transferred from one atom to another, and the resulting ions attract each other.	Binary compounds made of constituents with very different electronegativity: e.g., group I–VII compounds such as NaCl.	• Hard, very brittle • High melting temperature • Electrical insulator • Water soluble
Covalent	Electron is shared between two atoms forming a bond. Energy lowered by delocalization of wavefunction.	Compounds made of constituents with similar electronegativities (e.g., III–V compounds such as GaAs), or solids made of one element only such as diamond (C).	• Very hard (brittle) • High melting temperature • Electrical insulators or semiconductors
Metallic	Electrons are delocalized throughout the solid forming a glue between positive ions.	Metals. Left and middle of periodic table.	• Ductile, malleable (due to non-directional nature of bond). Can be hardened by adding certain impurities. • Lower melting temperature • Good electrical and thermal conductors
Molecular (van der Waals, fluctuating dipole)	No transfer of electrons. Dipole moments on constituents align to cause attraction. Bonding strength increases with size of molecule or polarity of constituent.	Noble gas solids, solids made of non-polar (or slightly polar) molecules binding to each other (wax).	• Soft, weak • Low melting temperature • Electrical insulators
Hydrogen	Involves hydrogen ion bound to one atom but still attracted to another. Special case because H is so small.	Important in organic and biological materials. Holds together ice.	• Weak bond (stronger than vdW though) • Important for maintaining shape of DNA and proteins

Table 6.1 Types of bonds. This table should be thought of as providing rough rules. Many materials show characteristics intermediate between two (or more!) classes. Chemists often subdivide each of these classes even further.

Resumo: Simon, pág. 60.

Referências principais

- Apostila do prof. Rodrigo Capaz – capítulo 2
- Ashcroft & Mermin – capítulos 19 e 20
- Kittel – capítulo 3