

**Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade do Algarve**

Notas de Física do Estado Sólido

José Figueiredo

2002-2006

Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade do Algarve

Notas de Física do Estado Sólido

Notas da disciplina para os cursos de
Licenciatura em Física e Química e em Engenharia Física

versão 0.3¹

José Figueiredo,
2002-2006

Departamento de Física da Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000-117 FARO, Portugal.

URL: <http://w3.ualg.pt/~jlongras/>

E-mail: jlongras@ualg.pt

¹Preparado em L^AT_EX 2_ε, 2002-2006.

Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade do Algarve

Disciplina de Física do Estado Sólido

Página da Disciplina: <http://w3.ualg.pt/~jlongras/fes.html>

Cursos: Física e Química e Engenharia Física

Ano: 3º, **Semestre:** 2º

Escolaridade: 1 T + 1 T + 1.5 TP

Proposta de Equivalência: Créditos UAlg: 3; ECTS: n.d.

Objectivos Pedagógicos

A disciplina tem por finalidade a aprendizagem dos conceitos e dos modelos fundamentais de Física da Matéria Condensada que permitem descrever as propriedades mais marcantes exibidas pelas diferentes formas de matéria. Em paralelo faz o estudo dos princípios de funcionamento de vários dispositivos e abordam-se tecnologias emergentes, como por exemplo a nanotecnologia. Pretende-se também contribuir para o desenvolvimento do espírito crítico, inventivo e criador dos estudantes.

Conteúdos Programáticos

Introdução à Física da Matéria Condensada
Estruturas Cristalinas e Difracção em Cristais
Forças de Interação e Vibrações da Rede Cristalina
Propriedades Térmicas dos Sólidos
Metais, Semicondutores e Isoladores

Bibliografia

Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley & Sons, New York, 7th Ed., 1996.
László Mihály e Michael C. Martin, Solid state physics problems and solutions, Wiley & Sons, 1996.
N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, 1976.
M. S. Rogalski e S. B. Palmer, Solid State Physics, Gordon and Breach, 2000.

Procedimento de Avaliação

A avaliação compreende duas componentes:

- a) A primeira corresponde à participação do aluno nas aulas teóricas e teórico-práticas.
- b) A segunda consiste num exame escrito sobre toda a matéria teórica e teórico-prática, de acordo com o regulamento em vigor.

Não haverá lugar à realização da prova complementar referida no Regulamento Geral de Avaliação de Conhecimentos.

Para mais detalhes sobre a avaliação ver programa da disciplina no endereço URL da página da disciplina.

José Figueiredo
Fevereiro de 2006

Nota Prévia

Que quem ler estas notas faça bom uso das suas margens ...

Um dos principais factores de desenvolvimento tecnológico do século XX foi a capacidade de implementar dispositivos e sistemas capazes de aproveitarem as propriedades eléctricas, ópticas, térmicas, magnéticas, etc., de uma variedade de materiais. A descoberta destas propriedades só foi possível graças ao conhecimento acumulado com as actividades de investigação em Física do Estado Sólido. Inicialmente, esta área da Física investigava apenas as propriedades e os fenómenos que ocorrem em materiais sólidos. Até à década de 50, os trabalhos nesta área estavam concentrados nos sólidos cristalinos, que são aqueles cujos constituintes se dispõem num arranjo ordenado e periódico. Estes sólidos apresentam uma estrutura cristalina com propriedades de simetria bem definidas, o que permite interpretar facilmente alguns dos fenómenos típicos observados nestes materiais. Com o progresso das técnicas experimentais e teóricas de investigação, a Física do Estado Sólido estendeu-se a materiais mais complexos, como vidros, diversos polímeros orgânicos, ligas amorfas e até mesmo os líquidos, sendo por isso também comum a designação **Física da Matéria Condensada**. O desenvolvimento deste ramo da Física e das tecnologias associadas resultou de um investimento contínuo na investigação e desenvolvimento que alguns países levaram a cabo no decorrer do século XX. Como consequência, estes países passaram a concentrar a maior parte do conhecimento científico e tecnológico (**e da RIQUEZA!**) e, por conseguinte, têm hoje grande vantagem competitiva em relação aos demais numa economia globalizada.

A Física do Estado Sólido/Física da Matéria Condensada estuda as propriedades dos agregados de átomos e/ou de moléculas nos arranjos mais ou menos regulares da matéria condensada. Estas notas sobre Física do Estado Sólido destinam-se aos estudantes das licenciaturas em Ciências e em Tecnologia da Universidade do Algarve. Desde o seu “nascimento”, no início do século XX, este ramo da Física tem atraído um grande número de investigadores, sendo, porventura, a área em que mais pessoas trabalham. A cada ano surgem novas linhas de investigação, impulsionadas pela descoberta de novos fenómenos e de novos materiais. Estas, por sua vez, permitem o desenvolvimento de novos dispositivos e de novas aplicações nas mais variadas áreas da tecnologia. Os sucessos tecnológicos permitidos pela Física do Estado Sólido, resultado da proveitosa relação entre a teoria e a prática, são enormes, como testemunham os vários prémios Nobel atribuídos nesta área da Física (ver Secção 1.5). Foram as descobertas na área da Física da Matéria Condensada que permitiram o desenvolvimento da microelectrónica e dos computadores, dos lasers (que encontraram inúmeras aplicações na indústria e na medicina e proporcionaram o advento das comunicações ópticas), dos novos materiais magnéticos (responsáveis pela melhoria de dispositivos e de processos de gravação e armazenamento de informação, com enorme impacto nos meios de comunicação e na informática).

A compreensão dos fenómenos e das propriedades exibidas pelas diferentes formas de matéria condensada requer o domínio de vários conceitos fundamentais, bem como das técnicas de preparação de materiais. Na disciplina de Física do Estado Sólido, leccionada na Universidade do Algarve, o estudo centra-se nos conceitos, princípios e propriedades da matéria condensada, em íntima relação com a experiência e as respectivas aplicações tecnológicas. Este estudo será feito usando modelos simples, embora de grande potencialidade e utilidade prática, permitindo explicar o funcionamento de vários dispositivos. Tocam-se, naturalmente, várias fronteiras, particularmente, com a Química, a Biologia e as novas tecnologias.

As notas cobrem o estudo das estruturas cristalinas, das ligações químicas em sólidos, da difracção em cristais, da dinâmica e das propriedades térmicas de redes cristalinas, de electrões livres em sólidos e da teoria de bandas de energia. Por fim, são incluídas as frequências e os exames dos anos anteriores, com a resolução de algumas questões e a indicação de pistas para a resolução das restantes.

Convém referir que estes textos constituem apenas um apoio às aulas teóricas e não dispensam ou substituem, aliás recomendam vivamente, a sua frequência e a consulta de outras fontes, nomeadamente, as citadas na bibliografia.

É assumido que o aluno possui conhecimentos básicos de Mecânica, de Electromagnetismo, noções de Física Moderna e de Física Estatística.

Bom trabalho!

Gambelas,
Fevereiro de 2006
José Figueiredo

Informações úteis

... *Saber não equivale a ser-se muito esperto; a inteligência é mais do que informação; é, simultaneamente, discernimento e capacidade de utilizar e coordenar a informação.*

in Cosmos, Carl Sagan.

Algumas dicas para bem estudar²

É errado pensar que estudar consiste exclusivamente na memorização, apressada ou não, dos conteúdos transmitidos pelo professor para que se possa passar numa prova. Estudar é muito mais do que isso. De resto, convém ter em conta que o estudo é cada vez mais uma realidade presente em toda a nossa vida quotidiana.

O estudo eficaz oferece inúmeras possibilidades para o desenvolvimento das nossas faculdades mentais e potencia a capacidade crítica e reflexiva; possibilidades que não devemos negligenciar e que podemos activar sempre que sejamos suficientemente decididos a ampliar os nossos conhecimentos e a orientar o estudo como um caminho para o saber.

Para sermos bons profissionais não basta apresentar o certificado de habilitações. Para além disso, é necessário confirmar esses conhecimentos através da prática laboral quotidiana. Como podemos demonstrar o que sabemos, se o esquecemos rapidamente depois de nos termos apresentado a um exame? Quem nos respeitará, se desconhecemos áreas muito importantes da matéria teórica da nossa profissão?

Estudar requer uma atitude positiva, e com disponibilidade para aprender e para assimilar de forma activa os conteúdos propostos. Se abordarmos o ensino com o espírito de nos convertemos em pessoas formadas, com conhecimentos que nos permitam avaliar a realidade no âmbito do nosso campo profissional, podemos estar certos de que já encontrámos uma das chaves precisas e indispensáveis para o nosso êxito.

O objectivo final de qualquer processo de estudo dever ser o desejo profundo de saber, de ampliar os conhecimentos e de possibilitar uma melhor compreensão de tudo o que nos rodeia. O estudo deve converter-se num instrumento efectivo de análise da realidade e num elemento para enriquecer a nossa formação e desenvolvimento.

A motivação e o desejo de aumentar os nossos conhecimentos são a chave do sucesso de todas as técnicas de estudo. Se os motivos da nossa presença numa sala de aula não correspondem a uma aspiração própria, é preferível desistir da ideia de estudar. Estudar nunca pode constituir uma obrigação. Embora seja indiscutível que o estudo envolve muito esforço e altas doses de sacrifício, apenas aceitando livremente essas condições os objectivos propostos poderão ser alcançados e ser bem sucedidos. Deve-se referir também que a liberdade e a respeitabilidade que o estudo confere são factores avaliados muito positivamente pelas sociedades mais avançadas. O estudo permite participar activamente na configuração da nossa personalidade e na construção de uma mentalidade muito mais reflexiva e crítica com o ambiente que nos rodeia.

Claro que isto não se vê de um dia para o outro. Muitas vezes, só após alguns anos de aprendizagem contínua sistemática, poderá ser apreciado o grau de maturidade alcançado, e desde de que os instrumentos utilizados no processo de aprendizagem tenham sido os adequados. Por exemplo, e como já foi mencionado, estudar não consiste em memorizar apressadamente todos os conteúdos da matéria. O processo de memorizar é o último elo da corrente e, muitas vezes, é o menos importante. Embora seja certo que a memória constitui um instrumento fundamental para reter e assimilar os conteúdos de uma disciplina com vista às provas, não é menos importante o facto de que todo o estudante que quiser alcançar bons resultados deve dedicar-se ao estudo, fazendo um esforço para compreender as materiais leccionadas.

Saber ler bem e rapidamente, tomar apontamentos correctamente, fazer bons resumos, concentrar-se com facilidade e ter um horário de estudo realista e prático são elementos muito importantes que ajudam muito ao iniciar a sessão de estudo, mas só por si não bastam para garantir o êxito da tarefa. Se se quer assegurar de que não se esquece a matéria, uma vez realizado o exame, o que pode contribuir muito negativamente, por exemplo, para o sucesso em disciplinas mais avançadas, deve-se fazer um estudo rigoroso e estruturado de forma a permitir uma aprendizagem completa. É importante que o estudante converta a aprendizagem de qualquer matéria num processo dinâmico e participativo, que o motive a continuar a avançar. Num sistema de ensino de qualidade, a grande maioria das vezes, de nada serve

²Adaptado de *Como Estudar*, Susana Gozalo, Editorial Estampa.

memorizar os conteúdos sem os trabalhar, decidir estudar no último momento (poucos dias antes da prova) ou optar por pedir aos colegas os seus materiais de estudo. Embora seja possível que o aluno consiga superar a prova com uma classificação mais ou menos aceitável, muito provavelmente, fracassará se o seu objectivo consistia em aprofundar o seu grau de conhecimento e a sua assimilação com alguma segurança.

Um estudo correcto não constitui uma tarefa fácil e as técnicas utilizadas no processo são fundamentais para determinar o êxito ou fracasso do que se pretende. A chave para triunfar no estudo reside num trabalho personalizado, metódico e constante sobre as diferentes disciplinas, permitindo a sua assimilação com maior facilidade. Contudo, nenhum factor é tão importante como a motivação. Estar ciente dos motivos e das razões pelos quais decidiu estudar é praticamente impossível não ser bem sucedido. Quaisquer que sejam as motivações, são sempre preferíveis à sem razão dos que acodem às aulas com o único objectivo de passar o tempo. Por último, é muito importante ter em conta que o objectivo do estudo consiste em potenciar no aluno a curiosidade e a vontade de aprender. O aluno nunca se deve conformar com uma visão unilateral dos conteúdos.

IMPORTANTE

Antes de iniciar a secção seguinte, é fundamental ter consciência que é necessário compreender razoavelmente a matéria teórica antes de se dedicar à resolução de problemas de Física. É um bom método rever a matéria relativa a um exercício previamente ao início da tentativa de resolução do mesmo.

Algumas dicas para ter sucesso nos exames³

Os nervos são, a maior parte das vezes, os responsáveis pelos erros que se cometem num teste ou exame, e levam o estudante a confundir o conteúdo das perguntas, não as ler com clareza ou a responder àquilo que não lhe é perguntado. Nesse sentido, o mais aconselhável é esperar algum tempo para se tranquilizar e ler as perguntas detidamente. Quando estiver esclarecido sobre aquilo que se pretende e o que deve responder, pode começar a resolução da prova.

De uma forma geral, é fundamental registar na folha de respostas a informação mais relevante fornecida na pergunta, assegurando que não se esqueceu de nada nem se omitiu algum dado importante. O passo seguinte é a definição da estratégia a seguir na resposta, com a indicação, quando necessário, das expressões matemáticas a usar, sem esquecer a identificação das grandezas e unidades respectivas.

Além de tranquilizador, ler as perguntas detidamente, traçar uma estratégia de resposta e determinar a ordem das respostas também se reveste de muita importância, além de planificar adequadamente o tempo de que se dispõe. O mais conveniente é dividi-lo pelo número de perguntas a que se tem de responder.

Deve ser garantido que a resolução de uma prova se revela equilibrada e demonstra ao professor que se domina fracamente a maioria dos assuntos propostos. É pouco aconselhável responder brilhantemente a um enunciado, consumindo praticamente todo o tempo disponível, e deixar de responder a outras perguntas ou fazê-lo apenas superficialmente. Neste caso, é de esperar que o corrector da prova será levado a concluir que o aluno apenas preparou alguns temas do programa e não sabe responder ao resto das perguntas da prova, pelo que, quase de certeza, o conduzirá a uma avaliação negativa.

Antes de entregar a resolução da prova, é altamente recomendável dedicar os últimos minutos à revisão e correcção do que se escreveu (se necessário). Em muitos casos, embora não tenha sido possível responder a todas as perguntas propostas, mais vale deixar as coisas assim e proceder a uma leitura rápida para ter a certeza de que não se confundiu nenhum dado ou omitiu algo de importante.

É de fundamental importância usar uma caligrafia clara e de boa apresentação. Não é aceitável o uso de grafia ininteligível ou a apresentação de exercícios com riscos e manchas, características mais próprias de um aluno dos primeiros anos escolares do que de um estudante universitário.

Um aluno decido a realizar uma prova brilhante e a obter uma boa classificação, que lhe permitirá elevar a sua pontuação final, terá de aceitar que nada é gratuito. As boas notas e os resultados excepcionais que alguns estudantes possuem são fruto de um trabalho constante, e muitas horas de esforço e renúncia sistemática a muitos períodos de ócio. Para conseguir bons resultados escolares é necessário trabalhar ...

Em resumo, durante a realização de uma prova convém:

- conceder algum tempo antes de se começar a escrever até se ficar mais tranquilo e reduzir o nervosismo;

³Adaptado de *Como Estudar*, Susana Gozalo, Editorial Estampa.

- ler atentamente e calmamente as perguntas;
- planificar e distribuir o tempo em partes iguais;
- realizar um breve esquema das partes mais importantes da pergunta antes de começar a escrever;
- cuidar da ortografia, redacção e apresentação geral da prova;
- dedicar os últimos minutos à revisão e correcção da prova.

Guia para a resolução de problemas

Numa situação real, a um cientista/engenheiro não será pedido para resolver problemas que já foram anteriormente solucionados (com as devidas adaptações, o mesmo se aplica a um professor).⁴ Quer seja na tentativa de melhorar o desempenho de um sistema existente ou na implementação de um novo sistema, o cientista/engenheiro trabalhará na resolução de problemas nunca antes tratados. Contudo, um estudante irá dedicar grande parte da sua atenção à discussão de problemas cuja solução é conhecida. Conhecendo e discutindo a forma como esses problemas foram resolvidos, e da resolução de exercícios relacionados, começará a desenvolver capacidades que lhe permitirão atacar problemas nunca antes tratados que encontrará na sua vida profissional.

Apresenta-se de seguida procedimentos gerais a ser tidos em conta na resolução geral de problemas. Alguns deles têm a ver com a forma de pensar e organizar a estratégia a seguir antes de iniciar quaisquer resolução e/ou cálculos.

1.- Identificar quais os dados do problema e o que se pretende conhecer. Na resolução de um problema, deve conhecer o destino antes de seleccionar a rota a seguir para lá chegar. O que é que o problema pede para ser determinado ou encontrado? Às vezes o objectivo do problema é obvio; outras vezes isto não é claro e pode ser mesmo necessário elaborar tabelas de grandezas características desconhecidas e informação ainda não conhecida, de forma a permitir visualizar o objectivo do problema. Às vezes, existe mesmo informação “enganadora” que será necessário identificar antes de prosseguir. Outras vezes, a informação dada é incompleta, insuficiente ou demasiado complexa para poder usar os métodos de resolução mais comuns. Nestes casos, será necessário formular hipóteses e suposições de forma a completar a informação ou simplificar o contexto do problema. Deve estar preparado para voltar atrás ou reconsiderar informação extrínseca e/ou as suas suposições se os cálculos se tornarem pantanosos ou produzem respostas que não parecem fazer sentido.

2.- Desenhe os diagramas e as figuras, escreva as expressões ou outros modelos visuais na folha de respostas. Representar um problema com descrição verbal num modelo visual é muitas vezes uma etapa muito útil no processo de resolução. Se o diagrama, a figura, etc, já são fornecidos, pode ter que adicionar informação, por exemplo, classificações, valores, etc..

3.- Pense nos possíveis métodos de resolução e decida qual deles lhe parece o mais favorável. Alguns métodos produzem menos equações a serem resolvidas do que outros, ou podem requerer apenas álgebra em vez de cálculo para atingir a solução. Os métodos mais eficientes para um dado problema podem reduzir os cálculos de forma considerável. Ter um método alternativo em mente permite continuar a resolução se a primeira tentativa se tornar pantanosa.

4.- Calcule uma solução. Nesta fase já deverá ter identificado um bom método analítico e as equações correctas para o problema. Agora é tempo de determinar a(s) solução(ões) dessas equações. Papel e lápis, calculadora, ou métodos computacionais, são opções possíveis para a resolução das equações. A eficiência e os métodos estudados nas aulas deverão ditar as ferramentas que deve usar.

5.- Use a sua criatividade. Se suspeitar que a sua resposta não tem base ou os seus cálculos parecem não ter fim sem ocorrerem simplificações significativas na direcção da solução, deve fazer uma pausa e considerar alternativas. Pode ter que visitar as suas suposições/aproximações ou seleccionar um método de solução diferente. Ou, pode ter que usar um método de análise menos convencional, por exemplo, andando para trás a partir da solução, quando conhecida: em geral, no mundo real as respostas não são conhecidas, mas às vezes pode ter uma solução em mente para um dado problema a partir da qual pode andar para “trás”. Outras aproximações criativas incluem a possibilidade de visualizar paralelismos com outros tipos de problemas que resolveu anteriormente com sucesso, seguindo a sua intuição ou dicas como prosseguir, ou, simplesmente, por o problema de lado temporariamente e regressar à sua resolução mais tarde.

6.- Teste a sua solução. Pergunte-se se a solução faz sentido. Será que o valor obtido é razoável? É a solução fisicamente aceitável? Pode querer ir mais longe e resolver o problema via outro método

⁴Um professor de Física e Química moderno deve demonstrar, constantemente, uma atitude científica, sempre com um espírito crítico.

alternativo. Isto não só permitirá verificar a validade da solução obtida, como permitirá desenvolver a sua intuição acerca dos métodos de solução mais eficientes para os vários tipos de problemas. No mundo real, esquemas que envolvem aspectos de segurança críticos são sempre verificados por métodos independentes. Habituar-se a testar as suas respostas será benéfico quer como estudante, quer como cientista ou engenheiro.

IMPORTANTE

Estes passos de resolução de problemas não devem ser usados como uma receita para resolver todos os problemas. Pode ter que omitir, alterar a ordem, ou aprofundar certos passos para resolver um problema particular. Use estas indicações como um guia para desenvolver um estilo de resolução de problemas que funcione no seu caso.

O docente,

José Figueiredo
Fevereiro de 2006

Textos usados na preparação destas notas

- Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 7th Edition, 1996.
 N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart, Winston, 1976.
 M. S. Rogalski e S. B. Palmer, *Solid State Physics*, Gordon and Breach, 2000.
 B. K. Tanner, *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*, Cambridge University Press, 1995.
 José Amoreira e Miguel de Jesus, *Apontamentos de Física do Estado Sólido*, UBI.
 Maria José Almeida, *Física do Estado Sólido*, UC, 1995-96.
 José Figueiredo, *Notas das aulas de Física do Estado Sólido*, UP, 1990.
 Max Born, *Física Atómica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
 H. J. Goldsmid, *Problems in Solid State Physics*, Academic Press, 1968.

Tabela de Constantes Físicas e Outros Valores

Ordem de grandeza do raio do núcleo atómico	r_0	10^{-15} m
Carga do electrão	e	$1,602 \times 10^{-19}$ C
1 electrão volt	1 eV	$1,602 \times 10^{-19}$ J
Massa do electrão em repouso	m_0	$9,11 \times 10^{-31}$ kg
Massa do protão em repouso	m_p	$1,6725 \times 10^{-27}$ kg
Massa do neutrão em repouso	m_n	$1,6747 \times 10^{-27}$ kg
Ordem de grandeza do raio atómico	R_0	10^{-10} m
Velocidade da luz no vazio	c	300 000 km·s ⁻¹
Constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34}$ J s
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0546 \times 10^{-34}$ J s
Raio de Bohr do átomo de Hidrogénio	$a_H = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5,292 \times 10^{-11}$ m
Constante Gravitacional	G	$6,673 \times 10^{-11}$ N m ² kg ⁻²
Constante de Boltzmann	k_B	$1,3807 \times 10^{-23}$ J K ⁻¹
Número de Avogadro	N_A	$6,022 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
Constante Molar dos Gases	R	$8,315$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
Constante de Rydberg	R_∞	$1,0974 \times 10^7$ m ⁻¹
Constante de Rydberg para o Hidrogénio	R_H	13,606 eV
Volume Molar	V_m	$22,414 \times 10^{-3}$ m ³ mol ⁻¹
Permitividade eléctrica no vazio	ϵ_0	$8,854 \times 10^{-12}$ F m ⁻¹
Permeabilidade magnética no vazio	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ H m ⁻¹
Fluxo Magnético Quântico	$\Phi_0 = h/2e$	$2,0678 \times 10^{-15}$ T m ²
Constante de Stefan	σ	$5,671 \times 10^{-8}$ W m ⁻² K ⁻⁴
Constante da Estrutura Fina	$\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	$(137,036)^{-1}$
Magnetão de Bohr	μ_B	$9,274 \times 10^{-24}$ A m ² ou J T ⁻¹
Magnetão Nuclear	μ_N	$5,051 \times 10^{-27}$ A m ² ou J T ⁻¹
Equivalentes de Energia para o fóton	$E = h\nu = k_B T = \frac{hc}{\lambda}$	

... Sem dúvida, a ciência não é perfeita e pode ser mal utilizada, mas é de longe o melhor instrumento que possuímos, que se corrige a si próprio, que progride sem cessar, que se aplica a tudo. Obedece a duas regras fundamentais:

- não existem verdades sagradas, todas as asserções devem ser cuidadosamente examinadas com espírito crítico, os argumentos de autoridade não têm valor;
- tudo aquilo que esteja em contradição com os factos tem de ser afastado ou revisto.

Temos de entender o Cosmos como ele é e não confundir aquilo que ele é com aquilo que gostaríamos que fosse. Por vezes, o óbvio está errado e o insólito é verdadeiro.

in Cosmos, Carl Sagan.

... Na universidade, os meus sonhos tornaram-se realidade: encontrei professores que não só compreendiam a ciência, mas também eram capazes de a explicar. ... Foi com Kuiper que pela primeira vez me entusiasmei com aquilo a que se chama um **cálculo nas costas do envelope**: ocorre-nos uma explicação possível para um problema, tira-se da gaveta um envelope velho, faz apelo aos nossos conhecimentos de física fundamental, escrevinham-se umas quantas equações aproximadas no envelope, substituem-se letras por valores numéricos prováveis e vê-se se a resposta consegue explicar o problema. Se assim não for, procura-se uma explicação diferente. Elimina-se o absurdo com a maior das facilidades.

... tive a sorte de fazer parte de um programa educativo ... em que a ciência era apresentada como parte integrante da deslumbrante tapeçaria do conhecimento humano. Era considerado impensável um aspirante a físico não conhecer Platão, Aristóteles, Bach, Shakespeare, Gibbon, Malinowski e Freud - entre muitos outros. Numa aula de Introdução à Ciência, a perspectiva de Ptolomeu segundo a qual o Sol girava à volta da Terra foi apresentada de uma forma tão atraente que alguns alunos começaram a pôr em causa a sua confiança em Copérnico. ... **curiosamente, ao contrário do que se passa nos nossos dias, os professores eram avaliados pelo ensino que ministravam, pela sua capacidade de informar e de estimular a geração seguinte.**

in Um Mundo Infestado de Demónios, Carl Sagan.

Deveres do pessoal docente, Art. 63.º do Estatuto da Carreira Docente Universitária (ECDU)

São deveres de todos os docentes:

- a) Desenvolver permanentemente uma pedagogia dinâmica e actualizada;
- b) Contribuir para o desenvolvimento do espírito crítico, inventivo e criador dos estudantes, apoiando-os na sua formação cultural, científica, profissional e humana e estimulando-os no interesse pela cultura e pela ciência;
- c) Orientar e contribuir activamente para a formação científica e pedagógica do pessoal docente que consigo colabore, apoiando a sua formação naqueles domínios;
- d) Manter actualizados e desenvolver os seus conhecimentos culturais e científicos e efectuar trabalhos de investigação, numa procura constante do progresso científico e da satisfação das necessidades sociais;
- e) Desempenhar activamente as suas funções, nomeadamente elaborando e pondo à disposição dos alunos lições ou outros trabalhos didácticos actualizados;
- f) Cooperar interessadamente nas actividades de extensão da escola, como forma de apoio ao desenvolvimento da sociedade em que essa acção se projecta;
- g) Prestar o seu contributo ao funcionamento eficiente e produtivo da escola, assegurando o exercício das funções para que hajam sido eleitos ou designados ou dando cumprimento às acções que lhes hajam sido cometidas pelos órgãos competentes, dentro do seu horário de trabalho e do domínio científico-pedagógico em que a sua actividade se exerça;
- h) Conduzir com rigor científico a análise de todas as matérias, sem prejuízo da liberdade de orientação e de opinião consagrada no artigo seguinte;
- i) Colaborar com as autoridades competentes e com os órgãos interessados no estudo e desenvolvimento do ensino e da investigação, com vista a uma constante satisfação das necessidades e fins conducentes ao progresso da sociedade portuguesa.

Liberdade de orientação e de opinião científica, Art. 64.º do ECDU

O pessoal docente goza da liberdade de orientação e de opinião científica na leccionação das matérias ensinadas, no contexto dos programas resultantes da coordenação a que se refere o artigo seguinte.

Conteúdo

1	Introdução à física da matéria condensada	1
1.1	Estrutura e propriedades da matéria	2
1.1.1	Nota histórica	2
1.1.2	O átomo e a distribuição electrónica	4
1.1.3	Forças de ligação entre átomos	6
1.1.4	Matéria quanto à complexidade e quanto ao estado físico	8
1.1.5	Principais propriedades macroscópicas da matéria	11
1.2	Ligações cristalinas	12
1.2.1	Ligação iónica	12
1.2.2	Ligação covalente	13
1.2.3	Ligação metálica	14
1.2.4	Ligações de hidrogénio	15
1.2.5	Ligação de van der Waals	16
1.3	Breve análise da tabela periódica	17
1.3.1	Gases nobres	20
1.3.2	Metais alcalinos	20
1.3.3	Halogéneos	21
1.3.4	Colunas 13 (III-A), 14 (IV-A), 15 (V-A) e 16 (VI-A)	21
1.3.5	Elementos de transição	22
1.3.6	Metais nobres	22
1.4	Classificação dos sólidos	23
1.4.1	Sólidos poli-cristalinos e amorfos	24
1.4.2	Sólidos iónicos	25
1.4.3	Sólidos covalentes	27
1.4.4	Metais e semicondutores	27
1.4.5	Materiais cerâmicos e vidros	31
1.4.6	Cristais líquidos	33
1.4.7	Polímeros	35
1.4.8	Materiais supercondutores	37
1.4.9	Filmes finos e multicamadas	38
1.5	Principais Prémios Nobel em Física da Matéria Condensada	39
1.6	Nota final	41
2	Estruturas cristalinas	43
2.1	Elementos de cristalografia	43
2.1.1	Redes cristalinas	44
2.1.2	Operações de simetria e grupos de simetria	47
2.1.3	Redes de Bravais	48
2.2	Tipos de redes cristalinas	50
2.2.1	Redes cúbicas	50
2.2.2	Redes tetragonais	51
2.2.3	Redes ortorrômbicas	51
2.2.4	Redes monoclinicas	52
2.2.5	Redes triclinicas	52
2.2.6	Redes trigonais	52

2.2.7	Redes hexagonais	52
2.3	Exemplos de estruturas cristalinas simples	53
2.3.1	Redes cúbicas simples	53
2.3.2	Redes cúbicas de corpo centrado	54
2.3.3	Redes cúbicas de faces centradas	55
2.3.4	Estrutura do diamante e do sulfeto de zinco	56
2.3.5	Redes de empacotamento ou empilhamento máximo	57
2.3.6	Exemplos de cristalização noutras estruturas cristalinas	59
2.3.7	Exemplos de estruturas não periódicas	60
2.4	Direcções e planos cristalinos	60
2.4.1	Índices de Miller	61
2.4.2	Distância interplanar	64
2.4.3	Coordenadas fraccionarias	66
2.5	Defeitos na rede	67
2.5.1	Vibrações dos átomos do cristal	68
2.5.2	Defeitos pontuais	68
2.5.3	Defeitos em linha	69
2.5.4	Defeitos superficiais	69
2.6	Nota Final	70
3	Difracção em cristais e a rede recíproca	71
3.1	Espalhamento de radiação por cristais	71
3.1.1	Raios - X	72
3.1.2	Electrões	73
3.1.3	Neutrões	73
3.1.4	Lei de Bragg	73
3.2	Métodos experimentais	75
3.2.1	Método de Laue	75
3.2.2	Método do Cristal Rotativo	76
3.2.3	Método do Pó	76
3.3	Condição de Laue e a Rede recíproca	76
3.3.1	Condição de Laue	77
3.3.2	Rede recíproca	78
3.3.3	Rede recíproca e a condição de Laue	79
3.3.4	Equivalência das condições de Bragg e de Laue	80
3.3.5	A construção de Ewald	82
3.3.6	Zonas de Brillouin	83
3.4	Dedução da amplitude da onda espalhada	84
3.4.1	Análise de Fourier	86
3.4.2	Espalhamento elástico de radiação	87
3.5	Influência da temperatura nas linhas de reflexão	91
3.6	Nota Final	93
4	Forças de interacção nos sólidos	95
4.1	Energia de coesão e tipos de ligação em cristais	95
4.2	Ligação de van der Waals-London	97
4.2.1	Modelo simplificado	98
4.2.2	Interacção repulsiva	99
4.2.3	Constante de equilíbrio da rede	100
4.2.4	Energia de coesão do sólido	101
4.2.5	Módulo de compressibilidade	101
4.3	Ligações iónicas	103
4.3.1	Energia de Madelung	104
4.3.2	“Parâmetro” de Madelung	105
4.4	Ligações covalentes	106
4.5	Ligação metálica	108
4.6	Ligações de hidrogénio	110

4.7	Nota Final	112
5	Vibrações da rede cristalina e propriedades térmicas da rede	115
5.1	Propriedades mecânicas dos sólidos	116
5.1.1	Lei de Hooke	116
5.1.2	Módulo de Compressibilidade	117
5.1.3	Ondas mecânicas	118
5.2	Ondas e partículas em meios materiais	119
5.2.1	Polarização	119
5.2.2	Ondas elásticas num meio unidimensional	120
5.2.3	Análise de Fourier	122
5.2.4	Ondas elásticas num meio tridimensional	125
5.3	Ondas em meios cristalinos	126
5.3.1	Modos normais	127
5.3.2	Aproximação harmónica	128
5.3.3	Vibrações numa cadeia monoatómica linear	130
5.3.4	Primeira zona de Brillouin	134
5.3.5	Vibrações numa cadeia diatómica linear	137
5.3.6	Absorção de energia electromagnética por cristais iónicos	141
5.4	Quantização da energia de vibração da rede cristalina	142
5.4.1	Fonão: o quantum da energia de vibração da rede	144
5.4.2	Momento linear dos fonões	145
5.4.3	Espalhamento inelástico de partículas num sólido	146
5.4.4	Efeito de Raman	147
5.5	Densidade de modos de vibração	147
5.5.1	Densidade de modos de vibração a uma dimensão	148
5.5.2	Vibrações num cristal tridimensional	149
5.5.3	Densidade de modos de vibração a três dimensões	151
5.6	Propriedades térmicas da rede	153
5.6.1	Energia da rede cristalina	153
5.6.2	Capacidade calorífica da rede	155
5.6.3	Modelo clássico para a capacidade calorífica da rede	157
5.6.4	Modelo de Einstein para a capacidade calorífica da rede	159
5.6.5	Modelo de Debye para a capacidade calorífica da rede	162
5.7	Fluxo de energia térmica num sólido	165
5.7.1	Condutividade térmica	165
5.7.2	Caso de estudo: circuitos integrados	168
5.8	Expansão térmica dos sólidos	169
5.8.1	Expansão térmica da rede cristalina	169
5.8.2	Expansão linear	171
5.8.3	Expansão volumétrica	171
5.8.4	Curiosidade: a expansão térmica da água	172
5.9	Nota Final	173
6	Electrões livres e gás de Fermi nos sólidos	175
6.1	Modelo clássico do gás de electrões livres	175
6.1.1	Condutividade eléctrica, lei de Ohm local e densidade de corrente	176
6.1.2	Influência da rede no movimento dos electrões livres e lei de Joule	179
6.1.3	Efeito de impurezas	181
6.1.4	Capacidade calorífica dos metais	182
6.1.5	Movimento dos electrões livres sob influência de um campo magnético	183
6.1.6	Falhas do modelo clássico	186
6.2	Modelo quântico do gás de electrões livres	186
6.2.1	Descrição quântica dos estados dos electrões	187
6.2.2	Gás de Fermi de electrões livres a uma dimensão: poço de potencial	188
6.2.3	Gás de Fermi de electrões livres a três dimensões: caixa quântica	189
6.2.4	Estado fundamental de um gás de fermiões a zero kelvin	190

6.2.5	Densidade de estados electrónicos	191
6.2.6	Distribuição de Fermi-Dirac	193
6.2.7	Gás de Fermi à temperatura ambiente	194
6.3	Resultados do modelo do gás de Fermi	195
6.3.1	Capacidade calorífica	195
6.3.2	Condutividade eléctrica	198
6.3.3	Condutividade térmica dos metais	200
6.3.4	Lei de Wiedemann-Franz e o número de Lorentz	201
6.4	Crítica dos modelos de electrões livres	201
7	Bandas de energia	203
7.1	Estados electrónicos em cristais	203
7.1.1	Formação de um sólido	203
7.1.2	Resultados experimentais	205
7.2	Modelo do gás de electrões quase-livres	207
7.2.1	Funções de Bloch	207
7.2.2	Lacunas de energia	207
7.2.3	Modelo de Kronig-Penny	211
7.3	Modelo dos electrões fortemente ligados	212
7.3.1	Aproximação geral das bandas de energia	213
7.3.2	Solução junto à fronteira de uma zona	215
7.3.3	Massa efectiva	216
7.3.4	Buracos	217
7.3.5	Número de estados numa banda	218
7.4	Metais, semicondutores e isoladores	218
7.4.1	Banda de valência e banda de condução	218
7.4.2	Metais alcalinos	220
7.4.3	Sólidos de gases nobres	221
7.4.4	Sólidos alcalino-terrosos	221
7.4.5	Sólidos com a estrutura do diamante	221
7.4.6	Breve discussão dos cristais semicondutores	222
7.5	Evidências experimentais da estrutura de bandas e da massa efectiva	223
7.5.1	Técnicas ópticas no estudo da estrutura de bandas	223
7.5.2	Medidas da massa efectiva	226
7.6	Nota final	228
A	1ª frequência de 2003	229
B	2ª frequência de 2003	231
C	Exame de 2003 (época normal)	235
D	Exame de 2003 (época de recurso)	239
E	The Nobel Prize in Physics 1901-2003: Physics and Technology	241
E.1	What is Physics?	241
E.2	Condensed matter	241
E.3	Physics and Technology	247
E.4	Further Remarks	249

Capítulo 1

Introdução à física da matéria condensada

Na Terra a matéria existe em estados e formas muito variados. Os estados da matéria comuns, também designados por *fases*,¹ mais comuns, à escala macroscópica, são o *gasoso*, o *líquido* e o *sólido*. Contudo, o estado da matéria mais comum no Universo é o *plasma*.² A **Física do Estado Sólido** tem pois a tarefa de explicar, recorrendo às leis básicas da Física, toda uma série de comportamentos díspares da matéria condensada.

O estudo minucioso da matéria condensada começou nos primeiros anos do século XX, como uma extensão da Física Atómica, após a descoberta da difracção dos raios X em cristais, e depois da publicação de uma série de artigos com previsões simples sobre as propriedades dos materiais cristalinos. Merece especial referência a comunicação “Interference effects with Röntgen rays,” apresentada por Laue, Friedrich e Knipping, na Academia Bávara de Ciências em Munique, Alemanha. Neste trabalho Laue estuda a difracção de raios X por uma estrutura periódica de átomos. Friedrich e Knipping relataram as primeiras observações experimentais da difracção de raios X em cristais. Este trabalho demonstrou que, em geral, os materiais sólidos correspondem a estruturas periódicas de átomos e iniciou o estudo sistemático dos materiais sólidos com o “nascimento” da Física de Estado Sólido.

Sendo a matéria descontínua, o conhecimento da sua estrutura estende-se das entidades estruturais unitárias aos agregados mais ou menos variados de átomos e moléculas. Assim, neste estudo tem de recorrer-se evidentemente às chamadas *leis do muito pequeno*, nomeadamente à Física Quântica. Da estrutura atómico-molecular das substâncias dependem as suas propriedades como o estado físico e a densidade, a dureza, a cor, as propriedades eléctricas e magnéticas.

As transformações que cada substância pode experimentar, quer apenas ela própria quer conjuntamente com outras com que interaccione, dependem igualmente da estrutura atómico-molecular. Mas são, por outro lado, uma consequência dos incessantes movimentos dos átomos e moléculas, em número muitíssimo elevado e em variadíssimas situações dinâmicas. É, portanto, necessário recorrer também às *leis dos grandes números*, designadamente à Mecânica Estatística.

¹Em Física, o vocábulo *fase* refer-se a *qualquer porção homogénea e fisicamente distinta de um sistema, com limites bem definidos*.

²Plasma consiste numa “sopa” de electrões livres e iões ou mesmo protões e neutrões. O estado de plasma atinge-se a altas temperaturas quando os átomos começam a perder electrões e estes se tornam livres.

As características da matéria condensada variam consideravelmente de substância para substância (à parte, é claro, aquelas que a definem como tal), seja qual for o aspecto particular que se analise. Assim, há substâncias com diferentes densidades de massa, que se polarizam electricamente com maior ou menor facilidade, há as que são boas condutoras de calor e de electricidade e há outras que não o são, há materiais ferromagnéticos, diamagnéticos e paramagnéticos, opacos e outros são transparentes, etc..

É de salientar ainda, as variadíssimas formas que a matéria pode assumir, inanimada ou viva. A complexidade das suas modificações permanentes exige um estudo pluridisciplinar desde a Física, a Química, a Biologia e a Geologia, para além de outras ciências. Na fase actual do desenvolvimento científico e tecnológico os limites de cada ciência surgem cada vez mais mal definidos e as respectivas áreas de actuação, por vezes, sobrepõem-se em parte, havendo necessidade de uma grande interdisciplinaridade.

1.1 Estrutura e propriedades da matéria

Sabe-se que a matéria tem massa e ocupa espaço.³ Reconhecem-se também várias categorias em que pode ser classificada. Pode-se, assim, distinguir correctamente entre matéria animada de vida e matéria inanimada. Pode-se, igualmente, caracterizá-la em função dos estados físicos em que se apresenta: sólido, líquido e gasoso. É possível, ainda, classificá-la quanto ao grau de complexidade que manifesta. Estes aspectos são essencialmente macroscópicos. Quanto à sua composição sub-microscópica, sabe-se que a matéria não é contínua, mas constituída por unidades extremamente pequenas - os átomos - por vezes associados em grupos simples ou complexos: as moléculas.

O estado físico da matéria é o resultado do equilíbrio entre dois factores: as forças inter-atómicas e/ou inter-moleculares que tendem a estabelecer a coesão, e as vibração atómicas e moleculares que tendem a estabelecer a desordem molecular. Quando as forças inter-atómicas e/ou moleculares prevalecem sobre as vibrações, a matéria encontra-se no estado sólido. Fundamentalmente, aquilo que distingue o estado sólido das restantes fases clássicas (gasosa e líquida) é o facto de, nos sólidos, os átomos oscilarem em torno de posições de equilíbrio fixas. A distribuição espacial destas posições de equilíbrio confere aos sólidos uma estrutura regular e serve de critério para a sua classificação em três categorias principais: os cristalinos, os poli-cristalinos e os amorfos.

De acordo com o modelo atómico, actualmente aceite, a matéria é constituída por moléculas e estas por átomos que, por sua vez, são formados por uma *nuvem* de electrões em redor de um núcleo composto por protões e neutrões. O comportamento destas partículas só é descrito, com grande precisão, pela Física Quântica. Por esta razão, muitas das propriedades dos materiais só são razoavelmente descritas pela Mecânica Quântica. Contudo, pode-se mesmo afirmar que não há, praticamente, nenhum domínio da Física que não seja chamado a desempenhar algum papel nesta tarefa.

1.1.1 Nota histórica

Que a matéria não seria contínua começou por ser uma hipótese que remonta, pelo menos, ao tempo da Grécia Antiga, com alguns filósofos especialmente Leucipo (sec. V a. C.) e seu discípulo Demócrito

³De acordo com a teoria da relatividade, a matéria é apenas uma outra forma de energia (relembrar a relação $E = mc^2$). Segundo o físico Louis de Broglie, as partículas materiais não passam de regiões de elevada concentração de energia.

(ca. 460-370 a. C.), contra a opinião de Aristóteles (384-322 a. C.) e Platão (427-347 a.C.). Contudo, com a excepção da *adopção* filosófica e poética da visão atómica da matéria pelo poeta romano Lucrecio (95-53 a. C.), esta teoria permaneceu esquecida durante mais de 17 séculos. Só no século XVII da nossa era é retomada por Robert Boyle e Isaac Newton, sendo apenas em 1808, com John Dalton que a teoria atómica se liga fortemente à observação experimental.

Dalton elaborou a primeira lista de massas atómicas, numa escala em que tomava o hidrogénio como padrão. Postulou que, durante uma reacção química não se destroem nem se criam átomos; justificou a lei da conservação da massa durante as reacções químicas (devida a Lavoisier). A lei das proporções definidas, previamente estabelecida por Proust, ficou também racionalizada, já que cada composto seria formado sempre pelos mesmos átomos numa relação constante. Igualmente concordante com a teoria estava a lei das proporções múltiplas devido ao próprio Dalton. Foram também importantes os trabalhos de Avogadro e de Cannizzaro. Dalton e os seus contemporâneos consideravam o átomo como um objecto indivisível, tal como os filósofos gregos Leucipo e Demócrito.

Os trabalhos sobre descargas eléctricas através de gases a pressão reduzida iniciados por Crookes em 1879 e culminados com a determinação da relação carga/massa do electrão por Thomson em 1897, viriam a demonstrar que o átomo pode ser dividido em partes de carga negativa e de carga positiva; a partícula de carga negativa, o electrão, apresentava-se comum a todos os átomos, mas a parte de carga positiva era diferente. Entretanto, em 1896 Becquerel descobriu que sais de urânio emitem radiações, assim se reforçando a ideia de que os átomos não eram indivisíveis; ao fenómeno chamou *radioactividade*. Em 1902, Rutherford mostrou que um tipo de radioactividade - “radiações α ” - são núcleos de hélio. Em 1910, Geiger e Marsden estudaram os desvios experimentados pelas partículas α ao bombardearem folhas de ouro. Com base nesta experiência, Rutherford concluiu, correctamente, que o átomo é constituído por um núcleo de carga positiva, o qual concentra quase toda a massa do átomo num pequeno volume, rodeado por electrões. Entretanto, em 1909, Millikan havia determinado a carga do electrão, assim permitindo conhecer-se a sua massa, uma vez que a relação entre a carga e a massa havia já sido determinada por Thomson. Em 1919 Aston, determinando massas atómicas com elevada precisão (pela técnica do espectrógrafo de massa), descobriu que os átomos de um mesmo elemento podem ter massas diferentes. Em 1920, Rutherford sugeriu que os núcleos seriam constituídos por protões e partículas neutras, os neutrões, de massa aproximadamente igual à dos protões; conforme o número de neutrões assim átomos do mesmo elemento teriam diferentes massas. O neutrão foi descoberto por Chadwick em 1932. As experiências realizadas a partir de 1930 viriam a revelar a existência de muitas outras “partículas fundamentais”, além do electrão, do protão e do neutrão. A maior parte delas têm uma vida muito curta, transformando-se rapidamente noutras entidades mais estáveis. Em muitos casos, a sua existência foi prevista teoricamente muito antes de serem detectadas experimentalmente. Eis alguns exemplos: mesões, positão e anti-protão.

Note-se, a finalizar esta breve perspectiva histórica, que a indivisibilidade do átomo permite dar afinal alguma razão aos filósofos gregos que como Aristóteles e Platão, se opunham à ideia de partículas de matéria indivisíveis (átomos). Na verdade, os protões e os neutrões não são partículas simples, sendo

constituídos por “quarks”.

1.1.2 O átomo e a distribuição electrónica

Um átomo é constituído por uma núcleo positivo com dimensões da ordem de 10^{-15} m, rodeado por uma distribuição de electrões mais ou menos esférica com dimensões de ordem de 10^{-10} m (ou 0.1 nm).

Seja o átomo de hidrogénio: o núcleo é formado por um protão, de carga numericamente igual à do electrão ($e = 1.607 \times 10^{-19}$ C), mas de sinal contrário, e massa $m_p = 1.6725 \times 10^{-27}$ kg. Sujeito à atracção do respectivo núcleo há um electrão com massa $m_e = 9.1091 \times 10^{-31}$ kg. Este sistema é, razoavelmente, caracterizado através da aplicação dos princípios de Mecânica Quântica. Os estados de energia possíveis do electrão num átomo de hidrogénio isolado, considerando o protão como uma carga pontual positiva, são soluções do Hamiltoniano do sistema dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad (1.1)$$

onde r representa o raio de uma superfície esférica centrada na carga pontual. A equação representa o Hamiltoniano de uma carga eléctrica $-e$ num potencial atractivo com simetria esférica. O Hamiltoniano do sistema com as características enunciadas é equivalente à equação diferencial:⁴

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi), \quad (1.3)$$

que admite como solução um conjunto de várias funções próprias espaciais $\Psi(r, \theta, \varphi)$, *funções de onda*, que caracterizam os estados de energia possíveis para o electrão; $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ é proporcional à probabilidade de o electrão se encontrar na região de coordenadas (r, θ, φ) .⁵ A solução correspondente ao menor valor de energia designa-se por *estado fundamental* do electrão no átomo de hidrogénio. As soluções associadas aos valores de energia superior designam-se por *estados excitados* do electrão no átomo de hidrogénio.

Num átomo com número atómico Z e, portanto, com uma distribuição electrónica com Z electrões, cada electrão para além de estar sujeito ao potencial central criado pela carga nuclear positiva $+Ze$, sofre também a influência dos outros electrões, sendo repellido por estes. Este efeito não pode ser determinado facilmente porque requer o conhecimento da localização dos outros electrões. Isto é, não é possível conhecer com precisão a função de onda de um electrão, sem conhecer as dos outros electrões. É possível determinar soluções aproximadas das funções de onda dos electrões que concordam razoavelmente com os resultados experimentais. As funções de onda dos estados electrónicos possíveis num átomo são, muitas vezes, designadas por *orbitais*.

Num sistema atómico genérico, as funções de onda, que descrevem os estados de energia possíveis para os electrões nesse sistema, são referenciadas por números inteiros n , l , e m_l , designados respectivamente *número quântico principal*, *número quântico de momento angular* ou *número quântico azimutal*, e *número quântico magnético*. Quanto maior for n , maior é a energia correspondente ao estado caracterizado pela

4

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.2)$$

⁵Em rigor, a probabilidade do electrão se encontrar num volume elementar $d\tau$ à volta do ponto (r, θ, φ) é $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau$, e onde $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ corresponde à densidade de probabilidade no ponto (r, θ, φ) .

função de onda Ψ_{n,l,m_l} . Para um dado n , os valores de l variam entre zero e $n - 1$: $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Em geral, a energia dos estados electrónicos aumenta com o valor de l . O número quântico m_l varia entre $-l$ e $+l$: $m_l = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l - 1, +l$. O estado que corresponde à função de onda Ψ_{n,l,m_l} pode ser ocupado por dois electrões com momentos magnéticos intrínsecos distintos. O momento magnético intrínseco do electrão designa-se por *spin* ou *número quântico de "spin"*, m_s , cujo valor possível é $\pm \frac{1}{2}$. É importante referir que nas equações 1.2 e 1.3 não se considera o spin do electrão. O Princípio de Exclusão de Pauli indica que um dado estado atómico orbital caracterizado pelos números quânticos n , l , m_l e m_s só pode ser ocupado por um electrão. Em conclusão, para caracterizar um estado electrónico num átomo são necessários quatro parâmetros, os quatro números quânticos n , l , m_l e m_s , i.e., $\Psi = \Psi_{n,l,m_l,m_s}$. As funções de onda correspondentes ao número quântico $n = 1$ correspondem à orbital $1s$ (2 estados s : $n = 1; l = 0; m_l = 0; m_s = \pm \frac{1}{2}$); as soluções associadas a $n = 2$ caracterizam as orbitais $2s$ (2 estados s : $n = 2; l = 0; m_l = 0; m_s = \pm \frac{1}{2}$) e as orbitais $2p$ (6 estados p : $n = 2; l = 1; m_l = -1, 0, +1; m_s = \pm \frac{1}{2}$), etc.

Como notas de *rodapé* convém referir (1) que um átomo pode ser representado, de modo qualitativo, por uma pequena esfera (de facto, num átomo livre a «distribuição» electrónica em torno do núcleo tem simetria aproximadamente esférica); (2) o modelo de Bohr do átomo foi o primeiro a explicar, razoavelmente, as propriedades dos átomos. No entanto, apresenta o «perigo» de localização dos electrões em orbitais espaciais do tipo planetário. Por seu lado, um dos resultados mais marcantes do modelo quântico é a impossibilidade da localização espacial, podendo referir-se, apenas, a distribuição dos electrões por níveis de energia. Isto é, os estados electrónicos nos átomos são caracterizados por funções de onda electrónicas Ψ_{n,l,m_l} que correspondem a valores de energia relativamente bem definidos. O quadrado da função de onda corresponde à probabilidade de encontrar o electrão no estado descrito pela função de onda, a uma determinada distância do núcleo.

A análise da distribuição de probabilidade dos electrões nas orbitais $1s$, $2s$, $2p$, etc., permite obter a distribuição radial electrónica mais provável de cada orbital. A Figura 1.1 representa as distribuições radiais de carga no átomo de fósforo.

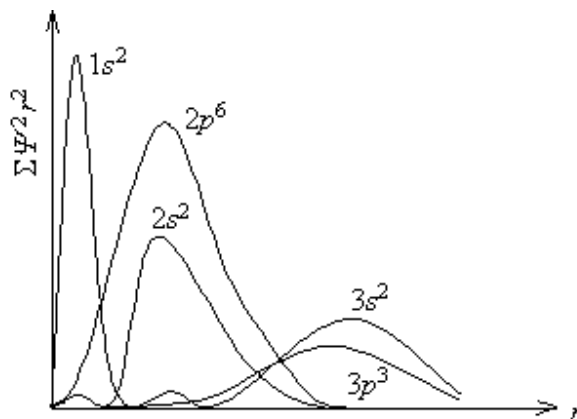


Figura 1.1: Distribuição radial de carga para as várias orbitais no átomo de fósforo. Repare-se na sobreposição das várias distribuições.

Notar que não há nenhuma «camada» completamente «fora» de qualquer outra. Por exemplo, não é nula a probabilidade de encontrar um electrão na orbital $3s$ mais perto do núcleo que um electrão nas orbitais $2s$ ou $2p$. Há até uma certa “inversão” no sentido em que o máximo de probabilidade de encontrar um electrão na orbital $2p$ ocorre mais próximo do núcleo que o máximo de probabilidade de encontrar um electrão $2s$. Contudo, e em geral, pode-se afirmar que a probabilidade máxima de encontrar um electrão no estado correspondente ao número quântico $n+1$ (ou camada $n+1$) ocorre a uma distância superior do que para uma orbital n . É apenas neste sentido que se pode afirmar, para átomos com um número atómico inferior a 30, que os electrões nas orbitais mais exteriores (com energia mais elevada) são também os electrões mais exteriores e, como tal, contribuem de modo decisivo para a definição do tipo de ligação entre os vários átomos. São os electrões mais exteriores, correntemente designados por *electrões de valência*, que, em geral, determinam o tipo de reactividade química do elemento a que pertencem, como também muitas das respectivas propriedades físicas.

1.1.3 Forças de ligação entre átomos

As forças inter-atómicas de natureza atractiva são responsáveis pela estabilidade dos sólidos e, em geral, da matéria condensada. As ligações que garantem a coesão dos sólidos são, fundamentalmente, de quatro tipos diferentes: *iónico*, *covalente*, de *van der Waals* (também referida por *van der Waals-London*) e *metálico*. Nos três primeiros tipos de ligação, os electrões responsáveis pela ligação permanecem localizados em regiões limitadas no espaço, normalmente na vizinhança do átomo a que originalmente pertencem. No caso da ligação metálica, os electrões de valência estão muito fracamente ligados a cada átomo, sendo relativamente fácil o seu deslocamento para outras regiões do cristal, após o estabelecimento da ligação.

Em certas condições, átomos com configuração electrónica muito próxima da dos gases inertes, quer por defeito quer por excesso, podem estabelecer ligações entre si, formando moléculas e/ou compostos,⁶ através da partilha de electrões de valência, ficando cada átomo com a configuração de gás nobre. Sejam por exemplo, os átomos de Na e de Cl. O cloro têm a última camada incompleta, faltando-lhe um electrão. Pelo contrário, o sódio tem na última camada apenas um electrão. Se os dois átomos se aproximarem suficientemente um do outro, a probabilidade do átomo de sódio ceder o único electrão da última camada ao átomo de cloro, ficando ambos com a configuração de gás nobre, é bastante elevada. Isto é, em determinadas condições, é energeticamente mais favorável a cedência de um electrão do Na ao Cl, formando-se, simultaneamente, um ião positivo de Na (Na^+) e um ião negativo de Cl (Cl^-). Estes por sua vez, atraem-se mutuamente, resultando na formação do composto NaCl, que à temperatura ambiente é um sólido. A ligação entre o Na e o Cl designa-se por *ligação iónica* (e será estudada mais tarde). A elevada probabilidade do fenómeno é ilustrada pela facilidade com que os elementos do grupo 1 (I-A) interagem com os do grupo 17 (VII-A) da Tabela Periódica. Outros exemplos são: HCl, HF, etc..

Pode mesmo acontecer que quando dois átomos do mesmo elemento, por exemplo o flúor, se aproximam suficientemente um do outro, as funções de onda correspondentes aos electrões $2p$ sejam ligeiramente alterada, de forma que a probabilidade de um electrão da última camada de um átomo se encontrar

⁶Os compostos são constituídos por mais do que um tipo de átomos que se ligam formando moléculas.

mais próximo do outro átomo seja elevada. Claro, que o mesmo pode ocorrer com o electrão do outro átomo, ou com um electrão de cada átomo ao mesmo tempo. Nestas circunstâncias, a probabilidade de as camadas $n = 2$ de ambos os átomos partilharem electrões dos dois elementos é elevada, obtendo-se uma distribuição electrónica correspondente à de gás nobre nas orbitais $n = 2$ de ambos átomos. Assim, a estrutura formada por dois átomos de flúor, a molécula de flúor, F_2 , é, em geral, mais estável energeticamente do que os dois átomos isolados.

Tanto nos sólidos como nas moléculas, há uma distância entre átomos característica, da ordem de algumas décimas de nm. Como referido na subsecção anterior, alterações nas distribuição electrónica dos electrões exteriores (electrões de valência) promovem a atracção ente átomos, por efeito da atracção electrostática. Seria de esperar que os átomos no processo de aproximação acabassem por colidir, no sentido mecânico, sendo a distância de colisão muito pequena. Contudo, verifica-se que, para separações inferiores a um dado valor, os átomos repelem-se fortemente, em consequência das cargas nucleares positivas e, em particular, da impossibilidade de sobreposição das orbitais exteriores idênticas, i.e., das distribuições electrónicas exteriores com os mesmos números quânticos, em resultado do Princípio de Exclusão de Pauli. De facto, em cada arranjo atómico há uma distância de equilíbrio entre átomos. Num modelo simplificado, pode-se afirmar que cada átomo de uma molécula ou de um sólido, localiza-se relativamente ao(s) seu(s) vizinho(s) num poço de potencial. A Figura 1.2, representa, de forma esquemática, a energia potencial, $U(r)$, de um par de átomos em função da distância inter-atómica.

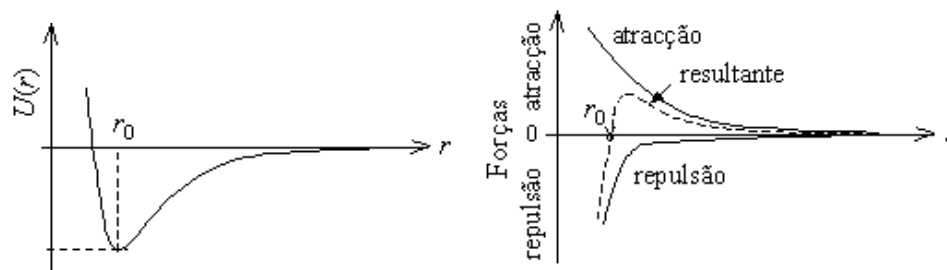


Figura 1.2: Energia potencial, $U(r)$, e as forças de interacção, de um sistema de dois átomos em função da separação atómica. (r_0 representa a distância de equilíbrio.)

Em geral, o potencial $U(\vec{r})$, não é simétrico em relação a \vec{r}_0 , distância de equilíbrio e correspondente à configuração de menor energia potencial, i.e., $U(\vec{r}_0)$ corresponde ao valor mínimo da energia potencial do sistema. A componente repulsiva da resultante de forças tende para infinito mais rapidamente do que a componente atractiva, à medida que os átomos, se aproximam para aquém de \vec{r}_0 . Por outro lado, para um afastamento crescente dos átomos para além de \vec{r}_0 , o potencial tende para zero (em que o caso limite de $r \rightarrow \infty$ corresponde à situação de átomos isolados ou livres). Convém relembrar que $\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U(\vec{r}) = -\frac{dU(r)}{dr}\hat{r}$, onde \hat{r} representa o versor da direcção que passa pelo centro dos dois átomos e \vec{F} corresponde à resultante das forças. Na Figura 1.2 representa-se, também de forma ilustrativa, as forças de repulsão, de atracção e a resultante em função da distância inter-atómica r . As forças do tipo atractivo, da forma $F_{\text{atr}} \propto \frac{1}{r^2}$, dominam para “grandes” distâncias; para pequenas distâncias predominam as forças de repulsão do tipo $F_{\text{rep}} \propto \frac{1}{r^n}$, com $n \approx 6$.

Antes de se prosseguir, convém ter presente os seguintes factos. Em geral, a energia de um sistema de átomos ligados é menor que a dos mesmos átomos livres. Os sólidos são mais estáveis (i.e., a configuração atómica correspondente a um sólido é de menor energia) que os líquidos e estes mais que os gases, assumindo todos constituídos pelo mesmo tipo de átomos. Define-se *energia de ligação* ou *de coesão* de um cristal como a energia necessária para separar/remover um átomo do cristal até que fique livre. Para se romper uma ligação química é necessário fornecer energia (na forma térmica, eléctrica ou mecânica, etc.) ao sistema de átomos. Dois átomos podem considerar-se livres se a separação entre eles for $r \geq 1$ nm:⁷ as forças de ligação entre átomos são de curto alcance (relembrar que o modelo de gás ideal - não há interacção entre os seus constituintes - é válido praticamente para todos gases comuns nas condições PTN).⁸

1.1.4 Matéria quanto à complexidade e quanto ao estado físico

As substâncias podem ser classificadas em simples (ou elementares) e compostas, sendo habitualmente designadas por elementos e compostos, respectivamente. Se os átomos que constituem uma substância são todos da mesma espécie, então estamos perante uma substância elementar. O carbono, o ferro, o hélio, o oxigénio e o enxofre são alguns exemplos. Os dois primeiros, carbono e ferro, são elementos em que os átomos de C e de Fe se encontram associados em conjuntos *contínuos*; os outros são exemplo de substâncias elementares constituídas, respectivamente, por átomos individuais de He, moléculas diatómicas O₂ e moléculas octatómicas S₈. Os átomos de carbono podem associar-se de várias maneiras: de forma desordenada (carbono amorfo) e de forma ordenada ou cristalina. O diamante e o grafite são formas cristalinas de carbono.⁹ Os átomos de oxigénio podem existir não associados, ou então ligados formando moléculas O₂ ou moléculas O₃ (ozono). Os átomos de enxofre podem formar moléculas de atomicidade diferente de S₈. São todos exemplos de substâncias elementares. É costume designá-las por formas *alotrópicas* do respectivo elemento:¹⁰ o diamante e a grafite são formas alotrópicas do carbono; O₃ e O₂ são formas alotrópicas do elemento oxigénio.

Se uma substância é constituída por átomos de espécies diferentes, então estamos perante um composto. A água e a sacarose, por exemplo, são compostos formados por moléculas constituídas, respectivamente, por átomos de H e de O, e átomos de C, de H e de O: dois átomos de H e um de O, no primeiro caso, daí a fórmula H₂O; 12 átomos de C, 22 átomos de H e 11 átomos de O, no segundo, resultando a fórmula C₁₂H₂₂O₁₁. Noutros casos, os átomos não formam associações individualizadas como as moléculas de água e de sacarose, mas longos agregados *contínuos* que, por vezes, só se interrompem na superfície do material. É o caso da sílica, formada por átomos de Si e de O, estando cada átomo de silício ligado a

⁷Os sólidos e os líquidos resistem bem à compressão, ao contrário dos gases, devido à distância inter-atómica nos primeiros ser inferior a 1 nm.

⁸As condições de pressão e temperatura normais (condições PTN) correspondem à pressão de 1 atm e à temperatura de 273 K.

⁹**Diamante** *s. m.* mineral (carbono puro) muito brilhante, que cristaliza no sistema cúbico e corresponde ao último termo da escala de dureza de Mohs (Do gr. *adámos*, *-antos*, «o ferro mais duro», pelo lat. cl. *adamante*-, «aço; diamante», e pelo lat. vulg. *diamante*-, «diamante»). Os diamantes têm a sua origem nas regiões onde o carbono é sujeito a enormes temperaturas e pressões geológicas.

¹⁰alotropia *s. f.* (quím.) propriedade que têm certos elementos químicos de se apresentar em formas diferentes, cada uma delas com características próprias, como é, por ex., o caso do diamante e da grafite, formados do mesmo elemento - o carbono.

quatro átomos de O e cada um destes ligado a dois átomos de Si, num agregado tridimensional compacto que só se interrompe à superfície do cristal. O polietileno,¹¹ formado por átomos de C e de H, em que cada átomo de C se liga a dois outros átomos de carbono e cada um deles liga-se ainda a dois átomos de H, formando longas cadeias em que o grupo que se repete é $-\text{CH}_2-$. O cloreto de sódio é também um composto em que se não distinguem moléculas pois os átomos dispõem-se, *continuamente*, num arranjo tridimensional que, em princípio, só termina à superfície do cristal. Agora, porém, as unidades atómicas apresentam carga: trata-se dos iões sódio, Na^+ , e dos iões cloreto, Cl^- . Noutros compostos iónicos - sais - os iões podem ser formados por vários átomos, podendo falar-se, então, de iões moleculares. É o caso do nitrato de amónio em que os iões são NO_3^- e NH_4^+ .

À temperatura de 25°C e à pressão de 1 atm (condições PTN), a maior parte dos elementos são sólidos, alguns são gases e apenas dois são líquidos: mercúrio e bromo. Embora sejam encontrados na crosta terrestre oitenta e oito elementos, cerca de 90% da massa total desta tem na sua composição apenas 5 elementos - oxigénio, silício, alumínio, ferro e cálcio. No que toca ao universo, estima-se que a sua massa corresponda a 60,4% de hidrogénio e 36,6% de hélio, seguindo-se o oxigénio com cerca de 1%, sendo o restante distribuído entre os outros elementos. Nas estrelas, a temperatura é tão elevada (da ordem de 10^8 K) que os átomos, designadamente o hidrogénio e o hélio, podem perder os seus electrões, constituindo o que é conhecido por um *plasma*.¹²

Alguns dos elementos que entram na constituição da crosta terrestre ocorrem na forma nativa, por serem pouco reactivos; é o caso, por exemplo, da prata, do ouro e da platina. A maior parte, porém, forma compostos designados correntemente por minerais (os minerais são na sua grande maioria sais). As rochas são agregados de diferentes minerais. Não é invulgar, contudo, que alguns iões destes sais sejam substituídos na estrutura do mineral por outros de tamanho comparável.

Como alguns exemplos acima ilustram, só raramente a matéria se nos apresenta na forma de substâncias puras; em regra, deparamos com misturas de várias substâncias, misturas homogéneas ou heterogéneas, consoante a sua composição é uniforme ou não. As misturas homogéneas recebem habitualmente a designação de soluções. Entre as soluções e as misturas heterogéneas situam-se as dispersões coloidais, ou, simplesmente, colóides.¹³

Os polímeros sintéticos - plásticos, fibras sintéticas, borrachas artificiais, etc. - constituem uma das classes de produtos fabricados pelo homem, que maior influência têm tido nos nossos hábitos de vida. O primeiro plástico artificial, a baquelite, foi preparado pelo químico belga Baekeland, no princípio do século XX. O neopreno - uma borracha - o nylon - uma fibra têxtil - e o polietileno foram sintetizados na década de 30. Estes são só alguns exemplos de um elevado número de materiais sintéticos. Os estudos tendentes à obtenção de novos materiais prosseguem em muitos laboratórios de investigação de ciências dos materiais.

¹¹s. m. (quím.) plástico obtido por polimerização do etileno, empregado como isolador eléctrico e no fabrico de tubos e outros objectos. (De poli- + etileno).

¹²(fis.) conjunto electricamente neutro de electrões e iões positivos, átomos normais e átomos excitados, numa descarga gasosa; (fis. atómica) gás a temperaturas muito elevadas;

¹³s. m. (quím.) substância no estado coloidal; substância que consiste num meio contínuo que tem no seu interior partículas dispersas, de tamanho ultra-microscópico; estado ? (quím.) suspensão de partículas extremamente pequenas (micelas), cujo diâmetro varia entre 1 e 100 micrómetros, no seio de um líquido ou de um gás.

Nos exemplos considerados anteriormente, encontram-se casos de matéria viva e inanimada, de sistemas simples e complexos, de corpos materiais sólidos, líquidos e gasosos. O estado físico de uma porção de matéria é o resultado de um balanço entre dois factores: as forças entre átomos e moléculas e os seus incessantes movimentos. Aquelas tendem a estabelecer uma determinada ordem na associação atómico-molecular, ao passo que estes tendem a destruir essa tentativa de ordenação. Nos gases, os movimentos moleculares, designadamente as translações das moléculas, prevalecem sobre as forças intermoleculares. Como consequência disso, o arranjo molecular é quase totalmente desordenado e a distância média entre as moléculas é grande em relação ao tamanho delas, isto é, o volume real de todas as moléculas é apenas uma fracção pequeníssima (0,1% ou menos) do espaço em que se movimentam.¹⁴ Em conformidade com isto, os gases são altamente compressíveis, como já foi referido. As moléculas de um gás também se misturam facilmente com as de outro gás e movimentam-se de forma a irem até aos limites do espaço disponível; assim, o volume e a forma de uma amostra gasosa são os do recipiente em que se encontre. A pressão exercida por um gás numa superfície é uma manifestação clara de movimentos translacionais das suas moléculas. Por outro lado, a temperatura constitui uma medida da energia cinética média das moléculas.¹⁵

Acompanhando uma diminuição de temperatura, os movimentos moleculares de um gás tornam-se menos energéticos e, a temperatura suficientemente baixa, deixam de prevalecer sobre as forças de atracção entre moléculas. Então, estas passam a estar, em média, muito mais próximas umas das outras, até que, porventura, o volume por elas ocupado diminui (a densidade aumenta), passando o gás ao estado líquido. Por exemplo, quando 18 g (1 mole) de água se condensam, o volume passa de 24,3 dm³, a 25 °C e à pressão de 1 atm, a 18 cm³. O volume real de todas as moléculas é agora só um pouco inferior ao espaço ocupado (da ordem de 70%). Consequentemente, os líquidos são muito menos compressíveis do que os gases. Nem sempre são miscíveis. Embora a forma de uma amostra líquida seja em parte determinada pela forma do recipiente em que está contida, o volume é independente do recipiente. A temperatura suficientemente baixa todo o líquido passa a sólido, já que, então, os movimentos moleculares ficam muito reduzidos e as forças intermoleculares passam a dominar, produzindo um arranjo ordenado das moléculas.

Quando as forças moleculares prevalecem claramente sobre os movimentos moleculares, então a amostra de matéria apresenta-se no estado sólido. Num sólido cristalino, a ordem molecular é máxima e os movimentos moleculares estão muito limitados. A compressibilidade e a miscibilidade são agora quase insignificantes. A forma e o volume da amostra não dependem do recipiente em que se encontre (excepto se se tratar de um sólido pulverizado, em cujo caso a forma assumida depende parcialmente da do contentor). Num sólido amorfo, a ordenação molecular é diminuta tal como nos líquidos e os movimentos moleculares continuam muito limitados. Alguns destes sólidos são, habitualmente, considerados como líquidos muito viscosos. O vidro corrente é um exemplo.¹⁶

¹⁴O volume molar dos gases ideais nas condições PTN é $22,4 \pm 0,1 \text{ dm}^3$.

¹⁵ $E_c = \frac{1}{2}mv^2 \propto \frac{3}{2}k_B T$.

¹⁶Qualquer líquido ou líquido superarrefecido cuja viscosidade de cisalhamento seja superior a $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, pode ser designado como um vidro. Um vidro não está em equilíbrio térmico absoluto, embora possa permanecer estável durante anos em relação à transformação para a fase cristalina com energia livre inferior. O vidro possui um mínimo local para a energia livre, mas esse mínimo não é absoluto.

O aumento de temperatura produz os fenómenos inversos: os sólidos passam a líquidos e estes a gases. A temperatura a que tal se verifica para a água no estado sólido (quando a pressão atmosférica é 1 atm) define o “zero” na escala de temperatura Celsius. A temperatura a que (à pressão atmosférica de 1 atm) a água entra em ebulição define a marca de 100 °C, na mesma escala. Nem sempre, porém, o aquecimento de um sólido produz a sua fusão ou o de um líquido a sua passagem a vapor. Na verdade algumas substâncias decompõem-se antes que a mudança de estado físico passa ter lugar. Por exemplo, o carbonato de cálcio decompõe-se antes de fundir e o açúcar funde mas não passa a vapor sem que entretanto se altere.

1.1.5 Principais propriedades macroscópicas da matéria

A identificação e caracterização das diferentes formas de matéria faz-se naturalmente através das suas propriedades e do seu comportamento. A alteração das propriedades de uma substância implica alguma modificação estrutural (alteração de fase), por vezes subtil, de difícil detecção, outras vezes facilmente observável. As modificações podem corresponder à transformação de uma substância noutra ou noutras (por ela mesma ou em interacção com outras), ou não.

Nas mudanças de estado físico, por exemplo a vaporização da água, não há produção de novas substâncias. Ao nível atómico-molecular, as moléculas que formam a água líquida são idênticas às que constituem o vapor de água; apenas a distância média entre elas é diferente nos estados líquido e gasoso. As transformações em que não à criação de novas substâncias correspondem a *transformações físicas*. Exemplos de transformações físicas são: a cristalização, a destilação, a filtração, a centrifugação, a separação de substâncias aplicando as várias técnicas de cromatografia.

As modificações que resultam na criação de novas substâncias designam-se por *transformações químicas*. Considere-se de novo o exemplo da água. Na electrólise da água são produzidas novas substâncias: a água é decomposta nos respectivos elementos, i.e., as moléculas de água H_2O são transformadas em moléculas de O_2 e de H_2 . Um fenómeno inverso ocorre quando se procede à combustão de H_2 ; então H_2 e O_2 transformam-se em H_2O . As propriedades da H_2O são muito diferentes das dos elementos constituintes. Além destes dois tipos de transformações em que os átomos se mantêm, apenas, porventura, associados de maneira diferente após a transformação, pode ocorrer uma outra transformação em que uns elementos se transformam noutros graças a alterações dos respectivos núcleos: são as *transformações nucleares*.

A menor ou maior capacidade de uma substância se transformar noutra(s), devido a uma diferente associação de átomos, e o modo como isso acontece definem o comportamento químico da substância, ou as suas propriedades químicas. O comportamento que não implica formação de novas substâncias, mas apenas transformações físicas como as referidas acima ou outras mais subtis, define as propriedades físicas. As propriedades nucleares incluem a radioactividade e a capacidade de uns núcleos se transformarem noutros.

As propriedades físicas podem ser divididas nas seguintes categorias:

- **propriedades mecânicas.** Estão nesta categoria a dureza, a coesão e a maleabilidade de sólidos e a viscosidade de líquidos. Por exemplo, as duas formas alotrópicas do carbono, diamante e grafite, são

muito diferentes em dureza.

- **propriedades térmicas.** Pertencem a esta categoria a condutibilidade térmica, a dilatação e as temperaturas de mudança de estado físico. No que respeita a esta última, os pontos de fusão de sólidos e os pontos de ebulição de líquidos são muito importantes na caracterização de substâncias e do seu grau de pureza.

- **propriedades eléctricas.** A condutibilidade eléctrica é a propriedade eléctrica por excelência.

- **propriedades ópticas.** Entre estas contam-se a cor, o brilho, o índice de refacção e o coeficiente de absorção.

- **propriedades magnéticas.** Está nesta categoria o ferromagnetismo exibido por alguns metais, designadamente o ferro, o cobalto e o níquel. Estes metais adquirem uma elevada magnetização quando na presença de um campo magnético e mantêm-na após o desaparecimento do campo.

Em última análise, os comportamentos químico ou físico das substâncias é um reflexo da respectiva estrutura sub-microscópica, i.e., da natureza dos átomos que as constituem e da forma como estão associados.

1.2 Ligações cristalinas

A distribuição electrónica dos átomos que constituem uma substância contribui de forma determinante para um grande número das suas propriedades. Sendo partículas de “spin” semi-inteiro, o comportamento dos electrões é descrito pela estatística de Fermi-Dirac e, portanto, obedece ao Princípio de Exclusão de Pauli: cada estado quântico só pode ser ocupado por um electrão.

No estado fundamental, a zero kelvin, um sistema atómico com N electrões tem os N estados quânticos de menor energia ocupados (com um electrão cada), estando os restantes estados de energia possíveis desocupados. Os electrões que ocupam estados de menor energia estão, em média, mais próximos do núcleo do átomo a que pertencem do que os que ocupam estados de maior energia. Os electrões mais interiores “sentem” com menor intensidade a presença de outros átomos na vizinhança e, por isso, praticamente não participam nas ligações químicas responsáveis pelo agrupamento de átomos em estruturas periódicas ou em moléculas. O conjunto do núcleo e dos electrões mais interiores designa-se por *cerne do átomo*. As ligações inter-atómicas envolvem, apenas, os electrões mais exteriores de cada átomo, os *electrões de valência*, e o tipo particular de ligação química estabelecida entre dois átomos só depende, praticamente, das propriedades dos estados quânticos ocupados por estes electrões.

1.2.1 Ligação iónica

Um exemplo típico de uma substância que resulta de ligações iónicas é o cloreto de sódio (NaCl), o sal das cozinhas. No estado cristalino, cada átomo de sódio cede o electrão de valência ao átomo de cloro vizinho, resultando um cristal iónico contendo iões positivos Na^+ e negativos Cl^- : cada átomo de Na^+ é rodeado por seis iões Cl^- e vice-versa, Figura 1.3. A análise do par de iões Na^+ e Cl^- permite concluir que existe uma força electrostática atractiva de grandeza $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$, entre os pares de iões de carga oposta. Esta força é responsável pela estrutura do NaCl e de cristais iónicos similares. A estrutura

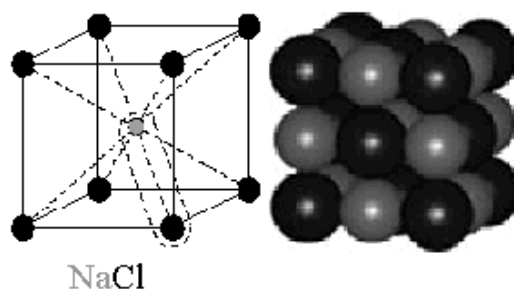


Figura 1.3: Estrutura cristalina do NaCl.

resultante da ligação iônica é muito estável, sendo a energia de ligação de um par de átomos da ordem de 5 eV, que resulta da elevada intensidade da força de Coulomb entre os iões. Em geral, os sólidos iônicos apresentam temperaturas de fusão elevadas: cerca de 801 °C no caso do NaCl (comparar com os 97.8 °C do metal Na). A ligação iônica é bastante comum entre elementos com electronegatividades muito diferentes, como é o caso dos metais alcalinos (electropositivos) e dos halogéneos (electronegativos).

1.2.2 Ligação covalente

A ligação covalente é particularmente comum entre elementos do grupo 14 (IV-A) da tabela periódica. Por exemplo, o diamante é formado por átomos de carbono numa estrutura cúbica, em que cada átomo está rodeado por quatro, formando um tetraedro regular, Figura 1.4. No diamante, cada átomo de carbono mantém os seus electrões, não havendo formação de iões. Isto é comum no caso de estruturas de átomos idênticos. Os quatro electrões de valência do carbono são usados para formar ligações com quatro átomos vizinhos mais próximos. Cada ligação é formada por 2 electrões, um de cada átomo. Este tipo de ligação, em que não há cedência definitiva de electrões, é muito comum em compostos orgânicos e designa-se por *ligação covalente*. No caso do carbono, cada átomo fica com oito electrões de valência (quatro primitivos e mais quatro, um de cada um dos quatro átomos vizinhos), o que assegura uma estrutura atómica mais estável. A ligação covalente é forte, como comprova a dureza e o elevado ponto de fusão (> 3000 °C) do diamante.¹⁷ O valor típico da energia de ligação é de vários eV por ligação.

Como foi referido anteriormente, outros elementos de IV grupo da Tabela Periódica, como o Si, o Ge, o Sn, etc., cristalizam em estruturas semelhantes à do diamante através de ligações covalentes. O silício (Si) e o germânio (Ge) são de grande relevância tecnológica dado que são dois semicondutores bastante usados industrialmente. Em geral, os cristais formados por ligações covalentes são duros, quebradiços e muito difíceis de moldar. Tal resulta das características das forças inter-atómicas que originam ligações com direcções bem definidas, o que justifica a elevada resistência do cristal a alterações. Um modelo mais completo da ligação covalente é obtido através da Mecânica Quântica, considerando a hibridização sp^3 .

Existem, contudo, compostos em que as ligações nem são *puramente* iónicas nem são completamente covalentes. Um exemplo típico é o arsenieto de gálio (GaAs), composto semiconductor binário formado

¹⁷O diamante corresponde ao último termo da escala de dureza de Mohs (10): o talco é o mais macio, sendo-lhe atribuída a dureza (1), seguem-se o gesso (2), a calcite (3), fluorite (4), apatite (5), feldspato (6), quartzo (7), topázio (8), corindo (9). Cada sólido da escala risca os que são mais macios e é riscado pelos que são mais duros. A escala é *logarítmica*, e foi definida por Friedrich Mohs (1773-1839).

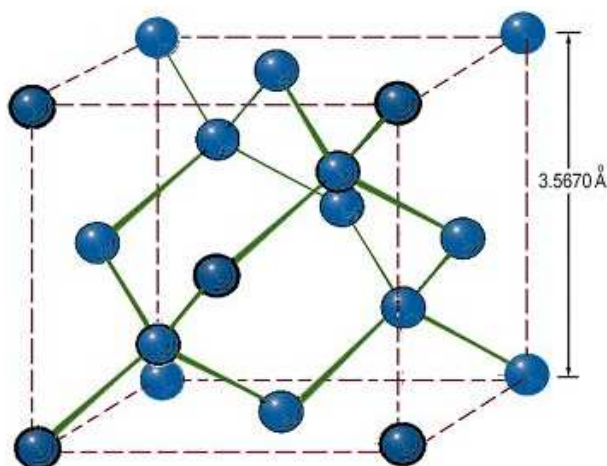


Figura 1.4: Estrutura cristalina do diamante: cada átomo de carbono estabelece quatro ligações covalentes com átomos vizinhos, formando um tetraedro regular. A separação entre átomos é 154 pm e o comprimento da aresta do tetraedro é 0,3567 nm.

por elementos dos grupos 13 (III-A) e 15 (V-A) da Tabela Periódica. Estes compostos são, em geral, polares. Neste caso não há transferência completa de electrões de um para o outro átomo: apenas 46% dos electrões de valência do átomo de Ga são cedidos ao átomo de As. Esta transferência é responsável pela parte iónica da ligação entre os átomos. Contudo, a componente da ligação devido ao compartilhar de electrões (parte covalente da ligação) entre os átomos de Ga e de As vizinhos é mais forte.

1.2.3 Ligação metálica

Boa parte dos elementos ocorrem na Natureza na forma de metais. Estes são caracterizados por apresentarem elevadas condutividade (eléctrica e térmica) e resistência mecânica, para além de apresentarem grande ductilidade.¹⁸ Considere-se um metal típico, por exemplo, o sódio. Cada átomo de sódio tem um electrão de valência que está fracamente ligado ao átomo. Quando se forma um cristal de sódio, o electrão de valência *desliga-se* do átomo original a que pertence e torna-se, essencialmente, um *electrão quase livre*, capaz de se deslocar através do cristal. É comum designar os electrões de valência com estas características por *electrões de condução*. A função de onda associada aos estados destes electrões apresenta diferenças significativas em relação às associadas aos electrões de valência dos elementos que tendem a formar sólidos covalentes ou iónicos. Nestes, os electrões de valência estão mais fortemente ligados aos seus átomos.

No caso da ligação metálica, os electrões de valência estão muito fracamente ligados a cada átomo, sendo relativamente fácil o seu deslocamento para outras regiões do cristal, após o estabelecimento da ligação. A propriedade destes electrões de valência se comportarem como *electrões quase-livres* e, portanto, de condução, é consequência da *deslocalização* das funções de onda destes electrões, que se estendem por todo o volume do metal, i.e., há igual probabilidade de encontrar estes electrões junto a qualquer átomo do cristal. Estas funções de onda são, normalmente, designadas por *orbitais metálicas*.

¹⁸**Dúctil** *adj.* 2 *gen.* que pode ser estendido, comprimido ou batido, sem se partir; flexível; elástico; diz-se dos metais que se podem reduzir a fios;[fig.] fácil de moldar; dócil (do lat. *ductīle*-, «id.»).

Esta deslocalização das orbitais metálicas é responsável pela elevada condutividade térmica e eléctrica dos metais (dai a designação de electrões de condução), e por outras propriedades características dos metais. É a propriedade dos electrões de valência se comportarem como electrões quase livre que destinge, principalmente, os metais dos cristais covalentes.

Um cristal de sódio, num modelo simplista, corresponde a um conjunto de iões positivos Na^+ formando uma rede cúbica imersa num gás de electrões. A razão porque é que a energia deste sistema é inferior à dos átomos isolados/livres só é explicada em termos quânticos. Segue-se uma explicação simples: o electrão de valência de um átomo de Na no estado gasoso possui, em média, elevada energia cinética porque se move exclusivamente na região limitada pelo átomo (volume atómico). No cristal de sódio, os electrões podem mover-se por todo o cristal, o que reduz consideravelmente a energia cinética média associada a estes electrões, de que resulta uma diminuição apreciável da energia total do sistema, justificando a ligação metálica.¹⁹

A ligação metálica é um pouco mais fraca que as ligações iónica e covalente (relembrar que o ponto de fusão do sódio ocorre a 97.8°C). Como foi referido, a elevada *condutividade eléctrica* é devida à facilidade com que os electrões de valência se deslocam através do cristal sob a influência de um campo eléctrico, originando facilmente uma corrente eléctrica na direcção e sentido do campo. A *condutividade térmica* é, também, consequência da grande mobilidade dos electrões de valência uma vez que este comportamento permite um empacotamento denso de átomos (ver adiante, 2º capítulo), pois os electrões de valência tendem a contrariar a repulsão entre os iões. A elevada ductilidade é consequência da ligação metálica não ter uma direcção preferencial, i.e., é não direccional. Deste modo, se for aplicado um binário ao sólido, os iões podem, facilmente, alterar as suas posições, acomodando-se ao efeito do binário. Os electrões de valência, mais móveis, adaptam-se rapidamente à deformação imposta.

O modelo de ligação metálica aqui discutido explica razoavelmente bem o comportamento dos metais simples, particularmente dos alcalinos. Os metais mais complexos - especialmente os elementos de transição Fe, Ni, etc. - requerem um modelo mais elaborado. Assim, no Fe e no Ni, os electrões $3d$ têm propriedades bem localizadas e tendem a formar ligações covalentes com os seus vizinhos. Estas estão para além da contribuição dos electrões de valência $4s$, que originam uma ligação metálica.

1.2.4 Ligações de hidrogénio

Além dos três tipos de ligação, ditas primárias (iónica, covalente e metálica), há ligações mais fracas que, contudo, permitem, muitas vezes, explicar as propriedades de várias substâncias, como por exemplo, o cristal de gelo (H_2O_s).

A molécula de água é formada por dois átomos de hidrogénio e um átomo de oxigénio, Figura 1.5. As ligações entre o oxigénio e o hidrogénio são do tipo covalente. O electrão de valência de cada hidrogénio é compartilhado com o oxigénio, ficando este, em média, com uma distribuição electrónica na última camada característica de gás nobre, i.e., com oito electrões de valência. Esta configuração é bastante

¹⁹É uma consequência da teoria quântica que a energia cinética, E_c , de uma partícula confinada a uma região do espaço de volume V é tanto maior quanto menor for o volume da região a que está restringida; pode-se mostrar que $E_c \propto V^{-2/3}$. Este resultado é uma consequência do Princípio da Incerteza de Heisenberg.

estável (os átomos da molécula de água estão fortemente ligados). Contudo, as ligações entre moléculas de água são significativamente mais fracas, como demonstra o baixo ponto de fusão do gelo ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Convém referir que embora cada molécula de H_2O seja electricamente neutra, a distribuição interna de carga não é uniforme. Os electrões da ligação H-O na mesma molécula estão, em média, mais próximos do átomo de oxigénio, resultando numa distribuição de carga negativa em torno do O e positiva em redor do H, Figura 1.5. Esta distribuição de carga produz um dipolo eléctrico na molécula de água, e diz-se que a molécula da água é dipolar.²⁰

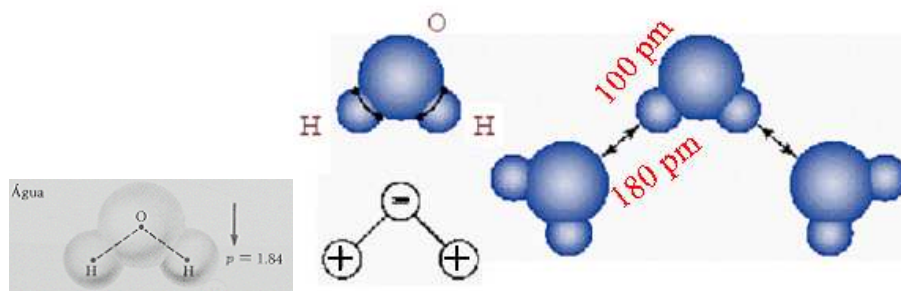


Figura 1.5: Molécula de água (a seta indica o sentido do momento eléctrico de dipolo da molécula). Ligações de hidrogénio na água.

A distribuição de carga interna desigual na molécula de água pode induzir interacção entre diferentes moléculas, i.e., os dipolos atraem-se, fazendo com que as moléculas se liguem umas às outras: a região negativa do dipolo (o átomo de oxigénio) atrai as zonas positivas do dipolo (o ião hidrogénio) de outras moléculas. Esta ligação é, normalmente, designada por *ligação de hidrogénio*, sendo também referida muitas vezes como *ponte de hidrogénio*. Este tipo de ligação é, em geral, comum em estruturas onde participa o ião hidrogénio (protão).

1.2.5 Ligação de van der Waals

A ligação de van der Waals é responsável pela formação de sólidos de gases nobres. Como já foi referido, os elementos do grupo 18 (VIII-A) da tabela periódica (He, Ne, Ar, etc.) interagem muito pouco entre si ou entre eles, i.e., em geral, não participam em reacções químicas, daí a designação de elementos inertes. Este elementos formam gases monoatómicos, à temperatura ambiente, em vez de diatómicos como o H_2 , o O_2 ou outros gases poliatómicos.

A ligação de van der Waals é uma ligação relativamente fraca, em consequência da pequena intensidade das forças de interacção, o que é ilustrado pelos baixos pontos de fusão destes sólidos: $-272,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (He), $-248,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ne), e $-189,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ar). (Reparar que isótopo do hélio ^3He permanece no estado líquido até muito próximo do zero absoluto.) Este facto resulta de os gases nobres terem a camada exterior completamente preenchida, não apresentando tendência para ceder, receber ou partilhar electrões com outros átomos. Em consequência, a ocorrência de ligações iónicas, covalentes ou metálicas é muito pouco provável. No entanto, há forças interatómicas de fraca intensidade que são suficientes, a temperatura muito baixa, para agruparem os átomos. Estas forças resultam de pequenas flutuações na distribuição

²⁰**Dipolar** *adj.* 2 *gén.* diz-se da molécula que tem um momento eléctrico de dipolo permanente.

simétrica dos electrões em torno do átomo, o que produz um dipolo eléctrico flutuante em cada um dos átomos. Contudo, os dipolos atómicos dos diferentes átomos não estão sincronizados.²¹ A atracção destes dipolos é a origem das *forças de van der Waals* (também designadas por *forças de London*). O potencial resultante diminui com a distância, com $1/R^6$, muito mais rapidamente que o potencial iónico, que diminui com $1/R$.

1.3 Breve análise da tabela periódica

Antes de se iniciar o estudo dos sólidos, justifica-se uma breve discussão das propriedades dos vários componentes elementares da matéria, e das ligações que entre elas se estabelecem. Até hoje conhecem-se cerca de 90 elementos que fazem parte da composição da crosta terrestre. Desde 1940 foram obtidos artificialmente, em reactores nucleares, cerca de 17 elementos, todos radioactivos, com um tempo de vida curto, desintegrando-se em átomos de menores dimensões.

Os elementos são substâncias puras - não contêm nada mais e não podem ser divididos em substâncias mais simples. À medida que os elementos iam sendo descobertos, eram determinadas as suas massas atómicas e a forma como cada um deles reagia com outras substâncias. Os químicos começaram então a agrupar, em famílias, os elementos que apresentavam propriedades semelhantes. Em 1829 Johann Dobereiner (1780-1849) agrupou os elementos em tríadas (grupos de três): o lítio, o sódio e o potássio, metais²² com propriedades idênticas, constituíam um grupo e tinham um comportamento semelhante. O químico russo, Dmitri Mendeleev (1834-1907) verificou que os elementos ordenados por ordem crescente de uma massa atómica apresentavam uma periodicidade nas suas propriedades químicas. Em 1869 enunciou a *Lei Periódica* e publicou uma tabela, Figura 1.6, com os elementos conhecidos até então, deixando espaços vazios onde a Lei Periódica não se ajustava, prevendo a descoberta de novos elementos para os preencher. Os elementos foram ordenados por ordem crescente da sua massa atómica, de modo a que elementos com propriedades semelhantes se agrupassem nas mesmas linhas verticais.

Os elementos químicos conhecidos estão ordenados na Tabela Periódica, Figura 1.7, da esquerda para a direita em número atómico crescente. Os elementos estão dispostos verticalmente em colunas (denominadas grupos) e horizontalmente em linhas (designadas períodos). As propriedades modificam-se sistematicamente em cada grupo e ao longo de cada período, tendo os elementos de um mesmo grupo propriedades físicas e químicas idênticas.

A maioria dos elementos são metais. Os metais alcalinos encontram-se do lado esquerdo da tabela, com a excepção do hidrogénio que não é um metal. Os metais de transição localizam-se na região central da tabela, a partir da quarta linha horizontal para baixo. Com poucas excepções, os metais encontram-se no estado sólido. O mercúrio, que é um metal, é líquido à temperatura ambiente (o ponto de fusão do mercúrio ocorre a $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$). O gálio funde à temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os não metais situam-se no lado superior direito da tabela. Cerca de metade destes elementos são

²¹A não sincronização dos dipolos tende a enfraquecer os seus efeitos atractivos, resultando apenas uma pequena força atractiva.

²²**Metal** *s. m.* nome genérico dos elementos, mais ou menos maleáveis, dúcteis e fusíveis, bons condutores do calor e da electricidade, e cujos átomos têm tendência para se transformar em catiões monoatómicos por perda de electrões; designação vulgar desses elementos e das suas ligas.

Figura 1.6: Tabela periódica russa baseada na original de Dmitri Mendeleev, de 1869.

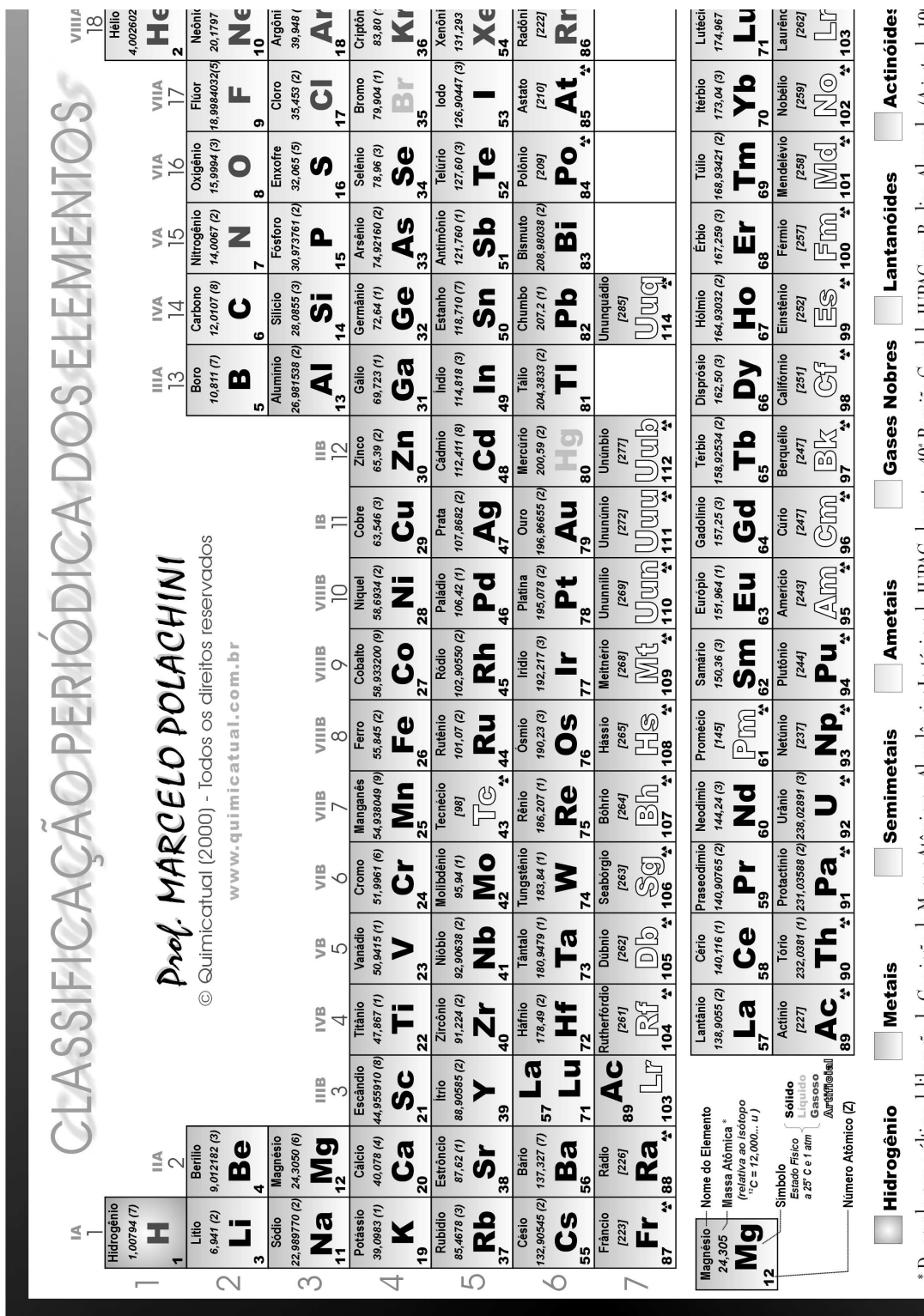
gases (o oxigénio, o azoto, o cloro e o flúor). O bromo é um líquido à temperatura ambiente e os restantes são sólidos. Os elementos semimetálicos, localizados entre os não metálicos e os metálicos, têm comportamentos de metal e não metal. Alguns, como o silício, são semicondutores.

Os gases nobres encontram-se na coluna mais à direita da tabela periódica, depois dos halogéneos.²³ Até ao início de 1890 nada fazia prever a existência deste grupo especial de elementos separado, na tabela periódica, dos restantes gases. No entanto, dez anos mais tarde, todos os elementos deste novo grupo haviam sido identificados e isolados: o hélio (do gr. *helios*, o Sol) foi observado pela primeira vez no Sol, durante um eclipse solar em 1868 (só foi reconhecido na Terra em 1895); o árgon (deriva da palavra grega para preguiçoso, devido à sua inércia química) em 1894; em 1898, foram descobertos o cripton, o néon e o xénon. O rádon, o gás nobre de maior massa, foi detectado pela como o gás produzido pela desintegração do rádio, um elemento radioactivo.²⁴

Os lantanídeos e os actinídeos (também denominados elementos de transição internos), cujos nomes derivam do primeiro elemento das respectivas séries [o lantânio (número atómico 57) e o actínio (número atómico 89)], estão separados do resto da tabela para lhe dar uma forma coerente. Um número considerável destes elementos não ocorrem naturalmente, são obtidos artificialmente. Os lantanídeos apresentam propriedades químicas extraordinariamente semelhantes entre si, tornando-se, por isso, extremamente difícil separá-los por via química. O facto de serem quase quimicamente indiferenciados levou a que se colocassem numa mesma casa, como se de um único elemento se tratasse. Factos semelhantes ocorrem com os actinídeos.

²³**Halogéneo** *adj.* diz-se de qualquer elemento do grupo 17 (VII-A) da tabela periódica (flúor, cloro, bromo, iodo e ástato); *s. m.* qualquer elemento da família do cloro (flúor, bromo, iodo e ástato) (do gr. *hál̄s*, *halós*, «sal» + *génos*, «formação»).

²⁴ Alguns granitos utilizados na construção de casa emitem pequenas quantidades de rádon.



1.3.1 Gases nobres

Os elementos do grupo 18 (VIII-A), denominados gases nobres (também designados inertes ou raros), têm as camadas electrónicas ocupadas completamente preenchidas. Em particular a última ocupada, correntemente designada *orbital de valência*, não têm estados desocupados. Por exemplo, a configuração electrónica do árgon (número atómico 18 electrões) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.²⁵

Os elementos nestas condições são particularmente estáveis e apresentam baixa reactividade química (são quimicamente inertes). A sua inactividade química é atribuída ao facto do hiato energético existente entre a energia das orbitais de valência e os níveis de energia imediatamente superiores ser relativamente grande. Este facto pode ser ilustrado comparando os valores do raio atómico de elementos de uma mesma linha (período) da Tabela Periódica. Com a excepção da linha Hidrogénio - Hélio, os elementos que em cada período apresentam os menores valores do raio atómico são os do grupo 18 (VIII-A). Assim, a configuração electrónica destes átomos é particularmente estável, sendo por isso difícil o estabelecimento de ligações químicas. Contudo, podem, em condições de temperatura muito baixa, ligar-se entre si e formar um líquido ou mesmo um sólido.

Os gases inertes formam sólidos a temperaturas inferiores a 200 K. A ligação química é efectuada, fundamentalmente, por meio de interacções de van der Waals. Pequenas deformações da função de onda electrónica com momento dipolar não nulo induzem dipolos eléctricos nos átomos vizinhos. Os dipolos eléctricos assim gerados atraem-se, embora, fracamente, aproximando os átomos até onde as interacções repulsivas cerne-cerne o permitirem, formando cristais compactos em que cada átomo tem doze átomos vizinhos. Por exemplo, enquanto que o hélio solidifica a 0,95 K, o radon necessita apenas de uma temperatura de 202 K para atingir o estado sólido, o que é compreensível, já que este último dispõe de uma nuvem electrónica significativamente maior, favorecendo o aparecimento de dipolos induzidos e *forças de dispersão de London*, mais intensas.

1.3.2 Metais alcalinos

A configuração electrónica, no estado fundamental, dos elementos nas outras colunas da tabela periódica consiste na configuração electrónica de um gás inerte (que, juntamente com o núcleo, constitui o *cerne atómico*), “adicionado” de um ou mais electrões em níveis de energia superiores. A configuração electrónica do cerne dos átomos de um período da Tabela Periódica consiste na configuração do gás inerte do período anterior.

Os metais alcalinos encontram-se nas colunas 1 (I-A) e 2 (II-A). Estes elementos têm um ou dois electrões na orbital *s* mais exterior, fracamente ligados ao resto do átomo. Os metais alcalinos solidificam a temperaturas que variam entre os 300 K e os 1 600 K. Ao solidificarem, a função de onda dos electrões de valência estende-se a todo o sólido e, portanto, estes podem mover-se livremente através do material. A mobilidade destes electrões de valência confere a estes sólidos excelentes propriedades de condução térmica e eléctrica. À excepção do hidrogénio, os elementos da coluna 1 (I-A) são designados por *metais alcalinos* e os da coluna 2 (II-A) são os *metais alcalinos terrosos*.

²⁵O árgon é usado como meio activo em alguns lasers de gás.

1.3.3 Halogéneos

Os elementos da coluna 17 (VII-A), flúor, cloro, bromo, iodo e astato, tem todos sete electrões na última camada. Tal como os metais alcalinos, são fortemente reactivos, mas que se distinguem deles de forma bem vincada. Os halogénios têm, na camada de valência, a orbital s mais exterior completamente preenchida e a orbital p mais exterior parcialmente preenchida. Ambas as orbitais não sofrem influência significativa do cerne iónico. Estes elementos tem propriedades físicas variadas. O flúor e cloro são gases à temperatura ambiente e solidificam a temperaturas inferiores a 100 K.

1.3.4 Colunas 13 (III-A), 14 (IV-A), 15 (V-A) e 16 (VI-A)

Estes elementos tem propriedades físicas variadas. O azoto e o oxigénio são gases à temperatura ambiente e solidificam a temperaturas inferiores a 100 K. Todos os outros elementos são sólidos.

O alumínio, o estanho e o chumbo são metais. O gálio é um metal macio, prateado e de cor branca, é semelhante ao alumínio e funde a cerca de 30 °C.²⁶ O estrôncio é, também, um metal prateado e macio, reage com a água e arde no ar.²⁷ O arsénio, antimónio e bismuto tem características de metais mas não são metais típicos.

O silício e germânio são semicondutores, ou seja, são isoladores a baixas temperaturas e condutores a altas temperaturas. Contudo, se se *dopar* estes materiais semicondutores com pequenas quantidade de determinadas impurezas a sua condutividade eléctrica aumenta. É possível, por *dopagem* selectiva de certas regiões de um material semiconductor implementar complexo circuitos eléctricos em pequenas áreas do semiconductor. É a optimização desta propriedade que tem permitido a redução gradual das dimensões de muitos dos equipamentos modernos.

Os átomos dos elementos destas colunas têm, na camada de valência, a orbital s completamente preenchida e a p parcialmente preenchida. Ambas as orbitais não sofrem influência significativa do cerne iónico. Tanto o oxigénio como o azoto formam moléculas via ligações covalentes. Ao solidificarem as ligações entre as respectivas moléculas são asseguradas por ligações de van der Waals. À excepção destes elementos e dos metais, os elementos destas colunas solidificam através de ligações covalentes. A estrutura cristalina resultante das ligações covalentes é, em geral, menos densa que a resultante de ligação de van der Waals.²⁸

A forma alotrópica do carbono em diamante é um exemplo de um sólido com ligações covalentes tetraédrica, Figura 1.4. A cristalização do carbono em forma de grafite consiste em planos de ligações covalentes que envolvem três átomos (formando um hexágono), sendo a ligação interplanar assegurada por meio de ligações de van der Waals, Figura 1.8.²⁹ Esta forma alotrópica do carbono é condutora de

²⁶A sua existência foi prevista por Mendeleev.

²⁷A sua chama vermelha é muito usada nos fogos-de-artifício.

²⁸Na ligação covalente entre dois átomos, os electrões de ligação partilham a região ao longo da linha que une os dois átomos, sendo partilhados pelos dois cernes iónicos. Estas ligações são bastante fortes e os electrões participantes ficam confinados à zona cerne-cerne, contribuindo para a baixa prestação em termos de condução eléctrica e térmica apresentadas por estas substâncias. Cada átomo pode estabelecer ligações covalentes com um máximo de quatro átomos vizinhos. Neste caso as ligações formam um tetraedro regular.

²⁹**Grafite** *s. f.* forma alotrópica do carbono, de grande condutibilidade eléctrica e térmica, que cristaliza no sistema hexagonal, tem cor plúmbea e é macia e untuosa ao tacto e que se utiliza no fabrico de lápis, aparelhos eléctricos, pilhas atómicas (moderador), como lubrificante, etc.; (Do fr. graphite, «id.»).

calor e de electricidade.

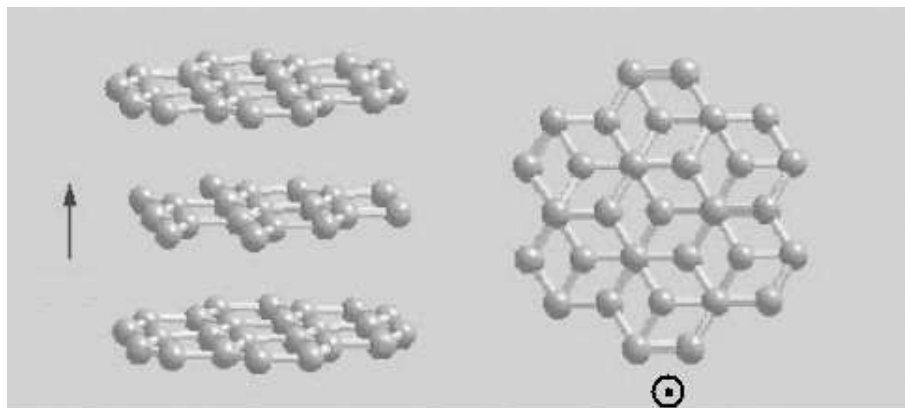


Figura 1.8: Diagramas da estrutura hexagonal da grafite: os átomos de carbono formam planos hexagonais de ligações covalentes entre três átomos vizinhos. As ligações entre planos são de van der Waals (mais fracas). A separação entre os átomos do hexágono é 142 pm e entre planos hexagonais é 350 pm.

Outra forma alotrópica do carbono é o buckminsterfullereno, Figuras 1.9.³⁰ Esta estrutura do carbono consiste em glóbulos de átomos de carbono com um bilionésimo do metro de secção. Apesar de ter sido recentemente descoberto, o futeboleno, como também é conhecido, é muito comum e pode encontrar-se nas partículas de fuligem. Na forma mais simples do carbono globular cada glóbulos contém 60 átomos.

1.3.5 Elementos de transição

A parte central da tabela periódica, que compreende as colunas 3 (III-B), 4 (IV-B), 5 (V-B), 6 (VI-B), 7 (VII-B) e 8 (VIII-B) contém os chamados elementos de transição. As orbitais de valência d e f destes átomos são preenchidas por ordem crescente de energia. Verifica-se que, não obstante as orbitais d terem energias comparáveis às orbitais s , o seu pico de densidade de probabilidade está bastante mais perto do cerne iónico que o pico de densidade de probabilidade das orbitais s .

Assim, à semelhança dos elementos da coluna 1 (I-A) e 2 (II-A), os electrões na orbital s tornam-se livres e conferem a estas substâncias elementares propriedades que as caracterizam como os metais. Adicionalmente, electrões na orbital d formam ligações com átomos vizinhos, extremamente fortes e de tipo covalente (e.g., de todos os metais de transição o volfrâmio (tungsténio, W) é o mais fortemente ligado). Os electrões nas orbitais f e d , apesar de não contribuírem para as propriedades metálicas destes elementos, dado estarem sobre forte influência do cerne, tomam um papel importante quando parcialmente preenchidas, sendo “responsáveis” pelas propriedades magnéticas de alguns destes elementos.

1.3.6 Metais nobres

Os metais nobres, nas colunas 11 (I-B) e 12 (II-B), são, em alguns aspectos, semelhantes aos metais alcalinos. Têm a orbital d completamente preenchida e a orbital s com um ou dois electrões. A prata, o ouro e o cobre são muito bons condutores de calor e de electricidade. *O ouro é o metal menos reactivo*

³⁰De Buckminster Fuller (1895-1983), arquitecto que desenvolveu a abóbada geodésica com a mesma forma.

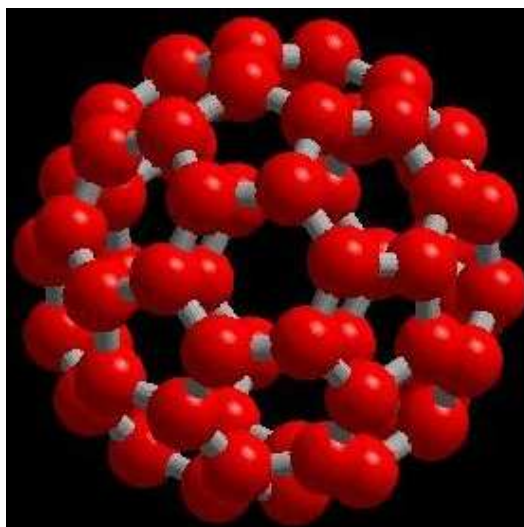


Figura 1.9: Buckminsterfullereno ou futeboleno. Notar que esta estrutura do glóbulo é idêntica às costuras de uma bola de futebol e corresponde a um arranjo bastante económico e estável de 60 átomos no interior de uma esfera.

que existe, não reage com a água, ácidos diluídos ou ar, e encontra-se na Natureza como elemento.³¹

1.4 Classificação dos sólidos

Nos cristais mais simples, tais como o cobre, a prata, o ferro, o alumínio (metais) e de sólidos covalentes como o diamante, a unidade estrutural é representada por um único átomo. Contudo, em muitos materiais cristalinos o padrão é composto por um conjunto de átomos ou mesmo por um conjunto de moléculas (até cerca de 100 em cristais inorgânicos e de 10 000 em certas proteínas).³² Há ainda sólidos que não são constituídos nem por moléculas nem por um só tipo de átomo, mas por arranjos mais ou menos contínuos de mais do que um elemento. É o caso dos cristais iónicos como o cloreto de sódio, NaCl.

Como anteriormente referido, quando as forças interatómica/moleculares prevalecem claramente sobre os movimentos dos átomos/moléculas, então a amostra de matéria apresenta-se no estado sólido. Num sólido cristalino, a ordem atómica é máxima e os movimentos atómicos/moleculares estão praticamente limitados às vibrações dos núcleos; as rotações e as translações atómicas/moleculares são agora quase insignificantes.

Os sólidos podem ser *cristalinos*, *poli-cristalinos* ou *amorfo*s, consoante o grau de ordenação dos seus constituintes é de longo ou de curto alcance, ou praticamente não existe. A classificação dos sólidos cristalinos depende da ligação predominante, podendo ser iónica, covalente, metálica ou molecular:

- **iónica**: apresentam estrutura tridimensional formada, alternadamente, por iões positivos e negativos e por isso a força de ligação é muito forte. Tanto os sólidos iónicos quanto os moleculares, por não possuírem electrões livres, são, em geral, bons isolantes;

³¹Um elemento diz-se reactivo se perde ou ganha electrões facilmente para estabelecer ligações. Todos os metais podem ser ordenados por ordem de reactividade com a água e com o ar, constituindo uma série de reactividade. Esta série indica também a facilidade com que um metal é extraído do seu minério.

³²Por exemplo, o composto intermetálico NaCd₂ apresenta uma *célula primitiva* com cerca de 1192 átomos.

- **covalente**: contém átomos ligados por electrões de valência compartilhados; alguns como o silício e o germânio são semicondutores;

- **metálica**: são um caso limite de ligação covalente, onde os electrões de valência são compartilhados por todos os átomos; esses electrões livres favorecem a condutividade;

- **molecular**: são muito estáveis. Nestes casos os electrões são emparelhados, não podendo formar ligações covalentes uns com os outros, de forma que a força de ligação é fraca ($\propto r^{-7}$: trata-se de uma força do tipo van der Waals-London, que é sempre atractiva, mesmo que a carga total seja zero). A ausência de electrões livres produz fraca condutividade;

1.4.1 Sólidos poli-cristalinos e amorfos

Num sólido *cristalino* as posições de equilíbrio dos átomos dispõem-se periodicamente ao longo de todo o volume do sólido, repetindo um padrão elementar. Em resumo, num cristal as ordenações de curto e de longo alcance coexistem ao mesmo tempo, i.e., a ordem é mantida ao longo de todo o cristal. É comum também designar-se um sólido cristalino por *monocristal*, em oposição aos sólidos poli-cristalinos. Os sólidos *poli-cristalinos* são constituídos por um grande número de pequenos cristais, com orientações e dimensões arbitrárias. Nos materiais “*amorfo*” não se manifesta qualquer regularidade nas posições de equilíbrio dos átomos, i.e., a ordenação atómica/molecular é diminuta tal como nos líquidos, embora os movimentos atómicos/moleculares continuem muito limitados.³³ Contudo, nos últimos anos, os sólidos amorfos, os poli-cristalinos e os *polímeros* têm-se tornado cada vez mais importantes do ponto de vista tecnológico, em geral, devido, por exemplo, à descoberta de propriedades eléctricas de tipo semicondutor. O exemplo mais comum de um sólido amorfo é o vidro comum. Quimicamente o vidro é um óxido de silício, que não possui estrutura cristalina: as “moléculas” de silício e de oxigénio estão, “aparentemente”, distribuídas ao acaso.

Convém referir que qualquer que seja a sua composição química é, em geral, possível preparar uma amostra de uma substância sólida correspondente a qualquer das três categorias. Por exemplo, o estado sólido da água pode ser representada por cristais de neve (cristalina), gelo do tipo usado para refrescar as bebidas (amorfa) ou neve comprimida (poli-cristalina).

Os materiais amorfos são muitas vezes designados por vidros e são caracterizados não terem uma temperatura de fusão bem definida. Quando um vidro é aquecido, amolece gradualmente até se tornar um líquido, sem uma transição brusca da fase sólida para a fase líquida, como ocorre com os cristais. Por exemplo, o vidro doméstico pode ser visto como um líquido com elevada viscosidade, que, para efeitos práticos, se comporta como se os seus átomos estivessem congelados desordenadamente. Do ponto de vista da condutividade eléctrica, os materiais amorfos, podem ser metálicos, isolantes ou semicondutores. Actualmente, e a título de exemplo, refere-se que o silício cristalino está sendo substituído pelo silício amorfo em vários dispositivos electrónicos e optoelectrónicos, como no caso de células solares.

Num cristal as ordenações de curto e de longo alcance coexistem ao mesmo tempo, i.e., a ordem é mantida ao longo de todo o cristal. Há ainda o facto de num líquido os átomos possuírem energia cinética

³³A disposição regular dos átomos nos sólidos cristalinos simplifica muito a sua análise e por isso a Física do Estado Sólido avançou muito mais no estudo destes sólidos que no dos materiais amorfos ou poli-cristalinos.

significativamente superior à dos átomos num sólido, o que faz com que as distâncias interatômicas no líquidos variem significativamente quando comparadas com as que ocorrem nos sólidos. Isto é, nos líquidos, e ao contrário do que ocorre nos sólidos, os átomos deixam de estar localizados em posições regulares (quase fixas). Contudo, as forças interatômicas continuam suficientemente intensas para manter uma certa ordem no líquido. Há, portanto, uma semelhança entre um sólido amorfo e um líquido, embora as entidades que formam o sólido não se desloquem relativamente umas às outras. Devido às semelhanças, os sólidos amorfos são, muitas vezes, designados *líquidos superarrefecidos*.

Como foi referido, um monocristal, ou simplesmente cristal, é uma substância que apresenta ordem cristalina ao longo de toda a sua extensão utilizável, tendo dimensões típicas de alguns milímetros ou centímetros. Existem inúmeros métodos para fabricar monocristais, sendo cada um adequado a certa classe materiais. Em geral, o cristal é produzido a partir de uma solução contendo compostos que têm os elementos que formam a rede cristalina. Em alguns casos simples, pode-se utilizar a solução líquida da substância num certo solvente. Este é o caso do NaCl que pode ser diluído em água. Uma pequena amostra do cristal desejado, a *semente*, é então colocada na solução. O ponto essencial para *crescer o cristal* a partir da semente é possibilitar que os átomos da solução se agreguem lentamente a ela, o que ocorre em posições que minimizam a energia total de ligação, fazendo a rede cristalina crescer gradualmente. É muito derreter os compostos básicos a altas temperaturas, produzindo uma solução fundida. O aquecimento é feito num recipiente, chamado *cadinho*, usando um forno resistivo ou de rádio frequência. Os dois métodos mais conhecidos para crescer cristais a partir da solução fundida são o de Bridgman e o de Czochralsky.

É possível crescer monocristais de certos materiais a temperaturas bem abaixo dos seus pontos de fusão devido às propriedades típicas de misturas de duas substâncias. Um método muito utilizado é o de epitaxia de fase líquida (“*Liquid Phase Epitaxy*”, LPE), usado, por exemplo, para crescer camadas de GaAs sobre sementes do mesmo material. Isto é possível porque o ponto de fusão do GaAs é 1238 °C, enquanto que a mistura de GaAs com o metal Ga tem um ponto de fusão significativamente inferior. Se a semente de GaAs for mergulhada numa solução de Ga+GaAs, derretida a uma temperatura inferior 1238 °C, a semente mantém-se sólida enquanto novas camadas cristalinas vão sendo formadas sobre ela com os átomos de Ga e As da solução.

1.4.2 Sólidos iónicos

Estes sólidos são constituídos por um arranjo contínuo tridimensional de iões positivos e negativos, como é revelado, designadamente, por difracção de raios X (a estudar mais tarde). A natureza de tal arranjo, que depende particularmente dos tamanhos efectivos dos iões, determina a forma cristalina do sal.

Na estrutura do sal mais corrente, o cloreto de sódio, cada ião está imediatamente rodeado de 6 iões de carga contrária. Diz-se que se trata de um exemplo de coordenação 6:6. A Figura 1.10 mostra a disposição espacial dos iões Na^+ e Cl^- em termos de um suposto cubo cujos vértices e centros das facetas são ocupados pelos núcleos de Cl^- e os meios das arestas e o centro do cubo pelos núcleos de Na^+ .

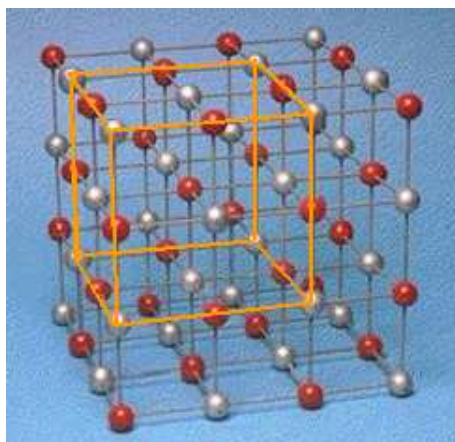


Figura 1.10: Disposição dos iões num cristal de NaCl.

Esta estrutura é comum a muitos outros sais de fórmula genérica MX, nomeadamente os haletos (fluoretos, cloretos, brometos e iodetos) dos metais alcalinos Li, Na, K, Rb, cloreto de prata, óxidos e sulfuretos de metais alcalino-terrosos, como CaO, BaS, etc.. As distâncias interiônicas (isto é, as distâncias entre os núcleos de iões de carga contrária vizinhos) variam, evidentemente, de sal para sal consoante o tamanho dos iões.³⁴ Num cristal NaCl aquela distância é 280 pm, correspondendo a raios iónicos médios 95 pm para Na^+ e 185 pm para Cl^- .

Os sais MX em que os tamanhos do ião positivo e do ião negativo são apreciavelmente diferentes, sendo o ião metálico M^+ menor que o ião negativo X^- , apresentam coordenação 6:6. Contudo, se o raio do ião positivo for mais próximo do do ião negativo, é possível aumentar o número de iões X^- à volta de M^+ e, em regra, ocorre a coordenação 8:8. É o caso do cloreto de célio, em que o ião Cs^+ (raio 169 pm) é apreciavelmente maior do que Na^+ (raio 95 pm). Se, pelo contrário, o ião M^+ for particularmente pequeno em relação a X^- , então apenas será possível agrupar 4 iões negativos à volta do ião metálico. O sulfureto de zinco é um exemplo, quer na forma cúbica - blenda - quer na forma hexagonal - wurtzite. Compostos de fórmula genérica MX_2 , como CaCl_2 , Na_2O , etc., apresentam uma coordenação 8:4 (ou 4:8) ditada pela fórmula e pela relação dos raios iónicos.

A estabilidade de um cristal iónico deriva essencialmente do balanço entre as atrações de iões de carga contrária e as repulsões de iões de carga idêntica. Não havendo moléculas, mas uma associação contínua de iões, a estabilidade de um sal não se define em termos de energias de ligação (intra e intermoleculares) como nas substâncias covalentes. Fala-se de energia de rede. Esta define-se como a energia, U , libertada na reacção de formação de 1 mole do sal (sólido) a partir dos iões respectivos, considerados no estado gasoso: $\text{M}_{(g)}^+ + \text{X}_{(g)}^- \rightarrow \text{MX}_{(s)} + U$, ou, alternativamente, como a energia mínima necessária para separar os iões de 1 mol do sal $U + \text{MX}_{(s)} \rightarrow \text{M}_{(g)}^+ + \text{X}_{(g)}^-$.

³⁴Os raios iónicos (médios) são definidos a partir das distâncias em sais afins, supondo os iões vizinhos como esferas tangentes.

1.4.3 Sólidos covalentes

A designação de sólidos covalentes aplica-se a elementos ou compostos sólidos constituídos por átomos ligados covalentemente de forma contínua. O diamante é um exemplo. É constituído por átomos de carbono, estando cada um ligado a quatro em arranjo tetraédrico, como ilustra a Figura 1.4. As ligações C-C são semelhantes às verificadas no etano e outros hidrocarbonetos saturados. O comprimento e a energia da ligação são, respectivamente, 154 pm e 346 kJmol^{-1} , tal como no C_2H_6 . Uma outra forma alotrópica de carbono é a grafite. Agora, cada átomo de C liga-se covalentemente a outros três em arranjos planares e hexagonais, formando-se camadas paralelas ligadas por forças de van der Waals-London (Figura 1.8). As ligações em cada anel são semelhantes às verificadas no benzeno, com carácter intermédio de ligação simples C-C e dupla C=C.

As diferenças, espectaculares, entre as propriedades do diamante e da grafite, formas alotrópicas do mesmo elemento, explicam-se facilmente em termos das diferenças estruturais. Em vista das fracas ligações de van der Waals entre as camadas de átomos na grafite, estas podem deslizar facilmente umas sobre as outras, justificando o uso da grafite como lubrificante seco. Igualmente por isso, a grafite é mole (dai o seu uso em lápis), clivando facilmente em planos paralelos. Em contrapartida, todas as ligações no diamante são fortes pelo que o diamante é extremamente duro. Ao passo que todos os electrões no diamante estão fortemente atraídos aos núcleos, na grafite há alguns electrões em orbitais de maior energia (orbitais π) e que, portanto, se encontram mais debilmente atraídos. Tal justifica a condutibilidade eléctrica da grafite: os electrões movem-se com facilidade sob acção de uma diferença de potencial eléctrico. Pela mesma razão, a excitação electrónica na grafite é possível com radiação luminosa visível, mas já a foto-excitação dos electrões no diamante exige radiação de maior energia; por isso, o diamante é incolor (salvo quando impuro) e a grafite é negra, como resultado da absorção das radiações visíveis.

1.4.4 Metais e semicondutores

A estabilidade de um sólido metálico deve-se à compartilhação de electrões de valência entre os seus átomos. Mas a compartilhação só significa estabilidade se os electrões compartilhados tiverem actuação ligante; se forem antiligantes, o efeito é obviamente contrário. É o facto de o número de electrões de valência ser pequeno em comparação com o número de orbitais de valência que, segundo a teoria das orbitais moleculares, se obtém um efeito ligante.

Teoria das bandas

Considere-se, por exemplo, um agregado de 12 átomos de Al, cada um contribuindo com 3 electrões de valência ($3s^2, 3p^1$) e 4 orbitais atómicas de valência ($3s, 3p$). O número total de orbitais moleculares (O.M.) de valência que é possível definir é igual ao número de orbitais atómicas de que se parte. No caso em análise, será $4 \times 12 = 48$, sendo 24 ligantes e 24 antiligantes (ignoram-se, sem prejuízo, eventuais orbitais moleculares não-ligantes). Por outro lado, o número total de electrões de valência a considerar, distribuídos pelas O.M. de menor energia deste conjunto de 48 O.M., é apenas $3 \times 12 = 36$. Isto sugere que

as O.M. antiligantes estarão vazias.

As O.M. assim definidas estendem-se a todo o agregado cristalino, não sendo, em regra, possível transformá-las num conjunto equivalente de O.M. localizadas entre cada par de átomos. Esta verificação, aliada ao elevado número de O.M. e às ligações interatómicas relativamente fracas, deixam compreender que as diferenças de energia entre O.M. sucessivas sejam muito pequenas mesmo entre O.M. ligantes e O.M. antiligantes. Designa-se o conjunto de todas as O.M. de valência por uma **banda**. No caso do alumínio, referido acima, ter-se-á uma banda $3(s, p)$ parcialmente ocupada, Figura 1.11.

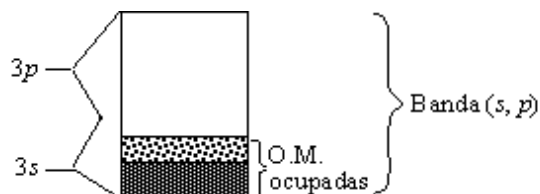


Figura 1.11: Representação esquemática da banda $3(s, p)$ no alumínio.

No caso do ferro, por exemplo, será uma banda $3d, 4(s, p)$. Alternadamente, pode-se dividir uma banda (s, p) , por exemplo, em banda s e banda p correspondentes a O.M. construídas, respectivamente, apenas a partir de orbitais atômicas (O.A.) s e de O.A. p , desde que, sem perda de rigor, se considere a interação entre as duas bandas.

A possibilidade de excitação de electrões da banda de valência com pequenas quantidades de energia, relaciona-se com propriedades como a boa condutibilidade eléctrica dos metais e a sua cor. Por exemplo, a cor vermelho-laranja do cobre é atribuída à absorção de radiações verdes e azuis por electrões ao passarem da banda d totalmente ocupada (recorde-se que a configuração electrónica de valência para Cu é $3d^{10}, 4s^1$) para os primeiros níveis vazios na banda $4(s, p)$.

A condutibilidade eléctrica exibida pelos metais corresponde, na teoria das bandas, a uma perturbação da função de onda produzida por uma diferença de potencial eléctrico e que se pode relacionar com as energias de excitação entre níveis ocupados da banda de valência e níveis vazios. Se estas energias forem pequenas, a condutibilidade é elevada.

O conceito de banda acima utilizado é evidentemente aplicável a qualquer sólido, como, por exemplo, o diamante, cuja estrutura atrás considerada em termos de um conjunto equivalente de O.M. quase-localizadas. Neste caso, porém, sendo mais fortes as ligações interatómicas, verifica-se uma apreciável separação (cerca de 500 kJmol^{-1}) entre a sub-banda ligante, totalmente ocupada, e a sub-banda antiligante, Figura 1.12.

A elevada energia de excitação para os electrões de valência está em conformidade com as características de isolador eléctrico evidenciadas pelo diamante.

Metais

Os átomos dos metais apresentam duas características fundamentais: a) energias de ionização relativamente baixas; b) um número de electrões de valência pequeno em face do número de orbitais de valência. A primeira característica significa que é relativamente débil a atracção dos electrões de valência ao núcleo.

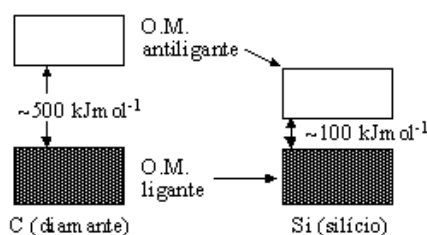


Figura 1.12: Orbitais moleculares ligantes e antiligantes no carbono e no silício, com a indicação das respectivas energias de separação.

Não surpreende, pois, que as poucas moléculas M_2 , conhecidas como Na_2 , Zn_2 , etc. (no estado gasoso), apresentem energias de ligação muito pequenas: 70 kJmol^{-1} para Na_2 ; 25 kJmol^{-1} para Zn_2 , etc..

A associação contínua de átomos numa amostra sólida de um metal permite, todavia, que os electrões de valência possam ser compartilhados entre os vários átomos e ficar atraídos simultaneamente a vários núcleos, com ganho em estabilidade. É esta compartilhação de electrões fracamente ligados a cada núcleo que justifica imaginar-se a estrutura de um metal como um fluido de electrões em que se dispõem os cernes atômicos (iões positivos). Se se considerar o caso dos metais alcalinos (Li, Na, K, etc.) há determinadas configurações energeticamente favoráveis correspondentes ao agrupamento de vários átomos, por exemplo de sódio, constituindo uma distribuição ordenada de átomos, que corresponde ao sódio na forma sólida. Neste caso, a função de onda do estado do electrão da última camada, na vizinhança de uma distribuição de muitos átomos, assume características de *deslocalização* espacial, estendendo-se a probabilidade de encontrar qualquer electrão $3s$, ao conjunto de todos os átomos que formam o agrupamento. Os átomos de sódio ficam ionizados, havendo uma distribuição periódica de iões positivos, rodeados de um “mar de electrões”, Figura 1.13. A distribuição de carga resultando é, obviamente, electricamente neutra. A chamada **ligação metálica** é, assim, um tipo de ligação covalente, mas em que, contrariamente ao que se verifica com moléculas, as ligações não têm agora carácter direccionado bem definido, e é mais fraca do que uma ligação covalente comum.

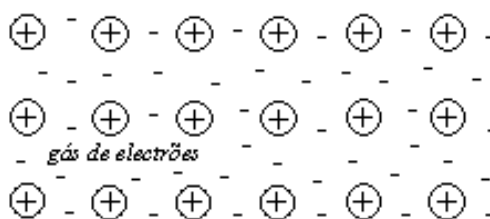


Figura 1.13: Sólido metálico.

A descrição da estrutura de um metal em termos de um fluido de electrões em que se dispõem iões positivos, embora grosseira, permite compreender facilmente várias propriedades dos metais. Assim, são, em geral, fáceis de conseguir, sem ruptura, alterações na forma de um metal: são conhecidas as características de maleabilidade e ductilidade exibidas pelos metais. Também, e na medida em que os electrões de valência estão fracamente atraídos aos núcleos, é fácil estabelecer um “deslocamento”

orientado desses electrões ao longo de um metal, por defeito de uma diferença de potencial eléctrico. Daí a elevada condutibilidade eléctrica dos metais. De forma semelhante, a transferência de energia térmica para um dos extremos de um pedaço de metal aumenta a agitação dos electrões nessa região. Este aumento de energia cinética é então transmitido ao resto do metal, quase exclusivamente, através dos electrões de valência. Daí a também elevada condutibilidade térmica dos metais.

Esta visão da estrutura geral dos metais permite interpretar também a facilidade de formação de ligas resultantes da substituição de alguns átomos de um cristal metálico por átomos de outro metal.

A associação de átomos metálicos pode ocorrer ou não com compensação total dos spins dos electrões. Assim, por exemplo, há compensação no zinco, cobre, prata e ouro, que, por isso, são metais ditos **diamagnéticos**. Já no alumínio, crómio, platina e outros, não há compensação de spins: são metais **paramagnéticos**. Num campo magnético, os dipolos correspondentes a estes spins são parcialmente alinhados na direcção do campo. Se esta orientação - magnetização - permanecer por largo tempo, depois de retirado o campo magnético, o metal designa-se por **ferromagnético**. O ferro, o cobalto e o níquel são metais ferromagnéticos.

Assim, pequenas alterações na distribuição electrónica dos electrões exteriores dos átomos são suficientes para criar entidades constituídas por alguns átomos (as moléculas) ou estruturas ordenadas de átomos ou iões, formando os sólidos.

Semicondutores

Elementos como o silício e o germânio, do grupo 14 (IV-A), têm características eléctricas em parte intermédias entre os isoladores e os condutores metálicos. Tais elementos designam-se por elementos *semi-metálicos* ou *semicondutores*. Ambos têm estrutura idêntica à do diamante, um não-condutor eléctrico, mas as ligações são bastante mais fracas, isto é, a atracção dos electrões é, por isso, superior à do diamante mas inferior à dos metais. No silício a separação entre as sub-bandas ligante e antiligante é de apenas cerca de 100 kJmol^{-1} ; no germânio, outro elemento do grupo 14 (IV-A) com a estrutura do diamante, tal separação é ainda menor, cerca de 60 kJmol^{-1} . Estas separações são suficientemente pequenas para que seja possível uma parcial excitação de electrões à sub-banda antiligante, à custa de um aumento de temperatura ou por radiações luminosas. O resultado é que se passará a ter alguns electrões nas mesmas circunstâncias dos electrões nos metais, isto é, electrões cuja excitação por um campo eléctrico exige pouca energia: em consequência, a condutibilidade eléctrica aumenta, quer através de termocondutibilidade e ou de fotocondutibilidade. A sub-banda antiligante é designada correntemente por **banda de condução**. O efeito da temperatura na condutibilidade dos metais é precisamente o oposto: a maior agitação vibracional dos cernes atómicos dificulta a movimentação dos electrões de valência.

A incorporação de pequenas quantidades de outros elementos nos semicondutores pode igualmente alterar a sua condutibilidade eléctrica. É o que sucede com o silício ($Z=14$) “dopado” com uma pequena quantidade de fósforo ($Z=15$), de modo que alguns átomos de Si sejam substituídos por átomos de P: Como o P tem mais um electrão que o Si, a sub-banda antiligante (banda de condução), vazia no silício

puro, passa a ter os electrões “em excesso”, um por cada átomo de P, Figuras 1.14. Em conformidade, a condutibilidade aumenta e de forma, aproximadamente, proporcional ao grau de “dopagem”. Um semiconductor dopado com átomos de maior número de electrões, como no caso exposto, designa-se por semiconductor do tipo *n* (*n* de “negativo”), já que o aumento da condutibilidade resulta de um excesso de cargas negativas.

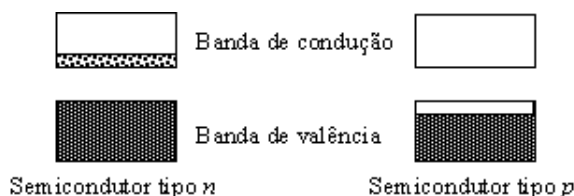


Figura 1.14: Semicondutores tipo *n* e tipo *p*.

A dopagem pode, porém, implicar átomos de menor, em vez de maior, número atómico que o do semiconductor. Por exemplo, o germânio ($Z=32$) dopado com gálio ($Z=31$). A sub-banda ligante, totalmente ocupada no germânio puro, passará a exibir “lacunas” (ausência de electrões). O resultado é, de novo, um aumento da condutibilidade eléctrica, aproximadamente proporcional ao número de lacunas. O semiconductor designa-se por tipo *p* (*p* de “positivo”) em oposição ao de tipo *n*. Da associação, no sentido metalúrgico, de semicondutores de tipo *n* com tipo *p* resultam os díodos rectificadores de corrente (díodos de junção *p-n*). Estas junções *p-n* estão na base de muitos dispositivos electrónicos e optoelectrónicos modernos.

Contrariamente ao que se verifica com os metais, um aumento de temperatura de um semiconductor traduz-se numa maior condutibilidade eléctrica (termocondutibilidade). Também a luz pode aumentar a condutibilidade eléctrica de um elemento semiconductor (fotocondutibilidade). Graças às suas propriedades eléctricas específicas, os semicondutores encontram ampla aplicação em electrónica; eles estão, na verdade, na origem de uma das revoluções tecnológicas do nosso tempo.

1.4.5 Materiais cerâmicos e vidros

A palavra cerâmica é originária do vocábulo grego “keramos” (nome do barro utilizado para fazer jarros). Actualmente, designa uma variedade de compostos inorgânicos não metálicos, geralmente, duros, quebradiços e com elevado ponto de fusão. As cerâmicas são substâncias resultantes das combinações de metais com o oxigénio, o azoto, o carbono, o fósforo e o enxofre. Em geral, são materiais altamente resistentes à temperatura (refractários), são isolantes, podem ser transparentes, são frágeis e menos densos que os metais.

As cerâmicas podem ocorrer na forma amorfa ou poli-cristalina. Para entender a diferença entre os dois tipos pode-se considerar os exemplos da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3). A ligação atómica nestes materiais tem um carácter misto de iónica e covalente e, dependendo da forma de preparo, pode resultar em sólidos amorfos ou cristalinos. Se o arrefecimento da solução fundida for lento o material tende a formar um sólido cristalino. No caso da sílica a estrutura pode ser cúbica ou hexagonal de átomos de O, ficando os iões de Si entre eles com ligações tetraédricas. Quando a cristalização é feita a partir de uma

semente cristalina, forma-se um monocristal de SiO_2 , chamado *quartzo*,³⁵ parte esquerda do diagrama esquemático da Figura 1.15. Por outro lado, se o arrefecimento for rápido, os átomos não têm tempo para encontrar as posições de menor energia e não é formada uma rede cristalina. Neste caso não há ordem de longo alcance e o material é amorfo, como representado na parte direita do diagrama esquemático da Figura 1.15. A sílica é muitas vezes referida como quartzo fundido. O caso do (Al_2O_3) é semelhante ao da sílica, podendo ser encontrada na forma amorfa, chamada *alumina*, ou na forma de um cristal, chamado *safira*.

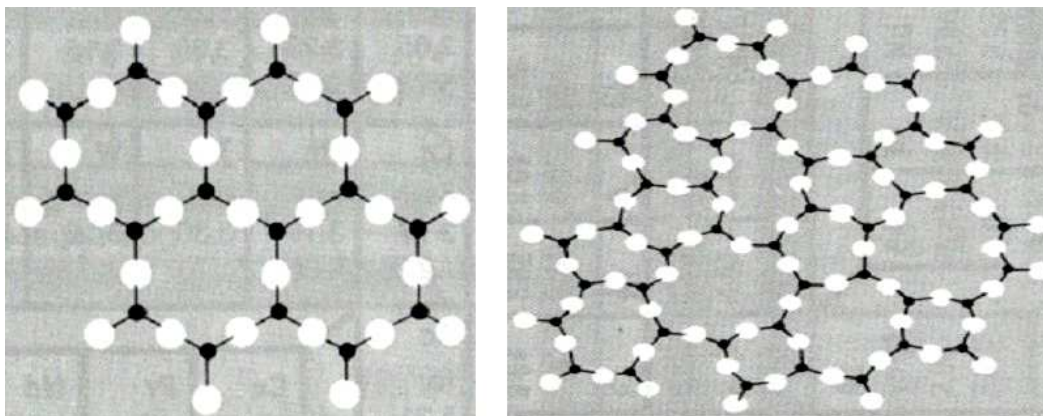


Figura 1.15: Vista a duas dimensões das ligações atômicas num monocristal de SiO_2 (quartzo) e em SiO_2 amorfa (a sílica).

As cerâmicas podem ser preparadas por sinterização. Neste processo os constituintes do material na forma de pó são misturados e compactados com o formato final desejado. O material é então aquecido até próximo do ponto de fusão e depois arrefecido, resultando numa cerâmica formada por grãos policristalinos com uma forte aderência entre si. Este é o processo usado para fabricar objectos de cerâmica de uso diário, como jarros, objectos de adorno, etc. Quando a matéria prima é de alta qualidade e o processamento é feito em condições muito controladas, obtêm-se as chamadas cerâmicas avançadas, que encontram aplicações em vários ramos da tecnologia.

Os vidros são substâncias de grande importância tecnológica, por exemplo, em óptica e em optoelectrónica. Em geral, os vidros não são materiais cristalinos. A grande maioria dos vidros comuns são obtidos a partir da sílica, SiO_2 , um dos compostos em que intervém o silício e o oxigénio (que constituem quase 90% da crosta terrestre), com outros compostos químicos. A sílica é um sólido covalente e trata-se de um isolador. É transparente na região do espectro visível, mas absorve radiação ultravioleta, devido às transições electrónicas da molécula SiO_2 , e no infravermelho devido aos estados vibracionais. A região de transparência da sílica vai desde os 200 nm até aos 2000 nm. A sílica ocorre em três formas cristalinas, das quais a mais corrente é o quartzo. Num cristal de quartzo, cada átomo de Si está ligado covalentemente a quatro átomos de O, num arranjo tetraédrico, encontrando-se cada átomo de O ligado a dois átomos de Si. A fórmula empírica é SiO_2 . Como no diamante, as ligações são fortes e o material

³⁵s.m. (min.) mineral, um dos polimorfos da sílica, com muitas variedades (ágata, ametista, calcedónia, cristal-de-rocha, fumado, citrino, sílex, etc.), que cristaliza no sistema trigonal, é o 7.º termo da escala de dureza de F. Mohs (mineralogista alemão, 1773-1839), o mais comum de todos os minerais, usado em vidros e cerâmica, em óptica, em electrónica, como abrasivo e como gema.

apresenta elevada dureza e ponto de fusão acima dos 1600 °C.

Sílica fundida extremamente pura é, por exemplo, usada extensivamente na indústria das fibras ópticas, sendo o principal material de que estas são feitas. As suas qualidades ópticas foram refinadas de tal modo que as perdas por absorção e espalhamento são tão baixas que a luz pode viajar muitos quilómetros através de uma fibra sem ser completamente atenuada. Contudo, o índice de refração varia com o comprimento de onda da radiação, fenómeno designado por dispersão, o que implica que nas comunicações ópticas se tenha que usar fontes ópticas quase mono-cromáticas (lasers) para atenuar a dispersão cromática.

A adição de elementos químicos à sílica, durante o processo de fusão, produz um variado número de vidros. A presença destes elementos aditivos pode, por exemplo, alterar o índice de refração e o coeficiente de absorção de radiação do material. O princípio de dopagem de vidros é empregue extensivamente em cristais usados em lasers de estado sólido e de fibra óptica. O exemplo típico é o cristal de rubi. O rubi consiste no cristal de safira (Al_2O_3) dopado com iões Cr^{3+} . No cristal natural de safira os iões Cr^{3+} estão presentes como impurezas. Em cristais de safira sintéticos, os iões Cr^{3+} são introduzidos deliberadamente em quantidades controladas durante o processo de crescimento do cristal.

1.4.6 Cristais líquidos

A estrutura dos líquidos é semelhante à estrutura dos materiais amorfos. Nestes sistemas não há estrutura cristalina e as moléculas/átomos parecem distribuídas ao acaso, deslocando-se constantemente de uma região para outra, sem destruir a distribuição aleatória. Contudo, mesmo num líquido há, com efeito, um certo grau de ordenamento ou organização estrutural. Considere-se, por exemplo, o caso do mercúrio (que é um metal no estado líquido à temperatura ambiente). No estado sólido, o mercúrio cristaliza numa estrutura regular hexagonal compacta. Na transição de fase do estado sólido para o estado líquido, os átomos de mercúrio abandonam as suas posições regulares e a estrutura cristalina é destruída. No entanto, a distribuição dos átomos em torno de um dado átomo e as respectivas distâncias relativas permanecem, em média, essencialmente as mesmas que no sólido. Esta característica é confirmada pela difracção de raios X. Contudo, esta “ordem” é de curto alcance, não se verificando a mesma distribuição para um átomo relativamente afastado do primeiro.

No entanto, há certos líquidos, formados por moléculas mais ou menos longas que, ao serem arrefecidos, antes de passar ao estado sólido, apresentam uma fase intermédia: a *mesofase*. Nesta fase estas substâncias apresentem, simultaneamente, a viscosidade característica dos líquidos (possibilidade de deslocamento relativo entre camadas vizinhas) e algumas propriedades, nomeadamente ópticas e eléctricas, com anisotropia característica das estruturas cristalinas, em que, e em geral, há umas direcções privilegiadas em relação a outras. Na mesofase diz-se que há uma estrutura de “cristais líquidos”. As moléculas das substâncias que formam cristais líquidos são longas e cilíndricas, com um comprimento típico de 1,5 nm a 4 nm. Os cristais líquidos que se obtêm aquecendo alguns sólidos chamam-se *termotrópicos*; os que se obtêm por dissolução de certos cristais em determinadas soluções são designados *liotrópicos*.³⁶ Os termotrópicos são formados por moléculas longas, em geral, de compostos orgânicos.

³⁶Os cristais líquidos liotrópicos são comuns nas membranas biológicas, as quais também aparentam ter uma estrutura

Estes são de grande importância na electrónica. Em geral, estas substâncias são compostos orgânicos, muitos contendo anéis aromáticos na sua estrutura.

Em resumo, os cristais líquidos são materiais que têm uma estrutura molecular com características intermediárias entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos cristais e de desordem típica dos líquidos e gases. Os cristais líquidos também apresentam propriedades que não são características nem dos líquidos nem nos sólidos. Por exemplo, em certos cristais líquidos pode ocorrer a reorientação das moléculas constituintes por aplicação de campos eléctricos, Figura 1.16, o que faz rodar o plano de polarização da luz; há cristais em que há mudança de cor com a temperatura.

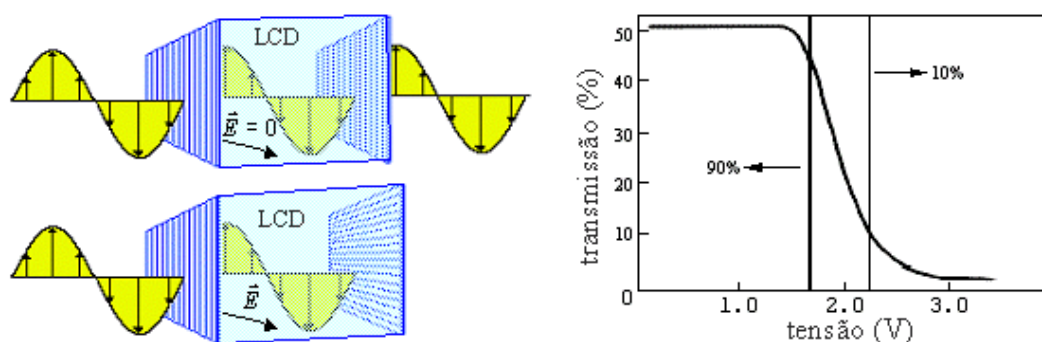


Figura 1.16: A transmissão de luz através de um cristal líquido em função da tensão aplicada.

Na mesofase, as moléculas longas tendem a alinhar-se paralelamente segundo certas direcções preferidas. Podem ocorrer três situações:

- fase *nemática*:³⁷ neste caso as moléculas são paralelas umas às outras, distribuindo-se espacialmente ao acaso como num líquido comum; apenas existe ordem orientacional, mas as moléculas podem facilmente mover-se de região para região, o que implica uma baixa viscosidade.

- fase *colestérica*: é a fase em que as moléculas estão alinhadas paralelamente em cada plano, mas em que a orientação muda de plano para plano; forma-se uma estrutura helicoidal, com períodos de reflexão de cerca de 200 nm, que podem ser alterados por aplicação de campos apropriados. Esta fase apresenta *actividade óptica*, fazendo rodar o plano de polarização da luz que se propaga no material segundo a direcção paralela ao eixo de hélice. Em alguns destes cristais a actividade óptica é muito superior à dos líquidos comuns ou dos sólidos típicos. Nesta fase a viscosidade é um pouco mais elevada.

- fase *esmética*: nesta fase há alinhamento paralelo das moléculas, sendo estas distribuídas em camadas. O alinhamento é perpendicular ao plano das camadas. Há uma pequena interacção entre camadas, de modo que é fácil o seu deslizamento relativo, além de poderem rodar umas em torno das outras. Há assim uma anisotropia na viscosidade. Esta é a fase de cristal líquido mais próxima do estado sólido, tendo a estrutura de um sólido a duas dimensões.

Alguns cristais líquidos exibem mais que uma destas fases, dependendo da temperatura. As forças de ligação responsáveis por estes alinhamentos são do tipo de van der Waals, mas acrescidas de um certo

de *líquidos cristalinos*.

³⁷ diz-se do estado intermediário entre o estado cristalino e o estado líquido, caracterizado por serem paralelas as dimensões longitudinais das moléculas, sem a existência de qualquer outra regularidade.

potencial anisotrópico devido à forma alongada das moléculas. As temperaturas de fusão são da ordem de 100 °C.

Os cristais líquidos têm grande aplicação em optoelectrónica, principalmente, na implementação de ecrãs ou mostradores LCDs (do inglês, “Liquid Crystal Display”). Estas aplicações baseiam-se no facto de que a orientação das moléculas poder ser controlada pela aplicação de um campo eléctrico, possibilitando variar a quantidade de luz transmitida ou reflectida pelo material, Figura 1.16. Estes dispositivos operam a baixas tensões e com pequeno consumo de energia, dando aos ecrãs de LCD grande vantagem em relação a outros tipos.

1.4.7 Polímeros

Alguns compostos orgânicos formam cristais na fase condensada, mas outros são amorfos. As moléculas destes cristais orgânicos são mantidas juntas pelas interacções de van der Waals. A estrutura molecular, por sua vez, é mantida através de ligações covalentes entre os seus constituintes. Os compostos orgânicos são muitas vezes classificados como sistemas *saturados* ou *moléculas conjugadas*. Nos compostos saturados, os electrões de valência participam em fortes ligações localizadas entre átomos vizinhos. Isto significa que todos os electrões são mantidos fortemente nas suas ligações, e podem responder apenas a radiação de elevada frequência (ultravioleta). São exemplos típicos o poly-metil-metacriolato (comumente conhecido como “perspex” ou “plexiglass”) ou polietileno.

Nas moléculas conjugadas, pelo contrário, os electrões de valência são menos ligados, espalhando-se através de toda a molécula. O exemplo *standard* de uma molécula conjugada é o benzeno (C₆H₆). Outros exemplos incluem hidrocarbonetos aromáticos, moléculas de corantes e polímeros conjugados.

Os polímeros são constituídos por moléculas orgânicas muito longas (com centenas ou milhares de nanómetros) e em forma de cadeias, que se designam, em geral, por macromoléculas. A borracha natural (polisopreno), a madeira (praticamente é só celulose), os cabelos e a pele são exemplos de polímeros naturais. A espuma de borracha, os plásticos, fibras do tipo *nylon* são exemplos de polímeros artificiais.³⁸ As macromoléculas são caracterizadas pela repetição de um bloco fundamental M, designado *monómero*. Por exemplo, o polietileno, em que o monómero é o grupo C₂H₄. As ligações no próprio monómero são, em geral, covalentes ou iónicas e, portanto, muito fortes. As ligações entre cadeias são fracas do tipo de van der Waals ou de pontes de hidrogénio. Nestas cadeias muito longas podem existir ligações cruzadas, em que cadeias laterais substituem o hidrogénio. De acordo com o número de ligações cruzadas presentes, o material pode, à temperatura ambiente, ser mecanicamente resistente e manter a sua forma, como a baquelite, ou pode ser quebrável (como o vidro).³⁹ Aquecendo estes materiais podem obter-se ligações cruzadas. Se existirem poucas ligações cruzadas, o material é facilmente moldável, como por exemplo os termoplásticos.

No estado líquido (atingido para determinadas temperaturas) um polímero é, em geral, espesso e com uma estrutura do tipo da da borracha. As moléculas dobram-se umas sobre as outras. Devido à energia térmica, há movimento constante e a distribuição é amorfa. Diminuindo a temperatura pode obter-se uma

³⁸O nylon é um polímero artificial.

³⁹O vidro não é um polímero.

estrutura com zonas em que as cadeias têm algum grau de alinhamento. Muitas vezes, apenas pequenas alterações na natureza química dos monómeros e na estrutura de organização das cadeias podem dar origem a materiais com propriedades físicas e químicas muito diferentes. Veja-se, por exemplo, os casos do cloreto de polivinilo (PVC)⁴⁰ e do polietileno.⁴¹ O polietileno consiste em cadeias de monómeros com um átomo de carbono e dois átomos de hidrogénio. A substituição de um átomo de hidrogénio, no etileno, por outro de cloro resulta no PVC, um material completamente diferente. Outro exemplo é o caso do polímero polisopreno ou borracha natural. O polisopreno não é particularmente elástico. É por adição de enxofre, em percentagem de 1 a 8%, que o material adquire propriedades elásticas. Ao processo chama-se vulcanização e conduz ao estabelecimento de pontes de enxofre entre cadeias paralelas.

Nos últimos anos foram descobertos polímeros e substâncias orgânicas que conduzem corrente eléctrica de forma semelhante a metais, semicondutores ou mesmo supercondutores. Estes polímeros não convencionais apresentam grande potencial tecnológico, por exemplo, como dispositivos emissores de luz, Figura 1.17. Alguns corantes orgânicos têm sido usados como meio activo em lasers.

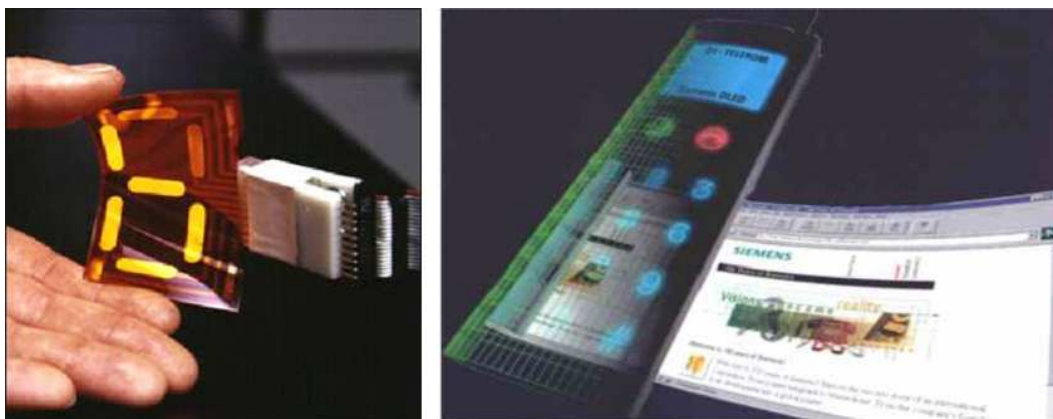


Figura 1.17: Exemplos de dispositivos optoelectrónicos implementados em polímeros.

Há também biopolímeros como as proteínas (cadeias de aminoácidos) e os polinucleicos (cadeias de ácidos nucleicos). As proteínas são estruturas poliméricas gigantes. Os ácidos nucleicos, designados correntemente por ADN (ácido desoxirribonucleico) e ARN (ácido ribonucleico), são responsáveis pela transmissão das características de geração em geração nos seres vivos. A unidade estrutural que se repete designa-se por nucleótido. O ADN tem uma estrutura helicoidal dupla (dupla-hélix), Figura 1.18.

Várias são as áreas das novas tecnologias onde se prevê grande aplicação dos polímeros ou dos biopolímeros. As possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros na electrónica e na optoelectrónica, nomeadamente nas áreas interdisciplinares da bioelectrónica e da biofotónica, procuram interligar sistemas electrónicos e sistemas mesoscópicos baseados em biopolímeros e nanoestruturas. Um dos problemas básicos é a interligação de estruturas nanométricas definidas em substratos inorgânicos (com dois ou mais terminais) com moléculas biológicas (e, portanto, orgânicas) *auto-organizáveis* com, por exemplo, a capacidade de transporte electrónico, como no ADN e em algumas proteínas. O objectivo é a fabricação de dispositivos moleculares electrónicos/opto-electrónicos operando com poucas moléculas num regime

⁴⁰Polímero com que se fabricam tubos plásticos, mosaicos de revestimento, etc..

⁴¹Polímero de que são feitos os vulgares sacos de plástico, etc..

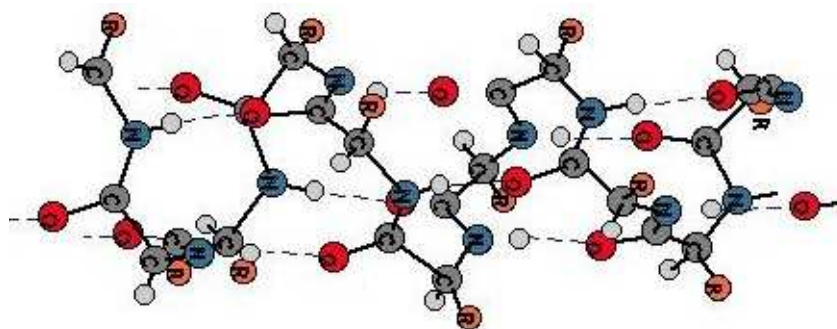


Figura 1.18: Estrutura helicoidal das proteínas. Esta estrutura é resultado das ligações de hidrogênio.

inteiramente quantizado. Esta área de investigação e desenvolvimento requer a contribuição da física, da química, da biologia e, é claro, da tecnologia.

1.4.8 Materiais supercondutores

Os Materiais supercondutores apresentam resistência praticamente nula à passagem de corrente eléctrica. A supercondutividade só é observada em certos elementos ou ligas metálicas, a temperaturas abaixo de um valor crítico T_c . Este fenómeno foi descoberto em 1911 pelo físico holandês Kamerlingh Onnes, que três anos antes havia conseguido liquefazer o hélio. Ao fazer medidas de resistência eléctrica de materiais em torno da temperatura de liquefacção do hélio (4,2 K), ele observou que o valor da resistência do mercúrio decrescia bruscamente à temperatura $T_c \simeq 4,2$ K. Nos anos seguintes Onnes descobriu que, mesmo para $T < T_c$, a supercondutividade era destruída e a resistência voltava ao valor normal, quando se submetia a substância a um campo magnético de intensidade acima de um valor crítico H_c . Ele também observou que a fase supercondutora de um material desaparecia se este fosse percorrido por uma corrente eléctrica com uma densidade superior a um valor crítico J_c . A partir de então, inúmeros laboratórios e investigadores passaram a investigar as propriedades eléctricas e magnéticas de materiais, à procura de novos materiais supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas. Por outro lado, os físicos teóricos passaram a buscar uma explicação para o fenómeno. Inicialmente descobriu-se que vários metais simples eram supercondutores, porém todos a muito baixa temperatura: o Pb ($T_c=7,2$ K), Nb ($T_c=9,2$ K).⁴² Em seguida passou-se a investigar ligas e compostos intermetálicos, sendo descobertos vários compostos de Nb com temperaturas críticas mais elevadas.

Até 1986, a maior temperatura crítica conhecida era $T_c \simeq 23,2$ K, no Nb_3Ge . Naquele ano, Bednorz e Müller, investigadores do laboratório da IBM em Zurique, observaram o efeito supercondutor em cerâmicas de $LaBaCuO$, à temperatura crítica próxima de 30 K. Este facto levou a novas pesquisas com o objectivo de procurar supercondutividade nesta classe de materiais ainda inexplorada. Logo no ano seguinte, o grupo de Paul Chu, em Houston, descobriu supercondutividade em cerâmicas com a formula química $YBa_2Cu_3O_7$, com $T_c=92$ K. A importância da descoberta de Chu está no facto de que o $YBaCuO$ foi o primeiro material a exhibir supercondutividade a temperatura superior a 77 K.⁴³ Esta

⁴²O nóbio é o metal simples com maior temperatura crítica.

⁴³Esta temperatura corresponde à temperatura de liquefacção do nitrogénio, que é muito superior à do hélio. O hélio e o azoto são os líquidos criogénicos mais utilizados para baixar a temperatura de materiais. É mais fácil e mais barato

descoberta reforçou as esperanças na aplicação tecnológica em grande escala dos supercondutores.

Desde de 1987 vários outros óxidos cuprosos supercondutores foram sintetizados com temperaturas acima de 77 K. Por exemplo, o material conhecido como $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$ apresenta uma temperatura crítica, T_c , superior a 125 K e com campo crítico superior a $1 \times 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ (1300 kOe).⁴⁴ Estes materiais são muitas vezes designados materiais supercondutores de alta temperatura crítica.

Actualmente, as aplicações tecnológicas mais importantes dos materiais supercondutores estão concentradas em equipamentos que utilizam campos magnéticos intensos. Estes campos são criados por bobinas feitas de fios supercondutores com um grande número de espiras. Como a resistência do fio é muito pequena, ele pode ser percorrido por uma corrente elevada que gera um campo muito intenso, sem produzir muito aquecimento. As bobinas supercondutoras são utilizadas em electromagnetes de laboratório, em equipamentos de tomografia por ressonância magnética nuclear e em motores e geradores eléctricos especiais de grande potência. As bobinas supercondutoras são, geralmente, feitas de Nb-Ti e operam mergulhadas num banho de hélio líquido, para manter a temperatura abaixo do valor crítico e assegurar que o fio permanece na fase supercondutora.⁴⁵ Por esta razão, os equipamentos que usam bobinas supercondutoras são volumosos e de alto custo.

1.4.9 Filmes finos e multicamadas

Como foi referido, muitos dos materiais com interesse científico e/ou tecnológico não são, em geral, encontrados na Natureza, sendo obtidos artificialmente a partir de compostos químicos com alto grau de pureza, através de vários processos. Estes processos de fabricação de materiais são cada vez mais sofisticados, permitindo a obtenção de estruturas artificiais inimagináveis até há poucas décadas. É possível, por exemplo, utilizando a técnica de epitaxia de feixe molecular (“**m**olecular **b**eam **e**pitaxy”, MBE), depositar camadas atómicas individuais, uma após outra, formando estruturas nanométricas, multicamada ou super-redes cristalinas, correntemente designadas por filmes finos.

Assim, muitos dos materiais com interesse tecnológico são fabricados na forma de filmes finos, i.e., em camadas com espessuras que podem variar de algumas décimas de nanómetro a dezenas de micrómetros. Os filmes são feitos a partir de metais, isolantes ou semicondutores ou misturas destes, dependendo da aplicação desejada. Estes filmes são usados em inúmeras aplicações, como em contactos metálicos em dispositivos electrónicos e optoelectrónicos, coberturas magnéticas em discos de gravação, camadas anti-reflectoras em dispositivos optoelectrónicos, dispositivos de filmes supercondutores, muitos dispositivos optoelectrónicos como lasers de díodo, foto-detectores e moduladores ópticos, entre outros.

Os filmes podem ser preparados por vários métodos diferentes, mas todos eles se baseiam na disposição gradual de átomos ou moléculas do material desejado sobre a superfície de outro material que serve de apoio, designado substrato. Os métodos mais utilizados são a deposição em alto vácuo, por evaporação térmica ou por bombardeamento de feixe de electrões, e a deposição por pulverização (“sputtering”). No método de evaporação em alto vácuo, as substâncias que contêm os elementos do material desejado

trabalhar com o nitrogénio líquido do que com o hélio.

⁴⁴O campo magnético da Terra é da ordem de $5 \times 10^{-5} \text{ T}$.

⁴⁵Os semicondutores de alta T_c ainda não são utilizados nestas aplicações porque são quebradiços e, portanto, de difícil manuseio para fazer enrolamentos. Além disso, na forma cerâmica eles não têm corrente crítica suficientemente elevada.

são aquecidas, no interior de uma câmara de vácuo, até evaporarem. Parte dos átomos e ou moléculas da(s) substância(s) evaporada(s) atingem a superfície do substrato ficando depositadas na sua superfície, formando o filme. O filme produzido pode ser amorfo ou cristalino, dependendo do controle do processo. No processo de “sputtering” os átomos são arrancados por meio de colisões de iões que formam um gás propositadamente colocado na câmara de deposição ou por um feixe de electrões de elevada energia. Nos últimos anos os desenvolvimentos tecnológicos permitiram a implementação de processo de deposição muito avançados, que permitem a fabricação de filmes através da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas, uma sobre a outra. O processo mais avançado é a epitaxia de feixe molecular, MBE.⁴⁶ Com este método é possível fabricar cristais com mudanças abruptas de composição. Dois sistemas de grande interesse tecnológico são formados por “GaAs e AlAs” (compostos semicondutores, com a mesma estrutura cristalina e com parâmetros de rede praticamente iguais, $a=0,565$ nm), e “InGaAlAs e InGaAsP” (compostos semicondutores cujos parâmetros de rede podem ser praticamente iguais aos do InP, $a=0,586$ nm, dependendo da relação entre os elementos constituintes), empregues na fabricação de dispositivos de electrónica rápida e de lasers semicondutores e outros dispositivos optoelectrónicos. Devido à igualdade dos parâmetros de rede, é possível depositar epitaxialmente camadas atómicas cristalinas das ligas ternária AlGaAs ou quaternárias InGaAlAs/InGaAsP sobre um substrato cristalino de GaAs ou de InP, respectivamente, permitindo construir artificialmente multicamadas, super-redes, “poços quânticos” (“quantum wells”), “fios quânticos” (“quantum wires”) ou “caixas quânticas” (“quantum dots”).

As técnicas de fabricação de filmes finos também são utilizadas para fazer filmes isolantes ou metálicos. Os filmes finos têm importância cada vez maior na investigação e desenvolvimento e na tecnologia em geral, permitindo fabricar um grande número de dispositivos com dimensões físicas muito pequenas, integrando num mesmo substrato várias funções.

1.5 Principais Prémios Nobel em Física da Matéria Condensada

- 1913 Heike Kamerlingh Onnes - **descoberta da supercondutividade.**
- 1914 Max von Laue - **difracção de raios X em cristais.**
- 1915 William Henry Bragg e William Lawrence Bragg - **análise da estrutura cristalina usando raios X.**
- 1920 Charles Edouard Guillaume - **descoberta de resistência quase nula em certos aços de níquel.**
- 1928 Owen Willans Richardson - **estudo do efeito termoiónico.**
- 1937 Clinton Joseph Davisson e George Paget Thomson - **descoberta da difracção dos electrões por cristais.**

⁴⁶Outras técnicas são as técnicas de epitaxia de feixes de vapor (“Vapor Phase Epitaxy”), das quais a mais comum é a MOCVD (“Metal-Organic Chemical Vapor Deposition”).

- 1946 Percy W. Bridgman - **estudos no campo da física das altas pressões.**
- 1952 Felix Bloch, E. M. Purcell - **estudos no campo da ressonância magnética.**
- 1956 William Bradford Shockley, John Bardeen e Walter Houser Brattain - **investigação dos semicondutores e descoberta do efeito *transistor*.**
- 1961 Rudolf Mössbauer - **efeito de Mössbauer.**
- 1962 Lev Davidovich Landau - **teorias pioneiras da matéria condensada, em especial sobre o hélio líquido.**
- 1964 Charles Hard Townes, Nicolay Gennadiyevich Basov, Aleksandr Mikhailovich Prokhorov - **trabalho fundamental no campo da electrónica quântica, que levou à construção de osciladores e amplificadores baseados no princípio MASER-LASER.**
- 1970 Louis Eugène Félix Néel - **antiferromagnetismo e ferromagnetismo.**
- 1972 John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer - **desenvolvimento da teoria da supercondutividade (teoria BCS).**
- 1973 Leo Esaki, Ivar Giaever e Brian David Josephson - **trabalhos experimentais relativos aos efeitos de túnel em semicondutores (Esaki) e supercondutores (Giaever); previsão teórica das propriedades da *super corrente* através de barreiras de potencial, em particular aquelas associadas aos efeitos de Josephson (Josephson).**
- 1977 Philip Warren Anderson, Nevill Francis Mott e John Hasbrouck van Vleck - **investigações teóricas fundamentais da estrutura electrónica de sistemas magnéticos e desordenados (amorfos).**
- 1978 Pyotr Kapitsa, Arno Penzias, Robert Woodrow Wilson - **trabalhos no campo dos fenómenos de baixa temperatura e descoberta da superfluidez do ^4He .**
- 1981 Nicolaas Bloembergen, Arthur L. Schawlow, Kai M. Siegbahn - **espectroscopia laser e de fotoelectrões.**
- 1982 Kenneth G. Wilson - **desenvolvimento da teoria de renormalização e transições de fase.**
- 1985 Klaus von Klitzing - **descoberta do efeito de Hall quântico (*the quantized Hall effect*).**
- 1986 Ernst Ruska, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer - **microscópio electrónico (Ruska), microscópio de efeito de túnel (Binnig e Rohrer).**
- 1987 J. Georg Bednorz e K. Alexander Müller - **importantes desenvolvimentos na descoberta da supercondutividade em materiais cerâmicos.**

- 1991 Pierre-Gilles de Gennes - **desenvolvimento da teoria do comportamento dos cristais líquidos e estudos da dinâmica de cadeias poliméricas.**
- 1994 Bertram N. Brockhouse e Clifford G. Shull - **contribuições pioneiras para o desenvolvimento das técnicas de espalhamento de neutrões, usadas nos estudos da matéria condensada: desenvolvimento da espectroscopia de neutrões (Brockhouse); desenvolvimento da técnica de difracção de neutrões (Shull).**
- 1996 David Lee, Douglas Oshcheroff e Robert Richardson - **descoberta da superfluidez do Hélio-3.**
Química Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto e Richard E. Smalley - **pela descoberta dos fullerenos.**
- 1998 Robert Laughlin, Horst Stormer, Daniel Tsui - **descoberta de uma nova forma de fluido quântico com excitação de carga fraccionária.**
- 2000 Zhores I. Alferov, Herbert Kroemer, and Jack S. Kilby - **trabalhos básico nas tecnologias da comunicação e da informação: desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras e opto-electrónicas (Alferov e Kroemer); pela sua contribuição para a invenção do circuito integrado (Kilby).**
Química Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa - **descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores.**
- 2001 Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle e Carl E. Wieman - **desenvolvimentos da condensação Bose-Einstein em gases de átomos alcalinos e estudos pioneiros das propriedades da matéria condensada.**
- 2003 Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg e Anthony J. Leggett - **contribuições pioneiras para a teoria dos supercondutores e superfluidos.**

1.6 Nota final

Nos capítulos seguintes serão introduzidos vários modelos microscópicos que permitem explicar alguns fenómenos característicos da matéria condensada. Os vários modelos podem ser classificados numa de três categorias gerais: **clássicos; semi-clássicos; quânticos.**

Na aproximação clássica a matéria e a radiação são tratados usando a Física Clássica. O modelo do oscilador dipolar é um exemplo. Estes modelos são, em geral, o ponto de partida para entender as propriedades gerais da matéria condensada.

Nos modelos semiclássicos a matéria é analisada quanticamente, sendo o campo electromagnético tratado como onda electromagnética clássica. O tratamento da absorção entre bandas é um exemplo. O coeficiente de absorção é calculado usando a regra de ouro de Fermi, que requer o conhecimento das funções de onda dos níveis de energia, mas trata a radiação como campo eléctrico clássico.

O modelo quântico trata tanto a matéria como a radiação de acordo com as regras da Mecânica Quântica. O tratamento quântico quantitativo só é usado quando estritamente necessário.

Capítulo 2

Estruturas cristalinas

A passagem de uma substância do estado líquido para o estado sólido, em consequência do arrefecimento, pode dar origem a uma estrutura *amorfa*, apenas com uma ordenação dos seus constituintes (átomos ou moléculas) de curto alcance, com características semelhantes às de um líquido, ou a uma estrutura ordenada de médio ou mesmo longo alcance.¹ Nos casos em que há uma ordenação de longo alcance dos constituintes da substância, diz-se que se formou uma estrutura caracterizada por um elevado grau de ordem correntemente designada por *estrutura cristalina*. Em geral, a formação de uma estrutura cristalina *mesoscópica* ou mesmo *macroscópica*, através da solidificação, requer condições de arrefecimento lento (utilizando montagens especiais e protegendo o sistema do efeito das flutuações nas condições exteriores).

Uma estrutura cristalina ‘perfeita’ é constituída pela repetição infinita de um agrupamento elementar de átomos ou moléculas. Nos cristais como o ouro ou a prata, a unidade elementar que se repete é o elemento de que o cristal é formado. Há, porém, muitos cristais que são constituídos pela repetição de um conjunto de átomos ou moléculas. Veja-se o caso das proteínas ou dos sais como o cloreto de sódio. Mesmo tratando-se de uma abstracção, o conceito de cristal ideal é um modelo bastante aproximado dos cristais reais e permite estudar/compreender mais facilmente muitos fenómenos e grande parte das propriedades mais elementares de estruturas reais. Claro está que o estudo “mais fino” (detalhado e minucioso) de alguns fenómenos/propriedades requer o uso de modelos mais realistas dos sólidos em estudo, como se verificará ao longo destas notas.

Os conceitos e a terminologia introduzidos neste capítulo serão usados com frequência ao longo do curso. É, por isso, imprescindível que eles sejam bem apreendidos, por forma a facilitar compreensão dos restantes assuntos.

2.1 Elementos de cristalografia

Como foi referido no capítulo anterior, num sólido cristalino os átomos ocupam posições regulares, formando padrões que se repetem espacialmente e indefinidamente, de forma periódica. A estrutura assim obtida designa-se também por **cristal**. A estrutura de um cristal pode ser descrita em termos de uma distribuição de pontos no espaço, a **rede**, em que cada ponto da rede tem associado um grupo

¹Nas condições mais gerais de arrefecimento de um material até à solidificação, formam-se distribuições ordenadas de átomos, com ordem de médio alcance, dando origem, em geral, a uma estrutura de “grãos”. Os grãos encontram-se separados uns dos outros por zonas fronteiras de desordem.

de átomos ou moléculas, a **base** ou o **motivo** do cristal. Assim, a estrutura de um cristal é gerada sobrepondo a cada ponto da respectiva rede a base ou motivo (átomo ou grupo de átomos), idêntica para todos os pontos da rede. A relação entre cristal, rede e base pode ser representada como

$$\text{rede} + \text{motivo} = \text{cristal}.$$

Convém não confundir os conceitos de rede e de cristal. A rede corresponde a uma abstracção matemática, que consiste num conjunto de pontos (idênticos), ao passo que o cristal é formado por um agrupamento de átomos dispostos regular e periodicamente no espaço. A repetição no espaço da base forma a estrutura cristalina. Seja a estrutura cristalina planar representada na Figura 2.1, onde estão identificadas uma «base» e uma rede da estrutura cristalina representada. O *motivo* ou a *base* da estrutura corresponde ao mais pequeno conjunto de átomos que se repete.² A dispersão dos átomos no cristal será a mesma se um ponto arbitrário da estrutura sofrer uma translação.

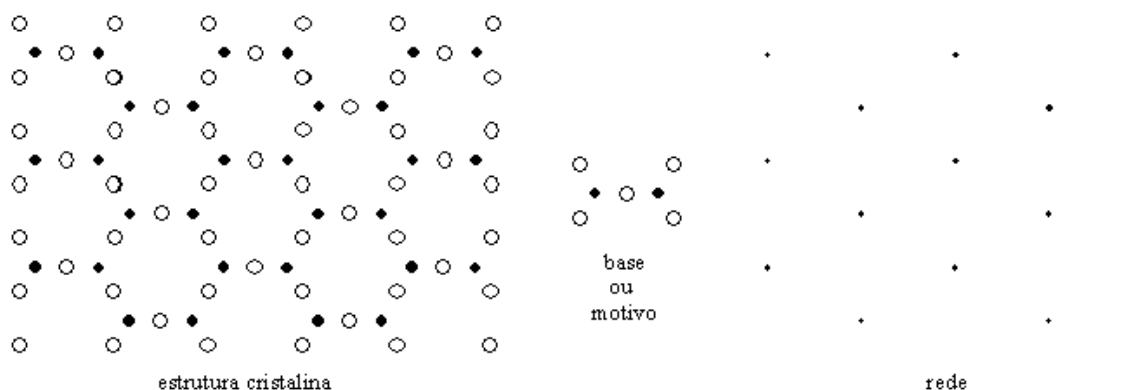


Figura 2.1: Estrutura cristalina bidimensional.

Em rigor um cristal perfeito não existe.³ Os cristais reais não podem satisfazer esta definição, porque uma periodicidade absoluta é não possível. Com efeito, os limites físicos dos cristais reais destroem essa periodicidade. Ocorre ainda que os átomos na vizinhança da superfície sofrem a acção de forças distintas das interações que ocorrem no interior do cristal. As quebras na periodicidade, intencionais ou não, podem resultar, ainda, de impurezas químicas, de defeitos físicos no padrão de repetição, das constantes alterações nas posições dos átomos devido à respectiva agitação térmica.⁴

2.1.1 Redes cristalinas

Como foi referido, um cristal ideal é formado pela repetição infinita de uma dada estrutura elementar (base). A Figura 2.2 ilustra uma rede bidimensional. Seja o ponto O da rede a origem de um sistema de eixos. Qualquer outro ponto da rede pode ser definido em relação a esta origem pelo **vector translação** ou **vector da rede**

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b}, \quad (2.1)$$

²A base indicada satisfaz-se a última definição? É capaz de descobrir o agrupamento que satisfaça a última definição dada?

³Num *cristal perfeito* os átomos/moléculas constituintes dispõem-se de tal modo que as suas posições se repetem indefinidamente e de forma periódica. O conceito de cristal ideal implica uma estrutura infinita, pura do ponto de vista químico, em que os elementos constituintes estão imóveis na rede.

⁴A agitação térmica provoca distorções locais na rede cristalina.

onde n_1 e n_2 são inteiros e \vec{a} e \vec{b} são dois vectores linearmente independentes que traduzem as repetições características dessa rede de pontos. Assim, um cristal é formado por uma arrumação de átomos numa rede definida por dois vectores fundamentais \vec{a} e \vec{b} , de modo que as configurações atómicas sejam exactamente iguais tanto para um observador situado em \vec{r} quanto para um observador situado num ponto \vec{r}' dado por

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} \tag{2.2}$$

onde u e v são números inteiros arbitrários.

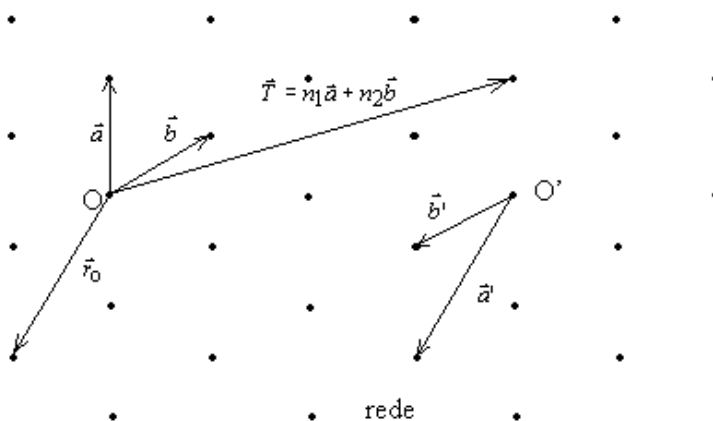


Figura 2.2: Rede cristalina bidimensional, onde se põem em evidência a simetria translacional que caracteriza a repetição espacial dos pontos da rede.

Tanto a rede quanto os vectores de translação \vec{a} e \vec{b} são designados **primitivos** se as configurações forem as mesmas para dois pontos quaisquer \vec{r} e \vec{r}' que satisfaçam 2.2 para uma escolha conveniente dos números inteiros u e v . Esta definição dos vectores de translação primitivos garante que não existe nenhuma célula com área menor que possa servir de bloco elementar para a construção da estrutura. Em geral, a escolha dos vectores fundamentais primitivos de uma rede não é única. Para a rede em análise, pode-se escolher outro conjunto de vectores base, por exemplo, os vectores \vec{a}' e \vec{b}' , e uma outra origem O' . A escolha do ponto origem, bem como dos vectores base é arbitrária e, na maior parte dos casos, é, muitas vezes, feita apenas com o critério de conveniência. O tipo de repetição pode ser representado, de modo simplificado, apenas por uma *rede* de pontos (cada ponto substitui o motivo) em que a *simetria translacional* é posta em evidência.

Conceptualmente, um cristal ideal tridimensional é descrito como um conjunto de átomos dispostos numa rede definida por três vectores linearmente independentes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , chamados *vectores base* ou *vectores fundamentais de translação da rede*, de modo que o arranjo atómico é, em todos os aspectos, semelhante quando observado de dois pontos com vectores posição \vec{r} e \vec{r}_0 , relacionados através de

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \tag{2.3}$$

com h , k e l inteiros arbitrários. Assumindo \vec{r}_0 fixo, ao conjunto de pontos que se obtém variando h , k e l na equação 2.3 e que preenche todo o espaço dá-se o nome de **rede cristalina de Bravais**. Novamente, tanto a **rede** quanto os **vectores de translação** \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} , são chamados **primitivos**

se as configurações forem as mesmas para dois pontos quaisquer \vec{r} e \vec{r}_0 que satisfaçam a equação 2.3 para uma escolha conveniente dos inteiros h , k e l . Esta definição dos vectores de translação primitivos garante que não existe nenhuma célula com volume menor que possa servir de bloco elementar para a construção da estrutura. Frequentemente, os vectores de translação primitivos são indicados para definir os eixos cristalinos. Contudo, muitas vezes são usados vectores de translação não primitivos como eixos cristalinos, por razões de simplicidade. Os eixos cristalinos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , formam as três arestas adjacentes de um paralelepípedo, o paralelepípedo primitivo ou **célula primitiva**. Na Figura Fig. 2.3 representa-se uma rede tridimensional, com os vectores primitivos, sendo também indicada uma célula primitiva. Os módulos dos vectores primitivos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , a , b , e c e os ângulos α , β e γ correspondem aos parâmetros da rede.

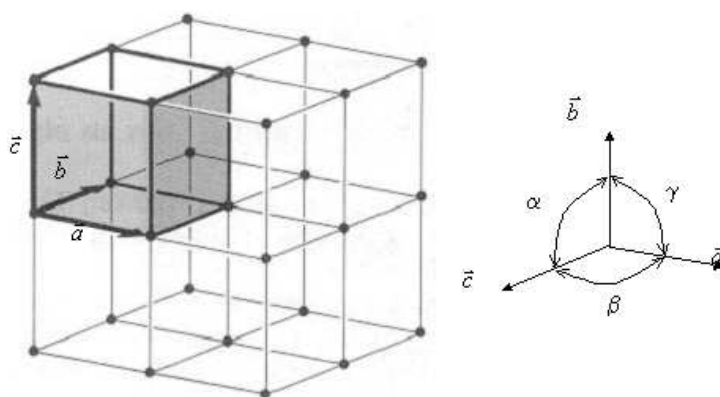


Figura 2.3: Rede tridimensional e célula primitiva.

A rede corresponde, em geral, a um arranjo periódico de pontos no espaço e a base é, portanto, o conjunto de átomos associado a cada ponto da rede. **Se à mesma rede se se associar bases diferentes, obtém-se estruturas diversas**, mas com as mesmas propriedades geométricas. Assim, para se estudar as possíveis distribuições geométricas periódicas, características das estruturas cristalinas, é suficiente considerar quais os diferentes tipos de rede. Designa-se por **célula unitária** de uma rede o espaço contido no paralelepípedo (ou paralelogramo, no caso 2D) definido pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Se os vectores fundamentais forem, além disso, primitivos, a célula unitária por eles formada chama-se *célula unitária primitiva*. Em rigor, esta definição dá-nos apenas um exemplo de célula unitária primitiva. Uma definição formal é a seguinte: **a célula unitária primitiva** é a porção de espaço que, copiada através de translações geradas por *todos* os vectores da rede, preenche todo o volume da rede cristalina, sem sobreposições ou espaços vazios. O volume (área, no espaço 2D) da célula unitária é dado por $V_{cu} = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|$ ($A_{cu} = |\vec{a} \times \vec{b}|$).

A célula unitária representa a unidade de repetição da rede. Quando se lhe associa o motivo a estrutura cristalina é reproduzida por translações múltiplas dos vectores que definem a célula unitária. Da definição de célula unitária primitiva facilmente se conclui que **uma célula unitária primitiva contém um, e apenas um, ponto de rede**. Se n for a densidade espacial destes pontos (isto é, o número de pontos por unidade de volume) e V_{cu} for o volume de uma célula unitária primitiva, então tem-se que $nV_{cu} = 1$ e logo $V_{cu} = 1/n$. Como este resultado é válido qualquer que seja a célula unitária primitiva, isto é, quaisquer

que sejam os vectores fundamentais primitivos usados para a construir, conclui-se que todas as células unitárias primitivas tem o mesmo volume. Assim, a célula primitiva possui as seguintes propriedades:

- todas as células primitivas de uma rede cristalina têm o mesmo volume (área, no plano);
- existe um único ponto de rede por célula unitária primitiva;
- uma célula unitária não primitiva tem volume (área) múltiplo do da correspondente célula unitária primitiva (relacionado com o número de pontos de rede por célula unitária não primitiva).

Como referido, pode construir-se uma célula unitária primitiva com o paralelepípedo (paralelogramo, no caso 2D) definido por um conjunto de vectores fundamentais primitivos. Uma outra possibilidade é a seguinte: ‘une-se’ com segmentos de recta um dado ponto da rede a todos os seus vizinhos mais próximos. A região do espaço limitada pelos planos bissectores destes segmentos é uma célula unitária primitiva. As células construídas desta forma chamam-se **células unitárias primitivas de Wigner-Seitz**. A Figura 2.4 mostra o processo de construção de uma destas células para uma rede bidimensional.

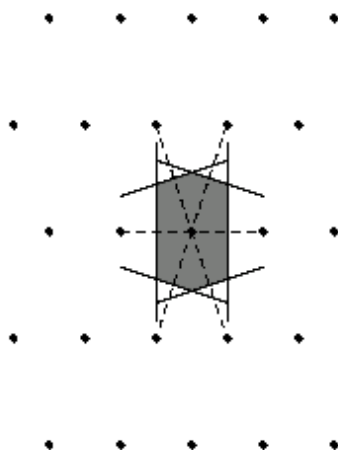


Figura 2.4: Célula unitária de Wigner-Seitz de uma rede bidimensional.

Convém referir-se que, por vezes, é comum escolher-se, em vez de uma célula unitária primitiva, uma célula não primitiva com as mesmas características de simetria da rede.

2.1.2 Operações de simetria e grupos de simetria

Considere-se a rotação de um cilindro homogéneo em torno do seu eixo. Seja qual for o ângulo de rotação, o cilindro fica numa configuração indistinguível da original. O mesmo ocorre se se rodar um triângulo equilátero em torno de um eixo que passa pelo seu centro e é perpendicular ao plano do triângulo. Por exemplo, se executarmos a reflexão da molécula da água em relação a um plano perpendicular ao plano formado pelos átomos de O e H e que está equidistante dos átomos de hidrogénio, obtém-se uma configuração equivalente. Sempre que tal ocorre diz-se que se executou uma *operação de simetria*. Assim, uma operação de simetria é a transformação espacial que aplicada a um objecto o deixa invariante, i.e., transforma-o nele próprio. Uma rede cristalina (ou qualquer objecto) pode apresentar vários elementos de simetria. O conjunto de elementos e operações de simetria que admite formam o *grupo de simetria* a que pertence.

Objectos com diferentes configurações admitem conjuntos diferentes de operações de simetria. São exemplos de operações de simetria:

- a *rotação* em torno de um eixo de simetria (os pontos pertencentes ao eixo não se deslocam);
- a *reflexão* num plano de simetria (os pontos pertencentes ao plano ficam fixos);
- a *inversão* relativamente a um centro de simetria (o ponto correspondente ao eixo não se desloca);
- a *translação* de um vector (neste caso, nenhum ponto fica fixo).

As operações de simetria rotação, reflexão e inversão, são *operações pontuais de simetria*, visto que durante a sua execução, pelo menos um ponto fica sempre fixo. A translação não é uma operação pontual.

A classificação das redes cristalinas faz-se em termos das operações de simetria que cada uma aceita. Assim e, por exemplo, as redes cúbicas são aquelas que ficam inalteradas sob rotações de $\frac{\pi}{2}$ em torno de certas direcções. É comum uma rede cristalina ser caracterizada pelas operações de simetria que admite. Esta descrição é muitas vezes mais geral da que é feita usando os vectores fundamentais ou a célula unitária. Como consequência das características fundamentais de repetição espacial da sua célula unitária, uma rede cristalina apenas pode admitir determinadas operações de simetria. Nas redes cristalinas apenas se podem considerar rotações de grau 1, 2, 3, 4 e 6, que correspondem a rotações, respectivamente, de 360° , 180° , 120° , 90° e 60° . De facto, apenas são possíveis configurações espaciais de pontos com simetria (infinita) de translação e, por isso, constituindo redes cristalinas invariantes a rotações de 360° (também identificadas por C_1), de 180° (em torno de eixos binários, C_2), de 120° (em torno de eixos ternários, C_3), de 90° (em torno de eixos quaternários, C_4), e de 60° (em torno de eixos senários, C_6).

2.1.3 Redes de Bravais

Como referido, uma rede cristalina fica perfeitamente definida através dos seus vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Há, no entanto, redes diferentes que pertence ao mesmo grupo de simetria e têm, por isso, propriedades de simetria comuns. Existem apenas cinco grupos de simetria para redes bidimensionais. As redes representativas destes cinco grupos são designadas por redes de Bravais bidimensionais, Figura 2.5, e correspondem às redes quadrada, hexagonal, rectangular, oblíqua e rômbrica.

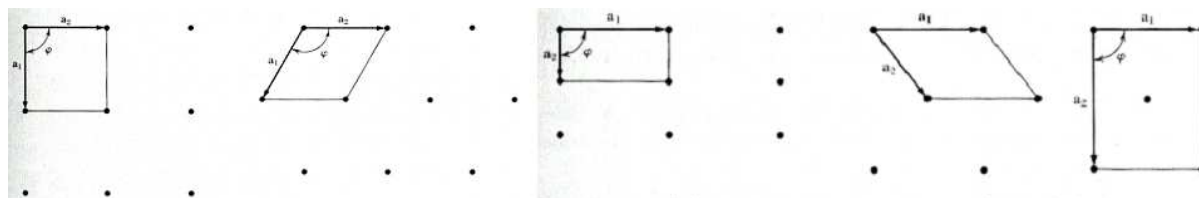


Figura 2.5: Redes de Bravais bidimensionais.

Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais necessitam de 14 tipos de redes, um geral e 13 especiais, indicadas na Figura 2.6: as quatorze **redes de Bravais**, cada uma com uma célula unitária característica, agrupadas por sete grupos de simetria. Estes correspondem aos sete sistemas cristalográficos. A estes sete sistemas cristalinos correspondem sete tipos de células unitárias convencionais: triclínico (o mais geral), monoclínico, ortorrômbo, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.

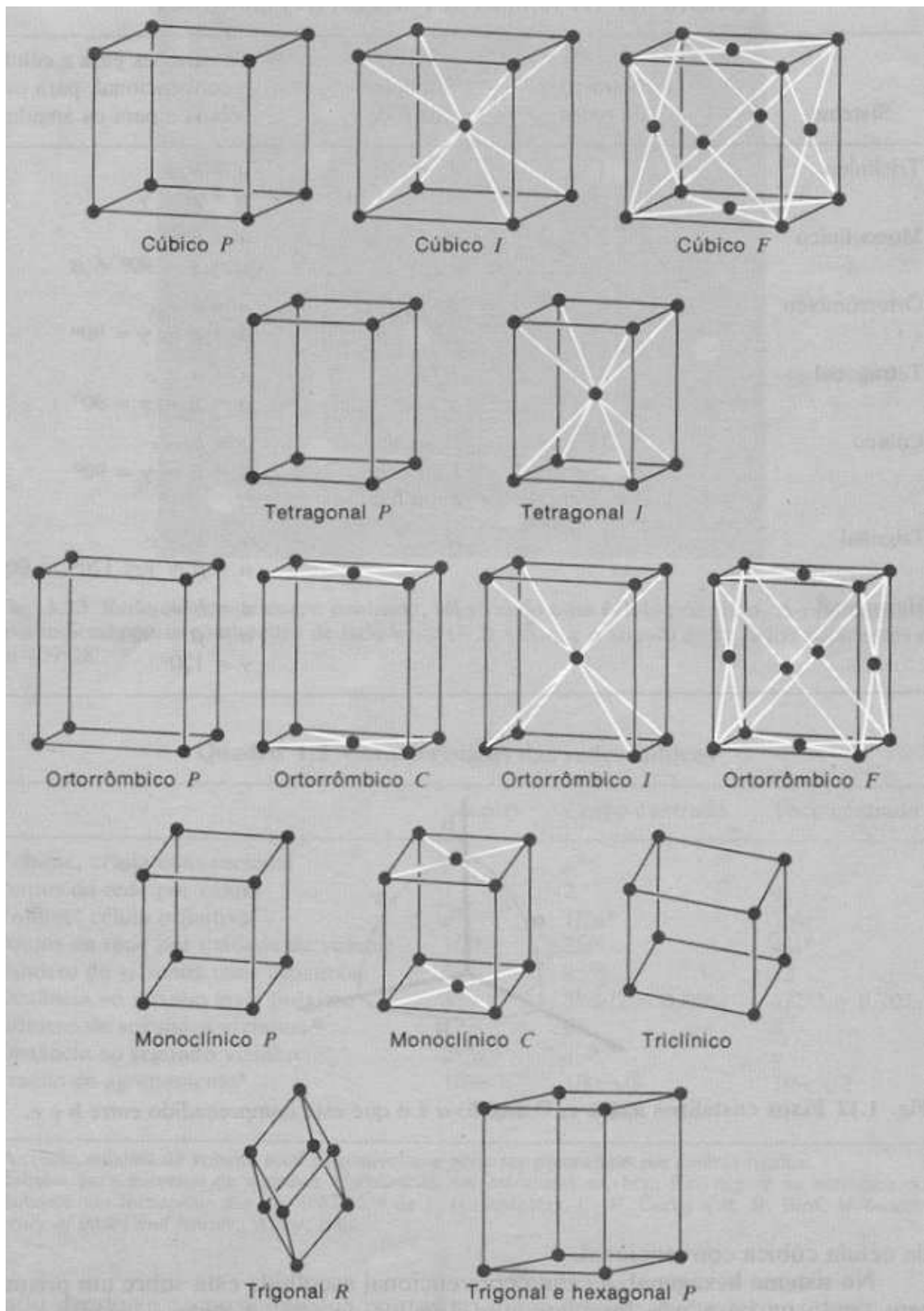


Figura 2.6: Redes de Bravais tridimensionais. As células indicadas são as convencionais, e não são necessariamente células primitivas.

As células indicadas na Figura 2.6 são as células convencionais. Estas nem sempre são células primitivas. As características de cada um dos sete sistemas são descritas mais adiante.

2.2 Tipos de redes cristalinas

Na Figura 2.7 estão identificados os vectores fundamentais da rede, \mathbf{a} (\vec{a}), \mathbf{b} (\vec{b}), e \mathbf{c} (\vec{c}), de módulos a , b e c , respectivamente.⁵ Os ângulos entre vectores fundamentais da rede são representados por α , β e γ . Como referido anteriormente, as quantidades a , b , c , α , β e γ designam-se por parâmetros da rede cristalina.

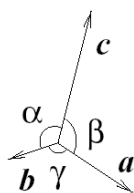


Figura 2.7: Vectores e ângulos fundamentais.

2.2.1 Redes cúbicas

De todos os tipos de redes cristalinas, o mais simples de visualizar é o cúbico, Fig. 2.8, caracterizado por

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2. \quad (2.4)$$

O sistema cúbico compreende três redes: a rede *cúbica simples* (**cs**), cujos pontos estão dispostos como os vértices de cubos iguais, arrumados contiguamente; a rede *cúbica de corpo centrado* (**ccc**), que, além dos pontos que constituem a rede cúbica simples, contém ainda um ponto no centro do corpo de cada um dos cubos; e a rede *cúbica de faces centradas* (**cfc**), que é formada pelos pontos da rede cúbica simples, e contém ainda um ponto no centro de cada uma das faces do cubos.

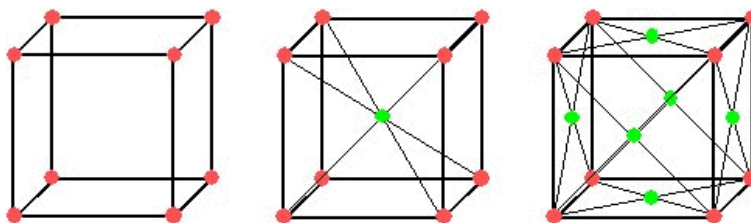


Figura 2.8: Redes cúbicas: simples (cs), de corpo centrado (ccc), e de faces centradas (cfc).

Uma vez que os vectores fundamentais da célula unitária têm o mesmo módulo, $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a$, as estruturas cúbicas são completamente definidas por um único parâmetro, a “constante” da rede a . Mais adiante serão indicados os vectores de translação primitivos, bem como as respectivas células primitivas destas redes. **Relembra-se que as células primitivas contêm somente um ponto da rede.** Porém, as **células cúbicas convencionais** podem conter mais do que um ponto da rede.

⁵Nestas notas, por uma questão de conveniência, por vezes, as grandezas vectoriais são representadas também por caracteres a carregado.

As posições de um ponto numa célula são especificadas por

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}, \quad (2.5)$$

em termos das coordenadas x_j, y_j, z_j , cujos valores são fracções dos comprimentos axiais a, b e c , na direcção da respectiva coordenada, sendo a origem um vértice da célula. **As coordenadas dos átomos nas redes cfc e ccc são referidas normalmente em termos da célula cúbica convencional.**

2.2.2 Redes tetragonais

As redes *tetragonais* obtêm-se se se comprimir ou alongar uma rede cúbica numa das suas direcções fundamentais. As redes tetragonais são caracterizadas por

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2. \quad (2.6)$$

Na rede tetragonal, os pontos dispõem-se nos vértices de prismas rectos de base quadrada (variante simples) e nos centros dos corpos destes prismas (variante de corpo centrado).⁶

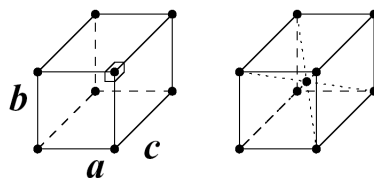


Figura 2.9: Redes tetragonais: simples e de corpo centrado.

Note-se que as redes tetragonais não apresentam a variante de faces centradas.

2.2.3 Redes ortorrômbricas

As chamadas redes ortorrômbricas são as que se obtêm deformando a rede cúbica segundo duas das suas direcções fundamentais, Figura 2.10. Os ângulos fundamentais são ainda todos iguais a $\pi/2$, mas os módulos dos vectores fundamentais são diferentes entre si, ou seja,

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = \pi/2. \quad (2.7)$$

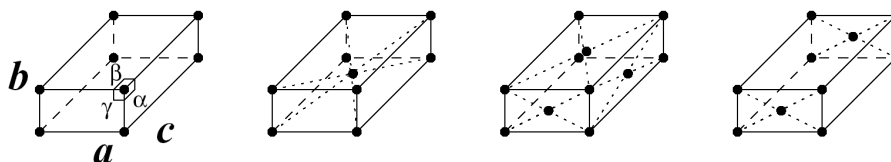


Figura 2.10: Redes ortorrômbricas.

As redes ortorrômbricas apresentam as variantes simples, de corpo centrado e de faces centradas, e ainda uma quarta, chamada rede de bases centradas, que é formada por pontos nos vértices de paralelepípedos iguais, dispostos contiguamente, e dois pontos, nos centros de duas faces opostas.

⁶Chama-se *prisma* ao poliedro em que as bases são polígonos iguais e as faces laterais são paralelogramos, i.e., a porção de espaço prismático compreendido entre dois planos que intersectam todas as arestas.

2.2.4 Redes monoclinicas

As deformações aplicadas até agora à rede cúbica, para se obter as redes tetragonais e ortorrômbicas, têm a propriedade de manter os ângulos α , β , γ iguais a $\pi/2$. Deformando uma rede ortorrômbica por forma a alterar o valor de γ , deixando os outros parâmetros inalterados, obtêm-se uma rede do tipo monoclinico, que apresenta apenas as variantes simples e de bases centradas, Figura 2.11.

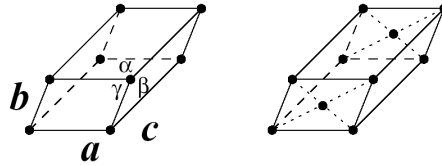


Figura 2.11: Redes monoclinicas.

As relações entre os parâmetros, neste tipo de rede, são:

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma. \quad (2.8)$$

2.2.5 Redes triclinicas

Finalmente, considere-se a rede cristalina mais geral, no sentido em que menos constrangimentos se impõem aos parâmetros de rede: a rede triclinica, definida por

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2. \quad (2.9)$$

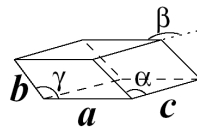


Figura 2.12: Redes triclinicas.

Há ainda que considerar dois tipos particulares de rede, que são casos particularmente importantes dos já mencionados.

2.2.6 Redes trigonais

A rede trigonal, Figura 2.6, pode obter-se por deformação da rede cúbica na direcção de uma das diagonais principais, e é caracterizada por

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma < \frac{2}{3}\pi. \quad (2.10)$$

2.2.7 Redes hexagonais

A rede hexagonal, Figura 2.13, é um caso particular da rede monoclinica em que:

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{2}{3}\pi. \quad (2.11)$$

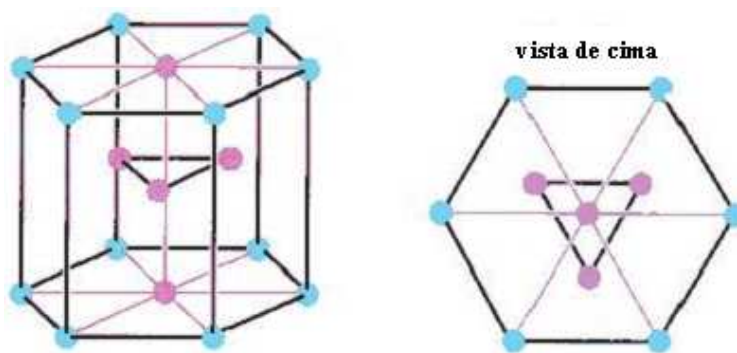


Figura 2.13: Empacotamento hexagonal.

No sistema hexagonal, a célula convencional escolhida está sobre um prisma recto tendo na base três losangos com ângulos de 60° .

2.3 Exemplos de estruturas cristalinas simples

Como referido anteriormente, o estado físico da matéria é o resultado do equilíbrio entre as forças inter-atómicas e/ou inter-moleculares que tendem a estabelecer a coesão, e as vibração atómicas e moleculares que tendem a estabelecer a desordem. O estado sólido prevalece quando as forças inter-atómicas e/ou moleculares prevalecem sobre as vibrações (os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio com amplitude de oscilação tipicamente até 10% da distância média entre átomos). A distribuição espacial destas posições de equilíbrio confere aos sólidos uma estrutura regular e serve de critério para a sua classificação em três categorias principais: os cristalinos, os poli-cristalinos e os amorfos. O tipo de agregado atómico determina evidentemente as respectivas formas cristalinas.

Nesta secção apresentam-se exemplos das estruturas cristalinas de algumas substâncias comuns, incluindo as estruturas do cloreto de sódio, do cloreto de cézio, do diamante e da estrutura cúbica do sulfeto de zinco.

2.3.1 Redes cúbicas simples

Este tipo de estrutura não é, em geral, energeticamente favorável para substâncias simples e, por isso, poucos elementos a adoptam. Um desses exemplos é o polónio na forma α .⁷ Em contrapartida, vários compostos que apresentam redes cristalinas do tipo cúbico simples como por exemplo o cloreto de cézio, CsCl. Nos cristais de cloreto de cézio, Figura 2.14, os átomos de uma espécie ocupam as posições definidas pela rede cúbica simples, enquanto que os da outra ocupam os centros dos corpos das células unitárias, i.e., os átomos de Cl e de Cs alternam em linhas segundo as quatro diagonais do corpo do cubo. Existe uma “molécula” CsCl em cada célula primitiva, com os átomos de Cs no vértice 000 [ponto (0, 0, 0)] e átomo de Cl no centro do cubo da rede cúbica simples [ponto (1/2, 1/2, 1/2)]. Note-se que isto não define a rede como sendo cúbica de corpo centrado porque os átomos de cloro e de cézio são diferentes,

⁷Polónio, elemento metálico, radioactivo, com o n.º 84 da classificação periódica, de símbolo Po.

não podendo ocupar, ambos, as mesmas posições na rede cristalina, que, por definição, é um conjunto de pontos equivalentes. Cada átomo encontra-se no centro de um cubo de átomos de espécie oposta, de modo que o número de coordenação é oito.⁸

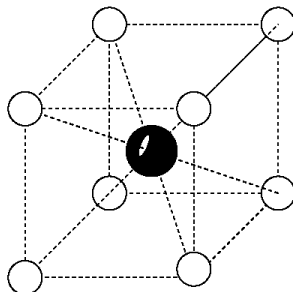


Figura 2.14: Estrutura cristalina do cloreto de cério.

Num sistema de eixos ortogonal $0xyz$, \vec{a}/\hat{x} , \vec{b}/\hat{y} e \vec{c}/\hat{z} , assumindo o ião Cs na origem do referencial, um possível conjunto de vectores fundamentais da rede cúbica simples com parâmetro de rede a é $\vec{a} = (1, 0, 0)a$, $\vec{b} = (0, 1, 0)a$ e $\vec{c} = (0, 0, 1)a$. Assim, a rede cristalina corresponde aos pontos $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} = (n_1, n_2, n_3)a$, que definem uma rede cúbica simples. Na estrutura cúbica simples a célula convencional é primitiva. O volume da célula primitiva é $V_{cp} = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| = a^3$. O motivo ou base do cristal CsCl é formado por dois átomos, i.e., existem dois átomos associados a cada ponto da rede cúbica simples, um ião Cs^+ situado em $\vec{\alpha}_1 = (0, 0, 0)$ e um ião Cl^- no centro da célula unitária $\vec{\alpha}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)a$. A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de compostos que cristalizam na estrutura cúbica simples análoga à do CsCl.

Substância	a (nm)	Substância	a (nm)
CsCl	0,411	NH_4Cl	0,387
CsBr	0,429	CuZn	0,294
CsI	0,456	AgMg	0,328
TlCl	0,384	LiHg	0,329
TlBr	0,397	AlNi	0,288
TlI	0,374	BeCu	0,270

Tabela 2.1: Exemplos de compostos que cristalizam em redes cúbicas simples e o respectivo valor do parâmetro de rede a .

2.3.2 Redes cúbicas de corpo centrado

Nos metais alcalinos em que o número de electrões a partilhar é mínimo (um por átomo) e nos dos grupos 5 (V-B) e 6 (VI-B), por exemplo, os cerns atómicos dispõem-se de forma que cada elemento está rodeado de oito átomos, num arranjo em que os núcleos destes oito ocupam os vértices de um cubo de que o primeiro ocupa o centro. Este arranjo designa-se por **empacotamento cúbico centrado**. A maioria dos metais alcalinos cristalizam nesta estrutura, sendo a base constituída por apenas um só átomo. Na

⁸Número de coordenação: (quím.) numa estrutura cristalina, o número de átomos mais próximos de um dado átomo.

Tabela 2.2 indicam-se os parâmetros das estruturas cristalinas de alguns elementos que cristalizam na estrutura cúbica de corpo centrado (ccc).

Elemento	a (nm)	Elemento	a (nm)
Li	0,350	V	0,303
Na	0,428	Nb	0,329
K	0,525	Ta	0,329
Rb	0,569	Cr	0,288
Cs	0,608	Mo	0,314
Ba	0,501	W	0,316

Tabela 2.2: Alguns elementos que cristalizam em redes do tipo ccc.

Um possível conjunto de vectores primitivos da rede cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede a é $\vec{a} = a/2(1, 1, -1)$, $\vec{b} = a/2(-1, 1, 1)$ e $\vec{c} = a/2(1, -1, 1)$. Esta rede é descrita pelo vector $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} = a/2(n_1 - n_2 + n_3, n_1 + n_2 - n_3, -n_1 + n_2 + n_3)$. O volume da célula primitiva é $V_{cp} = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| = a^3/2$.

Como se referiu, os metais alcalinos e, por exemplo, o $\text{Fe}(\alpha)$ cristalizam em estruturas cúbicas de corpo centrado (ccc). Neste caso a base é formada por apenas um átomo, mas a célula cúbica unitária convencional contém dois átomos: um nos vértices (compartilhado) e um no centro.

2.3.3 Redes cúbicas de faces centradas

A rede cúbica de faces centradas é uma das redes que apresenta empacotamento máximo (ver adiante) e, por isso, muitos elementos e compostos apresentam estruturas cristalinas deste tipo. A maioria dos metais mais comuns, como por exemplo, Au, Ag, Al, Cu, $\text{Co}(\beta)$, $\text{Fe}(\gamma)$, $\text{Ni}(\beta)$, Pb e Pt, cristalizam na estrutura cúbica de faces centradas (cfc). A célula cúbica unitária convencional contém quatro átomos: um nos oito vértices (compartilhado com oito outras células adjacentes) e 1 nas seis faces da célula cúbica convencional (que compartilha com outra célula): $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3$.

Na Tabela 2.3 apresentam-se exemplos de substâncias (tanto elementos, como compostos) que cristalizam em redes cúbicas de faces centradas.⁹

Elemento	a (nm)	Substância	a (nm)
Cu	0,361	NaCl	0,563
Ag	0,408	LiF	0,402
Au	0,407	KCl	0,628
Al	0,404	LiBr	0,549
PbS	0,592	MgO	0,420
Al	0,404	LiBr	0,549

Tabela 2.3: Substâncias que cristalizam em redes cfc.

No **empacotamento cúbico de faces centradas** o número de coordenação é doze, com os átomos nos vértices do cubo e nos centros das respectivas faces. A base é formada por um ião de Na^+ e outro

⁹O PbS é também conhecido como galena. A galena é um material semiconductor e foi muito usado para fazer díodos de detecção por contacto metálico nos "rádios de galena". Ainda hoje o PbS é usado em detectores de radiação infravermelha.

de Cl^- , separados por meia aresta do cubo da célula cúbica convencional. Um possível conjunto de vectores fundamentais da rede é $\vec{a} = a/2(1, 1, 0)$, $\vec{b} = a/2(0, 1, 1)$ e $\vec{c} = a/2(1, 0, 1)$. Esta rede é descrita pelo vector $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} = a/2(n_1 + n_3, n_1 + n_2, n_2 + n_3)$. O volume da célula primitiva é $V_{cp} = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| = a^3/4$. Os átomos da base ou motivo estão localizados nos pontos $\vec{\alpha}_1 = (0, 0, 0)$ e $\vec{\alpha}_2 = a/2(1, 0, 0) = 1/2\vec{a} + 1/2\vec{b} - 1/2\vec{c}$. Note-se que uma célula primitiva contém apenas um ião de cada elemento.

A estrutura do cloreto de sódio corresponde à rede de Bravais cúbica de faces centradas, de tal modo que segundo os três eixos principais da célula cúbica convencional há uma alternância de iões de Na^+ e de Cl^- , como mostra a Figura 2.15. A célula unitária convencional possuiu quatro iões de cada elemento ($\frac{1}{2}$ dos 6 nas faces + $\frac{1}{8}$ dos oito nos vértices). As posições dos quatro iões Cl^- são $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$, enquanto que as dos quatro iões Na^+ são $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(0, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 0)$. Cada ião possui como vizinhos mais próximos seis outros iões de sinais opostos (número de coordenação 6). A estrutura do NaCl pode ser vista também como formada por duas redes cúbicas de faces centradas, uma de Na^+ e outra de Cl^- , deslocadas de meia diagonal do cubo da célula cúbica convencional do NaCl, Figura 2.15.

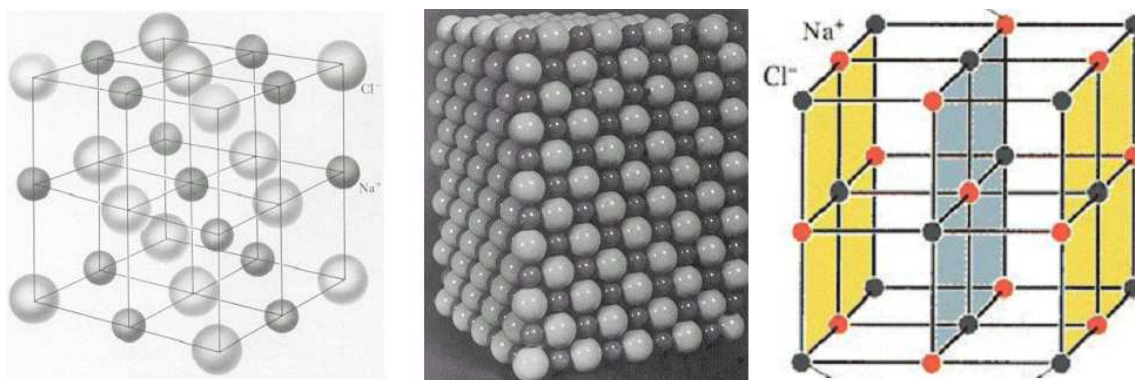


Figura 2.15: Estrutura cristalina do cloreto de sódio.

2.3.4 Estrutura do diamante e do sulfeto de zinco

Muitos cristais cristalizam na mesma estrutura que o diamante ou que o sulfeto de zinco. Dado o seu interesse geral, discutem-se em seguida estas estruturas. Ambas as redes são cúbica de faces centradas.

A estrutura do diamante, forma alotrópica do carbono, é cúbica de faces centradas (cfc) com a base formada por dois átomos de carbono associada a cada ponto da rede. Os dois átomos da base ocupam as posições $(0, 0, 0)$ e $(1/4, 1/4, 1/4)$ numa célula cúbica convencional, e há oito átomos por célula unitária. A célula unitária convencional está indicada na Figura 2.16. A estrutura cristalina do diamante pode ser gerada associando a cada ponto de uma rede cúbica de faces centradas um motivo constituído por dois átomos de carbono com coordenadas fraccionárias $(0,0,0)$ e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.¹⁰ A base primitiva está associada com cada ponto da rede. O cubo unitário convencional contém oito átomos; não existe nenhum

¹⁰Mais adiante serão introduzidas estas coordenadas. Por agora é suficiente saber que um ponto cujas coordenadas fraccionárias são (q, r, s) ocupa uma posição definida por $q\vec{a} + r\vec{b} + s\vec{c}$ relativamente a uma origem convenientemente escolhida.

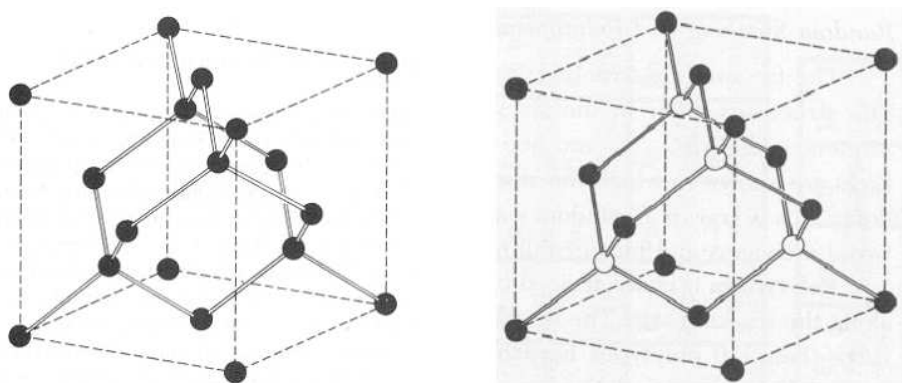


Figura 2.16: Estruturas do diamante e do sulfeto de zinco.

modo de se escolher uma célula primitiva que contenha apenas um átomo de carbono. O valor do parâmetro de rede do diamante é $a = 0,356$ nm. Na estrutura do diamante, cada átomo está rodeado por quatro vizinhos mais próximos, que formam um tetraedro regular cujo centro é o átomo em questão, além dos quais existem doze segundos vizinhos mais próximos. As ligações tetraédricas entre vizinhos resultam de ligações covalente altamente direccionais. O empacotamento na rede do diamante é pouco compacto, apenas 34% do volume da célula é ocupado pelos constituintes, correspondendo apenas a 46% do preenchimento máximo possível de uma estrutura cfc. Esta configuração é também comum em cristais semicondutores elementares. O silício e o germânio (muito importantes na indústria de semicondutores) cristalizam na rede cúbica de faces centradas semelhante à do diamante, com parâmetros de rede a 0,543 nm e 0,565 nm, respectivamente.

O sulfeto de zinco têm uma estrutura idêntica à do diamante, sendo, no entanto, a base formada por dois átomos diferentes, Zn e S, Figura 2.16. Esta estrutura também pode ser vista como sendo formada por duas redes cúbicas de faces centradas, uma com átomos de Zn e outra com átomos de S, deslocadas uma da outra de $\frac{1}{4}$ da diagonal da célula cúbica convencional. Cada célula cúbica convencional unitária tem quatro “moléculas” de ZnS e cada átomo de Zn (ou S) encontra-se no centro de um tetraedro formado por átomos do outro elemento, i.e., cada átomo de Zn tem quatro vizinhos de S a igual distância, e vice-versa, possibilitando uma ligação covalente tetraédrica entre eles. As coordenadas dos átomos de zinco são 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ e as coordenadas dos átomos de enxofre são $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$. Também cristalizam nesta estrutura vários compostos semicondutores formados por elementos dos grupos 13 (III) e 15 (V) e/ou 12 (II) e 16 (VI) da tabela periódica, como, por exemplos, o arsenieto de gálio (GaAs), o fosfeto de índio (InP), o InSb, e o GaSb. Na Tabela 2.4 apresentam-se exemplos de substâncias, tanto elementos como compostos, que cristalizam em redes cúbicas de faces centradas do tipo diamante ou do sulfeto de zinco.

2.3.5 Redes de empacotamento ou empilhamento máximo

Em muitos metais e em sólidos inertes a ligação química é tal que favorece uma grande proximidade entre os elementos envolvidos. Nestes casos, as posições ocupadas pelos átomos podem ser visualizadas imaginando-os como esferas rígidas, encostadas umas às outras por forma a minimizar o volume inter-

Elemento	a (nm)	Substância	a (nm)
C (diamante)	0,356	ZnS	0,563
Si	0,543	GaAs	0,565
Ge	0,565	AlAs	0,566
InSb	0,649	InP	0,586
CdS	0,582	CdTe	0,548

Tabela 2.4: Substâncias que cristalizam na estrutura do diamante e do sulfeto de zinco.

sticial. Na Figura 2.17 indicam-se os empacotamentos correspondente à rede cúbica de corpo centrado e à rede cúbica de faces centradas.

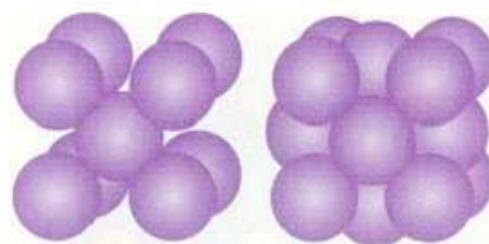


Figura 2.17: Empacotamento das redes cúbicas de corpo centrado e de faces centradas.

As redes que correspondem a empacotamentos nos quais o volume intersticial é mínimo são designadas redes cristalinas de **empacotamento máximo**. Define-se **factor de empacotamento** de uma dada estrutura cristalina como a razão entre o volume ocupado pelos átomos da célula unitária e o volume da célula unitária. Há dois tipos de redes de empacotamento máximo: a *rede cúbica de faces centradas* e a chamada *rede hexagonal compacta* (hc ou hcp), cujo factor de empacotamento é 0,74 (74%).

Para se compreender a razão de existirem apenas estas duas redes de empacotamento máximo, considere-se a Figura 2.18. Na Figura 2.18 representa-se a primeira camada/plano de esferas idênticas de um cristal tridimensional (plano de esferas iguais, dispostas contiguamente, formando uma rede hexagonal bidimensional). Existem dois modos de agrupar esferas equivalentes em camadas regulares e alinhadas de forma a minimizar o volume intersticial. Um dos modos conduz ao empacotamento cúbico de faces centradas e o outro dá origem ao empilhamento hexagonal compacto.

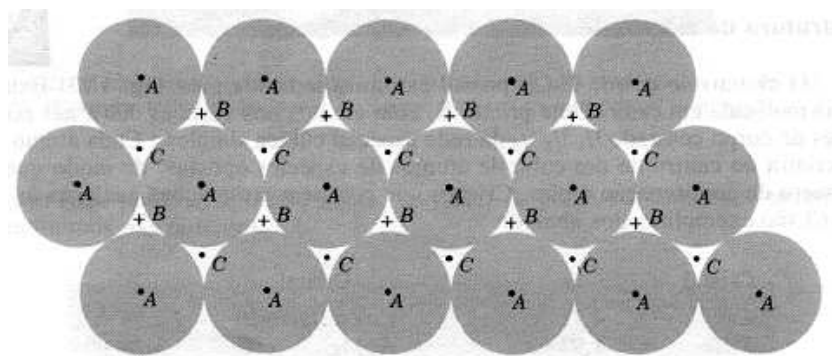


Figura 2.18: As duas possibilidades para o empacotamento máximo.

As esferas são arrumadas, formando uma única camada compacta, colocando-se cada esfera em con-

tacto com outras seis. Os centros das esferas correspondem aos pontos A. Uma segunda camada, semelhante à primeira, pode ser sobreposta colocando-se cada esfera em contacto com três outras da camada inferior. Para maximizar o volume ocupado, os centros das esferas do “segundo andar” deverão ficar nas verticais dos pontos B ou, em alternativa, dos pontos C. Admitindo que se verifica a primeira alternativa, isto é, os centros das esferas do segundo andar ficam sobre os pontos B, as possibilidades de colocação de um terceiro andar levam a que os centros das esferas desta terceira camada devem ocupar posições nas verticais dos espaços intersticiais do segundo andar, ou seja, as verticais dos pontos A (dizendo-se, então, que se trata de um empacotamento do tipo ABABA ...) ou, alternativamente, as verticais dos pontos C (empacotamento do tipo ABCABC ...). As redes com empacotamento do tipo ABC são, de facto, redes cúbicas de faces centradas de empacotamento máximo, parte direita da Figura 2.17. As redes com empacotamento do tipo ABA são redes hexagonais compactas, Figura 2.19.

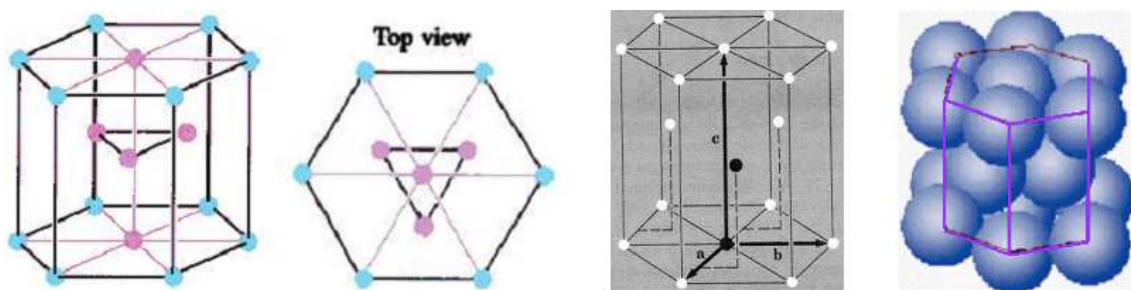


Figura 2.19: A rede hexagonal compacta. Caso do magnésio.

A rede hexagonal compacta (hcp) não é, no sentido estrito, uma rede cristalina, pois os pontos que a formam não são todos equivalentes, como está patente na Figura 2.19: os pontos do plano central não são equivalentes aos das bases. No entanto, a estrutura hcp é a estrutura de cristalização de um número relativamente grande de substâncias. Uma “rede” hexagonal é uma estrutura de empacotamento máximo quando a relação entre os módulos dos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , Fig. 2.19, verifica as seguintes condições:

$$a = b, \quad \alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \quad \gamma = \frac{2}{3}\pi, \quad \text{com } c = \sqrt{\frac{8}{3}}a \simeq 1,63a. \quad (2.12)$$

A rede hexagonal com as características da relação 2.12 designa-se por rede **hexagonal compacta**, **hc** (na terminologia anglo-saxónica “hexagonal close packed”, hcp).

O **empacotamento hexagonal**, Figura 2.19, é bastante comum. Exemplos são o magnésio e o zinco. Na Tabela 2.5 são indicadas algumas substâncias que cristalizam na estrutura hexagonal, bem como os respectivos parâmetros da estrutura.

2.3.6 Exemplos de cristalização noutras estruturas cristalinas

A Tabela 2.6 resume as propriedades das redes cristalinas de elementos que cristalizam em redes trigonais, ortorrômbricas e tetragonais.

Elemento	a (nm)	c (nm)	c/a
Be	0,229	0,358	1,56
Ce	0,365	0,596	1,63
He (2 K)	0,357	5,83	1,63
Mg	0,321	0,521	1,62
Ti	0,295	0,469	1,59
Zn	0,266	0,495	1,86

Tabela 2.5: Elementos com rede hexagonal compacta.

Elemento	Tipo de rede	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha = \beta = \gamma$
Hg	Trigonal	2,99	-	-	$70^{\circ} 45'$
Bi	Trigonal	4,75	-	-	$57^{\circ} 14'$
In	Tetragonal	4,59	-	4,94	-
Sn (branco)	Tetragonal	5,82	-	3,17	-
Ga	Ortorrômica	4,51	4,52	7,64	-
Cl (113 K)	Ortorrômica	6,24	8,26	4,48	-

Tabela 2.6: Exemplos de elementos com redes cristalinas trigonais, tetragonais e ortorrômicas. Os módulos dos vectores fundamentais são também indicados. Os valores redundantes não estão explicitados.

2.3.7 Exemplos de estruturas não periódicas

A idealidade cristalográfica não corresponde necessariamente a uma situação de energia mínima no zero absoluto. Há, na natureza, estruturas não periódicas muito estáveis, metastáveis, com vidas médias muito longas. As estruturas cúbica de corpo centrado (cfc) e hexagonal compacta (hc) possuem planos com agrupamentos compactos de átomos, que apenas diferem quanto à sequência de empilhamento dos planos. Há, contudo, estruturas em que a sequência de empilhamento com agrupamento compacto é aleatória. A configuração de empilhamento aleatório ocorre, por exemplo, em pequenos cristais de cobalto.¹¹ A forma de empilhamento aleatório pode ser considerada cristalina a duas dimensões, apresentando o carácter vítreo na direcção perpendicular ao “plano cristalino”.¹²

O *politipismo* corresponde a uma configuração caracterizada por uma sequência de empilhamento com uma unidade que se repete longamente. O exemplo clássico é o SiC. O politipismo do SiC conhecido como 393R possui uma célula primitiva hexagonal com $a=0.3079$ nm e $c=98,96$ nm. A célula primitiva mais longa observada no SiC é composta de 594 camadas repetidas. No politipismo as sequências de empilhamento não são aleatórias, uma vez que uma dada sequência se repete muitas vezes.

2.4 Direcções e planos cristalinos

Os cristalógrafos desenvolveram uma notação, baseada na utilização de bases formadas com vectores fundamentais, que permite especificar facilmente posições, direcções e planos num cristal. Como foi referido, a estrutura cristalina pode ser caracterizada pelo tipo de rede que apresenta em termos das dimensões, da orientação relativa dos eixos cristalográficos e das operações de simetria que ela admite.

¹¹O cobalto possui duas formas cristalinas comuns, a hc, estável até 400 °C, e a cfc, estável a temperaturas superior a 400 °C. A diferença de energia entre as duas configurações é pequena, à temperatura ambiente.

¹²Uma estrutura vítrea propriamente dita possui carácter aleatório nas três dimensões.

Para além disso, torna-se necessário, frequentemente, caracterizar planos cristalográficos e direcções cristalográficas, bem como especificar a localização do motivo (átomos/moléculas) na célula unitária.

2.4.1 Índices de Miller

Por definição, o vector de posição de qualquer ponto da rede, vector da rede, \vec{R} pode ser escrito como uma combinação linear inteira dos vectores fundamentais primitivos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , isto é,

$$\vec{R} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}, \quad h, k, l \in \mathbf{Z}; \quad (2.13)$$

onde \mathbf{Z} designa o conjunto dos números inteiros.¹³ Como é evidente, se o conjunto de vectores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} for um conjunto fundamental não primitivo, só é possível descrever toda a rede, i.e., obter qualquer vector de rede \vec{R} , se h , k e l forem racionais. Em qualquer caso, os vectores de um conjunto fundamental formam uma base natural para a descrição geométrica e analítica do cristal. Deve-se, no entanto, ter em atenção que, por norma, esta base não é ortonormada e que, portanto, muitas igualdades elementares da geometria analítica de uso comum não são aqui aplicáveis.

Qualquer *plano cristalino* fica perfeitamente definido se forem indicadas as posições de três pontos da rede cristalina não colineares pertencentes ao plano. É conveniente escolher os três pontos não colineares como os pontos correspondentes às intersecções do plano com os três eixos cristalográficos, exprimindo as coordenadas destes pontos em unidades de constantes da rede. Devido à regularidade da rede, um dado plano cristalino contém, para além dos três pontos da rede que o definem, um número infinito de outros pontos de rede, que formam, nesse plano, uma rede cristalina bidimensional. Também por causa desta regularidade, é possível, dado um qualquer plano cristalino, definir uma infinidade de outros planos cristalinos, paralelos ao primeiro. No estudo das estruturas cristalográficas é habitual caracterizar os diferentes planos cristalográficos através dos seus *índices de Miller*, definidos do seguinte modo:

(i) considere-se uma família de planos (conjunto de planos paralelos, igualmente distanciados uns dos outros) numa rede cristalina, de vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , cujas constantes de rede são a , b e c , e uma célula unitária desta rede;

(ii) escolhe-se, nesta célula unitária, o plano (da família considerada) que mais se aproxima do ponto tomado como origem da célula unitária, Figura 2.20,

(iii) exprimem-se as três distâncias que separam a origem da célula unitária dos pontos em que o plano escolhido intersecta cada um dos eixos cristalográficos, definidos pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , em unidades dos parâmetros de rede a , b e c , respectivamente;

(iv) tomam-se os inversos das distâncias, expressas em unidades dos parâmetros de rede a , b e c , e obtêm-se os menores múltiplos inteiros, que se representam, convencionalmente, por os caracteres h , k e l e são agrupados dentro de parêntesis curvos sem quaisquer separadores, vírgulas, espaços, etc., entre eles. Isto é o plano é indicado por (hkl) onde h , k e l correspondem a três inteiros positivos nas mesmas proporções relativas dos inversos das distâncias dos pontos de intersecção do plano com os eixos da rede ao ponto origem da célula, tendo o cuidado de eliminar eventuais factores comuns.¹⁴ Para o plano

¹³Daqui em diante, usa esta expressão referindo-se a uma combinação linear com coeficientes inteiros.

¹⁴Pode demonstrar-se que, se se usar na construção dos índices de Miller o plano que mais se aproxima da origem, os índices obtidos não tem divisores comuns.

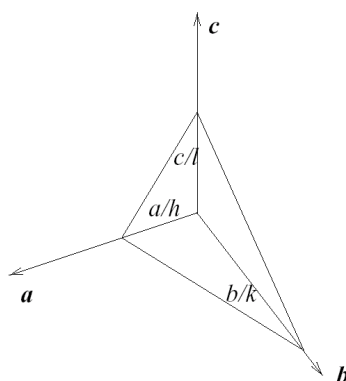


Figura 2.20: Plano cristalino com índices (hkl) . Os parâmetros h , k e l representam os *índices de Miller* que especificam a orientação do plano ou da família de planos cristalinos (paralelos) a que ele pertence.

apresentado na Figura 2.20, os índices de Miller são (hkl) , se os inteiros h , k e l não tiverem divisores comuns.

Por exemplo, a família de planos paralela ao plano definido pelos vectores fundamentais \vec{a} e \vec{b} tem índices de Miller (001) ; os índices de Miller da família de planos paralelos ao que contém as extremidades dos vectores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são (111) ; um plano que contenha os pontos cujos vectores posição \vec{a} , $\vec{b}/2$, $2\vec{c}$, Figura 2.21, pertence a uma família de planos com os índices de Miller (241) .¹⁵ Segue-se a análise deste caso com mais detalhe.

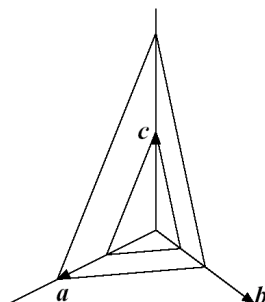


Figura 2.21: Dois planos da família (241) . O triângulo maior representa o plano que corta os eixos cristalográficos nos pontos a , $b/2$, $2c$; o triângulo menor representa o plano que deve ser usado na determinação dos índices de Miller.

O plano em questão cruza os eixos fundamentais em pontos que estão às distâncias a , $b/2$ e $2c$ da origem, segundo as direcções dos eixos fundamentais, passando, em particular, num ponto da rede cujo vector posição é $2\vec{c}$. Contudo, existem nesta família de planos elementos mais próximos da origem. Com efeito, existe um plano cristalino, paralelo ao considerado, que passa no ponto cujo vector posição é \vec{c} , e é este plano que, pela sua maior proximidade à origem, deve ser usado na construção da definição dos índices de Miller. Este plano cruza os eixos cristalográficos em pontos que estão às distâncias $a/2$, $b/4$ e c da origem. Usando como unidades para estas distâncias os módulos dos vectores fundamentais

¹⁵Note-se que o ponto cujo vector posição é $\vec{b}/2$ não é um ponto de rede. No entanto, o plano em questão é de facto um plano de rede, pois contém os pontos da rede cujos vectores posição são \vec{a} , $2\vec{c}$, $\vec{b}-2\vec{c}$.

correspondentes, obtêm-se os números racionais $1/2$, $1/4$ e 1 . Os inversos destes números são 2 , 4 e 1 , e, portanto, esta família de planos tem os índices de Miller (241), como se afirmou inicialmente.

Para os índices de Miller segue-se a convenção de colocar uma barra sobre o índice quando a intersecção ocorre com um dos semi-eixos negativos, i.e., quando a coordenada correspondente à intersecção do plano com um eixo cristalino é negativa. Assim, se para uma dada família de planos resultarem os valores 2 , -3 , 1 para os índices de Miller, o resultado deve ser apresentado como $(\bar{2}\bar{3}1)$. Quando um dado plano é paralelo a um dos eixos fundamentais, neste caso não ocorre intersecção e o valor do índice de Miller correspondente é, por definição, 0 (zero). A Figura 2.22 indica os índices de Miller correspondentes a alguns planos numa rede cúbica.

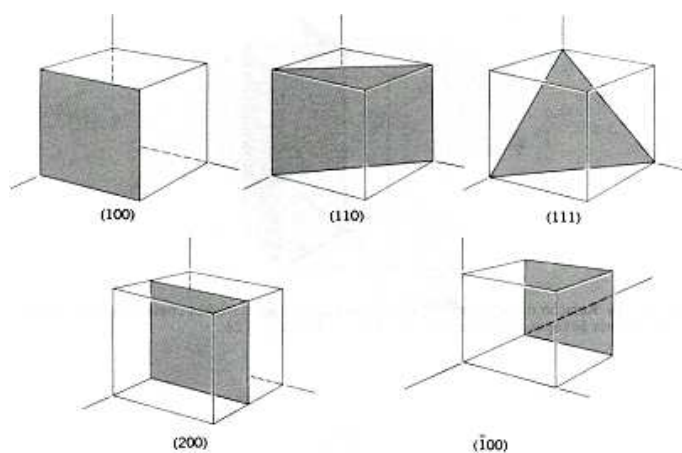


Figura 2.22: Exemplos de índices de Miller numa rede cúbica.

Um conjunto de planos que, devido a relações de simetria, são equivalentes constitui uma *forma cristalográfica*, que é, convencionalmente, indicada incluindo os três índices de um dos planos da forma dentro de chavetas $\{hkl\}$. Assim, o conjunto dos planos paralelos às faces de um cubo constitui uma forma representada por $\{100\}$. Tal como os planos cristalinos são identificados conhecendo três pontos não colineares pertencentes ao plano, é possível definir *direcções cristalinas* a partir de dois pontos da rede, isto é, as *direcções cristalinas* correspondem às direcções definidas por dois pontos da rede cristalina. De forma análoga, uma direcção cristalina qualquer fica definida, relativamente aos eixos cristalográficos, por três índices - os três menores inteiros que estão entre si na mesma relação das componentes de um vector com essa direcção. Habitualmente, escrevem-se estes inteiros entre parêntesis rectos. Seja um vector de rede \vec{R} que une dois pontos contíguos numa dada direcção. De acordo com a equação 2.13, existem três números inteiros ou, quando muito, racionais h , k e l , tais que $\vec{R} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$. Eliminando factores racionais comuns, obtêm-se três números inteiros r , s e t , que identificam a direcção (cristalina) do vector \vec{R} , como sendo a do vector $r\vec{a} + s\vec{b} + t\vec{c}$. Estes três números, na notação cristalográfica adoptada, apresentam-se entre parêntesis rectos e sem quaisquer separadores, vírgulas, espaços, etc., entre eles, como em $[rst]$. Se algum destes inteiros for negativo, é colocada uma barra o índice, como em $[\bar{1}\bar{2}1]$. A título de exemplo, a direcção da diagonal principal numa rede cúbica, isto é, aquela que passa no centro do corpo da célula unitária, partindo da sua origem, é identificada por $[111]$. Num cristal cúbico, a direcção $[rst]$ é perpendicular ao plano (rst) que possui os mesmos índices. As *posições* são definidas

dentro da célula unitária indicando as coordenadas dos pontos, a que se referem as posições, separadas por vírgulas mas sem parêntesis, como indicado na Figura 2.23. Na Figura são indicados vários exemplos de posições e de direcções cristalinas.

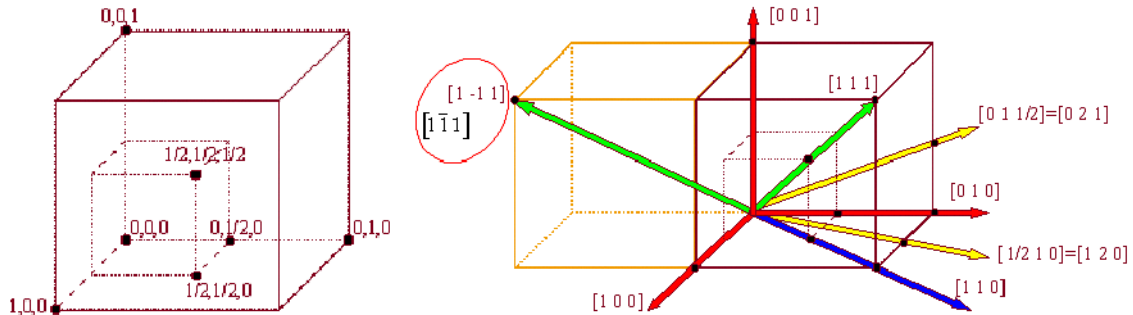


Figura 2.23: Exemplos de direcções cristalinas.

Em resumo, a notação:

- (hkl) representa os índices de Miller de um plano;
- $\{hkl\}$ identifica os planos (hkl) relacionados por um grupo de pontual de simetria;
- $[rst]$ representa os índices de Miller de uma direcção;
- $\langle rst \rangle$ identifica uma família de direcções equivalentes;
- x, y, z representa a posição de uma dada posição (x, y, z) na célula.

2.4.2 Distância interplanar

No próximo capítulo verificar-se-á que a distância entre dois planos consecutivos de uma família de planos paralelos é um parâmetro muito importante no estudo da difracção de radiação pelos cristais. Por esta razão determina-se, de seguida, esta distância. Na Figura 2.24 estão representados as intersecções de um plano com os eixos fundamentais de uma rede cristalina e dois planos de uma família cujos índices são (hkl) .

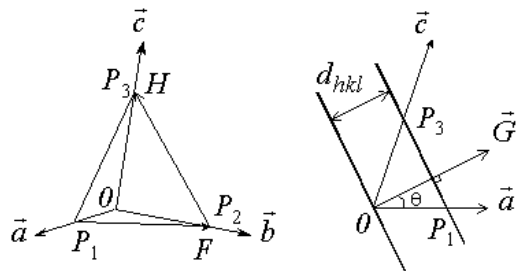


Figura 2.24: Família de planos (hkl) . Distância interplanar dos planos (hkl) .

Pretende-se determinar a distância interplanar d_{hk} entre dois planos consecutivos com índices de Miller (hkl) . Atendendo à parte direita da Figura 2.24, desenhada segundo a direcção do vector \vec{b} , para a manter compreensível, conclui-se que a distância d_{hkl} é igual ao comprimento da projecção do segmento OP_1 segundo a direcção do vector \vec{G}' , perpendicular à família de planos (hkl) . De acordo com a definição dos índices de Miller, o segmento OP_1 tem comprimento a/h e, portanto, $d_{hkl} = (a/h) \cos \theta$.

Determinando o produto interno entre os vectores \vec{a} e G' obtém-se a igualdade:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{G}'}{h \cdot |\vec{G}'|}, \quad (2.14)$$

$$= \frac{\vec{b} \cdot \vec{G}'}{k \cdot |\vec{G}'|}, \quad (2.15)$$

$$= \frac{\vec{c} \cdot \vec{G}'}{l \cdot |\vec{G}'|}, \quad (2.16)$$

onde \vec{G}' representa qualquer vector perpendicular ao plano (hkl) . Um vector \vec{G}' perpendicular ao plano (hkl) é obtido através do produto vectorial de dois vectores não co-lineares deste plano, por exemplo os vectores \vec{H} e \vec{F} representados na Figura 2.24. Estes dois vectores, descritos como combinações lineares dos vectores fundamentais, são:

$$\vec{F} = \vec{P}_2 - \vec{P}_1 = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}, \quad (2.17)$$

$$\vec{H} = \vec{P}_3 - \vec{P}_2 = \frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{b}}{k}, \quad (2.18)$$

onde \vec{P}_j representa os vectores posição dos pontos P_j ($j=1, 2, 3$). Fazendo o produto externo destes dois vectores resulta:

$$\vec{G}' = \vec{F} \times \vec{H} = \frac{1}{hk} \vec{a} \times \vec{b} + \frac{1}{kl} \vec{b} \times \vec{c} + \frac{1}{lh} \vec{c} \times \vec{a} \quad (2.19)$$

e, substituindo em 2.14, obtém-se

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}{hkl|\vec{G}'|}. \quad (2.20)$$

Note-se que o produto misto no numerador da fracção na Equação 2.20 é igual ao volume da célula unitária definida pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , $V_{cu} = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|$. Introduzindo o vector \vec{G}_{hkl} , dado por

$$\vec{G}_{hkl} = hkl \frac{2\pi}{V_{cu}} \vec{G}' = l \frac{2\pi}{V_{cu}} \vec{a} \times \vec{b} + h \frac{2\pi}{V_{cu}} \vec{b} \times \vec{c} + k \frac{2\pi}{V_{cu}} \vec{c} \times \vec{a} \quad (2.21)$$

obtém-se, por fim, para a distância interplanar:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}. \quad (2.22)$$

A expressão 2.22 será usada no próximo capítulo, no estudo da difracção de radiação por cristais, onde também será discutida a importância dos vectores da mesma forma de \vec{G}_{hkl} (equação 2.21), designados *vectores da rede recíproca*, cujo significado também será estudado no próximo capítulo.

Uma vez determinada a distância entre planos da família pode-se determinar a densidade de pontos contidos em cada plano, i.e., o número de pontos por unidade de área da família de planos (hkl) . Considere-se uma célula unitária formada por três vectores da rede. Dois destes vectores, \vec{u} e \vec{v} estão contidos num plano da família (hkl) , Figura 2.25. O terceiro vector, \vec{w} , está ligado a um plano adjacente da mesma família.

Note-se que a célula unitária assim construída contém apenas um ponto de rede e, portanto, é, de facto, primitiva. O volume da célula formada por este três vectores é, como já foi demonstrado, igual a V_{cu} . Este volume também é igual ao volume formado pelos vectores \vec{u} e \vec{v} e um terceiro, que em geral

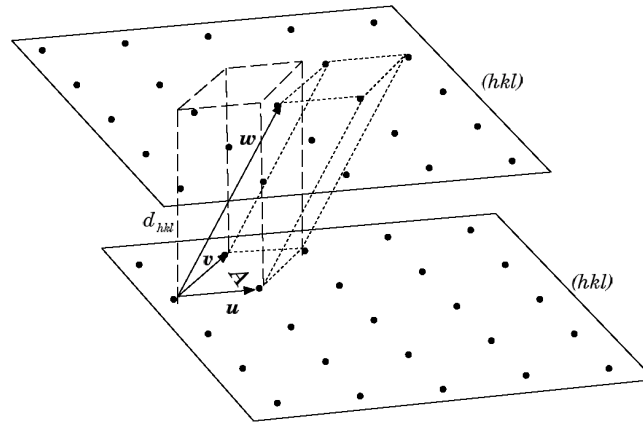


Figura 2.25: Construção para o cálculo da densidade de pontos de rede nos planos de uma família (hkl) .

não é vector da rede, de módulo igual à distância interplanar, d_{hkl} , perpendicular aos planos (hkl) , e que une os dois planos adjacentes. Deste modo, tem-se que:

$$V_{cu} = A \cdot d_{hkl} = |\vec{u} \times \vec{v}| \cdot d_{hkl}, \quad (2.23)$$

sendo o número de pontos da rede por unidade de área dado por

$$\frac{1}{A}, \quad (2.24)$$

onde A é a área definida pelos vectores \vec{a} e \vec{b} , $A = |\vec{a} \times \vec{b}|$. A densidade de pontos num plano (hkl) é, portanto, dada por:

$$\frac{1}{A} = \frac{d_{hkl}}{V_{cu}}. \quad (2.25)$$

2.4.3 Coordenadas fraccionarias

Até agora foram introduzidos vários conceitos úteis no estudo das redes cristalinas, mas pouco foi dito sobre os motivos ou bases, que associados a estas redes, formam os cristais reais.

Tal como as redes cristalinas, os motivos podem ser classificados em categorias gerais, segundo as transformações geométricas que aceitam como operações de simetria. No entanto, este assunto não será abordado nestes notas, por não ser absolutamente indispensável para o estudo que se segue. Contudo, é necessário introduzir uma notação que permita a especificação das posições dos átomos que formam a base da rede cristalina. Esta questão surge porque os átomos que formam o motivo ocupam, em geral, posições não coincidentes com as dos pontos da rede, isto é, o respectivo vector posição não é, em geral, um vector da rede, ou seja, não é uma combinação linear inteira dos vectores fundamentais. Independentemente deste facto, é comum usar-se a base dos vectores fundamentais da rede cristalina, \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , para representar os vectores posição destes átomos que, assim, podem apresentar coordenadas fraccionarias. Note-se que o mesmo acontece para alguns pontos da rede cristalina, sempre que os vectores fundamentais escolhidos para a representar não sejam primitivos.

É, portanto, usual identificar-se a posição de um átomo na célula unitária de um cristal através de um conjunto de três coordenadas x_i , y_i , e z_i , designadas *coordenadas fraccionárias*. Como a definição

sugere, x_i , y_i , e z_i , representam, respectivamente, frações dos parâmetros da célula unitária a , b , e c , respectivamente. Da definição de coordenadas fraccionárias, conclui-se que os seus valores absolutos estão compreendidos no intervalo $[0, 1[$. Por exemplo, usando os vectores fundamentais convencionais para a rede cúbica de corpo centrado, as coordenadas do ponto central são $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Outro caso é a rede cúbica de faces centradas: os pontos centrais das faces da célula unitária convencional têm coordenadas $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Quando se usam para especificar a posição de pontos de rede numa célula unitária (não primitiva), as coordenadas fraccionárias tem origem num vértice da célula unitária. Contudo, quando se usam para indicar as posições dos átomos que formam o motivo, têm origem em cada ponto da rede cristalina. Assim, por exemplo para o diamante, o motivo é formado por dois átomos, com coordenadas $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Para se obter um cristal de diamante, que cristaliza na estrutura cfc, deve-se sobrepor, em cada um dos quatro pontos de rede cfc referidos no parágrafo anterior, dois átomos de carbono, com estas coordenadas, relativamente a uma origem escolhida sobre cada um daqueles pontos da rede.

2.5 Defeitos na rede

Como referido até aqui, o tipo de agregado atómico determina evidentemente as respectivas formas cristalinas. Nos sólidos cristalinos os átomos dispõem-se em arranjos ordenados periódicos constituindo as estruturas cristalinas. Contudo, em cristais reais podem ocorrer desvios quanto à ordenação e quanto à regularidade, designadas por *defeitos* ou *imperfeições*. As próprias fronteiras do cristal correspondem a defeitos cristalinos, na medida em que quebram a periodicidade do cristal. Em materiais de grande pureza as imperfeições representam menos de 1% do volume total da estrutura cristalina. Muitas vezes estes defeitos são suficientes para alterarem as propriedades do sólido.

Há situações em que as imperfeições estruturais são introduzidas intencionalmente, como no caso da dopagem dos semicondutores. Por vezes a substituição de alguns átomos do cristal por outro elemento aquando da formação de ligas metálicas, por exemplo, ocorrem alterações do tipo de empacotamento. O latão,¹⁶ liga CuZn,¹⁷ é um exemplo. Em agregados de átomos metálicos os interstícios podem ser parcialmente ocupados por átomos alheios, como por exemplo B, C, N, com tendências para formarem ligações covalentes. Certas propriedades do agregado metálico são profundamente alteradas. Por exemplo, o aço,¹⁸ que resulta da inclusão de átomos de carbono no ferro, é menos maleável e mais quebradiço como consequência do estabelecimento de ligações covalentes metal-carbono rígidas.

Os tipos de defeitos cristalinos mais comuns são a substituição não intencional de um elemento por outro com propriedades ligeiramente diferentes; pontos da rede desocupados (*lacunas*); átomos em posição não pertencente à rede.¹⁹ Nesta secção, serão discutidas algumas das irregularidades mais comuns.

¹⁶Latão: liga de cobre e zinco, que pode também conter outros metais.

¹⁷Latão tipo β .

¹⁸Liga ferrocárbônica (pode conter outros elementos) que endurece pela têmpera.

¹⁹Ter em atenção que o conceito de lacuna é usado em diferentes áreas, com significados diversos.

2.5.1 Vibrações dos átomos do cristal

Os constituintes da matéria encontram-se permanentemente animados de um movimento de oscilação em torno de posições de equilíbrio, que correspondem aos pontos definidas pela estrutura cristalina. Este movimento designa-se por *agitação térmica*. A amplitude das oscilações é função da temperatura, apresentando o valor mínimo à temperatura de zero absoluto.²⁰

A posição de um átomo situado nominalmente em \vec{r}_j varia no tempo segundo $\vec{r}_j(t) = \vec{r}_{0j} + \vec{u}(t)$. Assume-se que a posição instantânea de cada átomos é independente da posição do vizinho (modelo de Einstein para um sólido). Usando o modelo de um oscilador quântico, verifica-se que existe movimento no zero absoluto, isto é, o movimento do átomo em torno da sua posição de equilíbrio persiste mesmo para $T = 0$ K. Assumindo um oscilador harmónico independente, a energia mínima (energia no ponto zero) de um oscilador harmónico quântico tridimensional no seu estado fundamental é $3\hbar\omega/2$. O quantum de energia associado às vibração da rede é designado por *fonão*. À temperatura ambiente, a separação entre átomos pode variar em mais de 10%, devido à agitação térmica da rede.

2.5.2 Defeitos pontuais

As imperfeições pontuais são irregularidades que se verificam em pontos isolados. Podem ser *lacunas*, *imperfeições intersticiais* e *impurezas*. Uma lacuna corresponde a uma posição desocupada da estrutura cristalina. Um defeito intersticial resulta da ocupação de uma posição não prevista na estrutura cristalina, podendo ou não haver criação de lacuna. A *impureza* ocorre quando há a substituição de um átomo da rede por outro elemento. Estes defeitos podem resultar do empacotamento imperfeito durante a cristalização original ou da agitação térmica em resultado de temperatura elevada.

Um átomo de um cristal pode, sob certas circunstâncias,²¹ abandonar a sua posição na estrutura cristalina (fazendo assim surgir uma lacuna) e fixar-se num interstício. A estes pares lacuna-interstício dá-se o nome de *pares de Frenkel*. Nos cristais iónicos do tipo NaCl, as lacunas aparecem sempre aos pares, por forma a manter a neutralidade eléctrica do cristal. Estes pares de lacunas são designados por *pares de Shottky*.²²

As impurezas correspondem a átomos de espécie química diferente da dos que formam o cristal. Os átomos contaminantes podem ocupar posições da estrutura cristalina, substituindo assim os átomos originais, sendo designadas *impurezas substitucionais*, ou podem ocupar posições que não estão definidas na estrutura, sendo então conhecidas como *impurezas intersticiais*. Por exemplo, o aço é uma solução de carbono em ferro, em que os átomos de carbono correspondem às *impurezas intersticiais* na estrutura cristalina definida pelos átomos de ferro. Em contrapartida, no latão, que é uma liga de cobre e de zinco, os átomos de zinco substituem os de cobre nalgumas posições, constituindo assim impurezas substitucionais do cristal de cobre.

O funcionamento dos dispositivos semicondutores electrónicos e optoelectrónicos comuns, como os díodos, os transístores ou os lasers de díodo, baseia-se na presença de impurezas substitucionais. Em

²⁰A agitação térmica mantém-se mesmo no zero absoluto, em consequência do princípio de incerteza de Heisenberg.

²¹Por exemplo, mediante um aquecimento excessivo.

²²Nos casos de cristais do tipo AB₂, como o cloreto de cálcio (CaCl₂), a neutralidade eléctrica só pode ser assegurada através de “ternos” de lacunas - uma do elemento A por cada duas da espécie B.

geral, estes dispositivos são formados por cristais semicondutores, normalmente de silício, de germânio, de GaAs ou de InP, com várias regiões com impurezas substitucionais de tipo “*n*” (que consistem em átomos com um electrão de valência a mais do que os átomos do cristal) e de tipo “*p*” (cujos átomos tem um electrão de valência a menos).²³

2.5.3 Defeitos em linha

Nas imperfeições em linha, os átomos que quebram a simetria cristalina dispõem-se ao longo de uma linha. Os exemplos mais importantes são as chamadas *deslocações*. Estas imperfeições podem ser o resultado de deformações do cristal, e verificam-se quando um plano cristalino se desloca sobre outro. Na Figura 2.26 está representada uma deslocação e o modo como as deformações do cristal podem fazer surgir deslocações. Há ainda outros tipos de deslocações mas não serão analisados aqui.

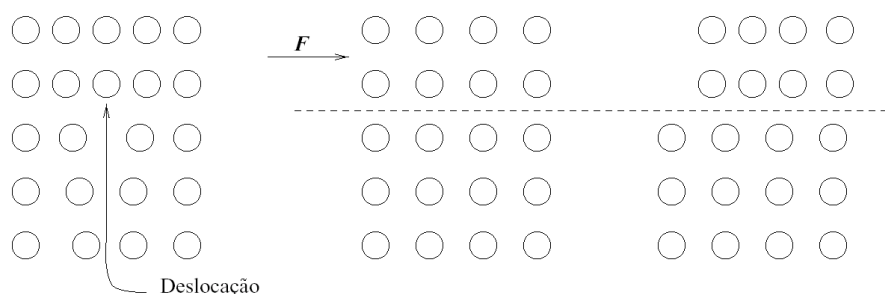


Figura 2.26: Deslocações cristalinas.

Este tipo de defeito ocorre muitas vezes quando se cresce um cristal com uma dada da constante de rede num cristal com parâmetros de rede diferentes, como acontece quando se cresce, epitaxialmente, AlAs em substratos de InP, por exemplo. Os defeitos em linha originam um aumento de energia devido às tensões a que o cristal fica sujeito. Como foi referido, estas imperfeições estão, em geral, ligadas às condições de cristalização.

2.5.4 Defeitos superficiais

As próprias fronteiras dos cristais constituem, como já foi referido, defeitos, que podem ser também classificados como imperfeições superficiais. Os átomos que formam a superfície de um cristal não estão sujeitos às mesmas condições que os átomos do interior. Por exemplo, os átomos da superfície não têm o mesmo número de vizinhos, do que pode resultar em energias de coesão mais elevadas.²⁴ Por outro lado, as imperfeições superficiais, em geral, correspondem às regiões de separação entre zonas distintas dos cristais. Muitos cristais não formam um cristal único, mas agregados policristalinos, também designados por *grãos* ou *cristalites*. Por exemplo, nos cristais de ferro é energeticamente favorável o alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos. No entanto, a agitação térmica contraria esta tendência de alinhamento. Assim, à temperatura ambiente, os cristais de ferro encontram-se usualmente dividi-

²³Duas regiões, no caso dos díodos mais simples, três, no caso dos transístores, ou até mais de dez, no caso de muitos componentes optoelectrónicos como os díodos lasers.

²⁴A energia de coesão corresponde à energia libertada pelos átomos da superfície quando se ligam outros átomos à superfície.

dos em regiões, chamadas *domínios ferromagnéticos*, onde os momentos magnéticos dos átomos tem a mesma orientação, sendo esta diferente de domínio para domínio. As superfícies que separam estes domínios constituem imperfeições superficiais.²⁵ É possível observar, no microscópio óptico, os limites dos grãos em certos cristais, por exemplo, em certos metais polidos e quimicamente atacados durante alguns instantes, após o polimento. Os átomos das áreas de transição entre grãos, porque menos ligados, dissolvem-se mais facilmente no reagente químico do que os átomos no interior dos grãos, resultando que as zonas homogêneas dos grãos reflectem mais luz que os respectivos contornos, que aparecem como linhas escuras.

Por vezes, a fim de melhorar as propriedades de um material, são introduzidas voluntariamente imperfeições por adição de elementos estranhos, obtendo *soluções sólidas*. Quando os átomos do soluto e do solvente (por exemplo, zinco e cobre) têm dimensões e estruturas semelhantes, é possível formar soluções sólidas estáveis. Os átomos do soluto ocupam as posições antes ocupadas por átomos do solvente. Há, em geral, um limite de solubilidade de um material noutro, a partir da qual a rede é alterada. Por exemplo, não é possível obter uma solução estável de zinco e cobre com mais de 40% de zinco. Se a quantidade de zinco for superior a 40% parte do zinco não se dissolve na estrutura, a menos que esta seja alterada. Contudo, no caso de soluções de cobre e níquel não existe limitação pois, estes são completamente miscíveis entre si, visto que os raios atômicos são muito semelhantes. Além das soluções sólidas substitucionais, podem ocorrer também soluções sólidas intersticiais em que os átomos dissolvidos, em geral de dimensões substancialmente menores que as dos átomos do solvente, ocupam posições intersticiais. Exemplos são a solução intersticial formada pela dissolução de carbono no ferro, e na solução em que iões de Fe^{2+} substituem iões de Mg^{2+} na estrutura de óxido de magnésio.

2.6 Nota Final

Neste capítulo lançaram-se as bases para o estudo dos cristais, introduzindo os conceitos de rede cristalina, de base, a notação matemática usada neste domínio, sendo analisadas as estruturas de alguns sólidos.

²⁵Podem ser consideradas superfícies à escala microscópica apenas, já que podem ter várias dezenas de milhar de átomos de espessura.

Capítulo 3

Difracção em cristais e a rede recíproca

Usando apenas o microscópio óptico não é possível determinar a estrutura de um sólido cristalino. Para radiação de comprimento de onda na faixa do visível como, por exemplo, a radiação correspondente ao verde (~ 500 nm), a sobreposição das ondas espalhadas elasticamente pelos átomos do cristal produz a *refracção* e a *reflexão* ópticas comuns.¹ A imagem microscópica directa de uma estrutura cristalina raramente é possível. Se se considerar um microscópio electrónico com um poder de resolução de 0.2 nm, é possível apenas, por exemplo, resolver os planos laminares da grafite. Recorrendo apenas à microscopia electrónica não é fácil determinar, com precisão, a estrutura cristalina de substâncias não conhecidas.

Neste capítulo, estudam-se os processos de difracção de radiação em cristais e a sua utilização na análise de estruturas cristalinas. Será tratado, principalmente, o espalhamento elástico, isto é, o espalhamento em que a radiação espalhada mantém o comprimento de onda da radiação incidente.

3.1 Espalhamento de radiação por cristais

No estudo de estruturas cristalinas são empregues quer ondas electromagnéticas quer feixes corpusculares, já que, à luz da Mecânica Quântica, estes evidenciam também comportamentos ondulatórios. A estrutura cristalina de um sólido é determinada fazendo incidir feixes de fótons de raios-X, de neutrões ou de electrões. Os respectivos padrões de espalhamento de fótons de raios-X, de neutrões ou de electrões provocados pelos cristais são registados e processados. O padrão de difracção de um cristal depende da estrutura cristalina e do comprimento de onda da radiação.

Para que os padrões de difracção obtidos contenham informação relevante sobre a estrutura cristalina, o comprimento de onda da radiação ou das partículas usadas deve ser comparável à distância entre átomos ou planos de átomos, i.e., da ordem de grandeza do parâmetro de rede do cristal. As estruturas cristalinas são, assim, estudadas através da difracção de fótons, de neutrões e de electrões cujas funções de onda associadas têm comprimentos de onda da ordem de 0.1 nm. De facto, e como referido, o nascimento da Física do Estado Sólido com ramo autónomo da Física está associado à publicação do primeiro artigo sobre difracção de raios X em cristais.²

¹Ver por exemplo *QED - A estranha Teoria da Luz e da Matéria*, Richard P. Feynman, Gradiva.

²Por W. Friedrich, P. Knipping e M. Laue (1912).

A radiação ao interagir com os diferentes constituintes da estrutura cristalina (em particular com os electrões e os núcleos dos átomos) produz padrões de difracção característicos da forma como os átomos se distinguem nessa estrutura, à semelhança das impressões digitais humanas. Quando o comprimento de onda é comparável ou menor do que os parâmetros da rede cristalina, os feixes difractados apresentam direcções associadas aos diferentes planos de átomos presentes na amostra. Esta técnica de análise permite determinar, para além da estrutura cristalina de uma substância, a localização dos átomos no «espaço».

A análise do espalhamento elástico da radiação por cristais é um método fundamental no estudo da sua estrutura cristalina. A informação que se obtém das experiências de difracção resulta, fundamentalmente, dos processos de interferência nas várias porções do cristal. Como referido, nestas experiências de espalhamento de radiação em cristais, o comprimento de onda da radiação deve ser próximo das distâncias inter-atómicas típicas nos cristais, ou seja, da ordem de décimas de nanómetro.

A grandeza física envolvida nos processos de espalhamento e de interferência é, no caso dos raios - X, o campo electromagnético, ao passo que no dos feixes corpusculares é a função de onda associada às partículas que os constituem. No entanto, a intensidade medida pelos detectores é proporcional ao quadrado do módulo do campo electromagnético - no caso dos raios-x - ou da função de onda - no caso dos feixes de electrões ou de neutrões.

3.1.1 Raios - X

Por serem de «fácil» produção, detecção e manipulação (focagem, deflexão, etc.), os feixes de radiação electromagnética na região dos raios-x são frequentemente usado nas experiências de difracção em cristais. A radiação interage, principalmente, com as nuvens electrónicas dos átomos das substâncias e, portanto, a sua utilização permite também estimar a distribuição electrónica e, a partir daí, da estrutura cristalográfica e de outras propriedades relevantes dos materiais.

Nas experiências de difracção em cristais usa-se radiação electromagnética na região do espectro dos raios - X, por ser a que apresenta os comprimentos de onda na gama apropriada. A energia de um fóton de raio X relaciona-se com o comprimento de onda λ por $E = h\nu = hc/\lambda$, onde h é a constante de Planck. Em termos de unidades correntemente usadas no laboratório - nanómetro e electrão-volt -, o comprimento de onda expresso em nanómetros relaciona-se com a energia dos fótons através da relação $\lambda(\text{nm}) = \frac{1,24}{E(\text{keV})}$, onde E é a energia em keV (quilo-electrão-volt).³ Para o estudo dos cristais, os fótons devem possuir energia compreendida entre 10 keV e 50 keV.

Os raios X podem ser gerados tanto pela desaceleração de electrões num alvo metálico quanto pela excitação dos electrões dos átomos do alvo. O primeiro processo produz um espectro contínuo largo, muitas vezes designado como *espectro branco*. Do segundo obtêm-se linhas acentuadas.

Um alvo de cobre bombardeado por electrões possui uma linha forte $\text{Cu}K\alpha$ centrada a 0.15418 nm.

Pode-se determinar o comprimento de onda dos raios-X examinando o padrão de difracção de um cristal com estrutura e espaçamento entre átomos conhecidos, da mesma forma que se pode determinar o comprimento de onda da radiação visível analisando o padrão de difracção de uma rede de difracção.

³ 1 eV corresponde à energia cinética adquirida por um electrão acelerado por uma diferença de potencial de 1 V, ou seja $1 \text{ eV} \simeq 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Uma vez conhecido o comprimento de onda dos raios-X, estes podem ser usados para estudar a estrutura de um cristal com estrutura desconhecida, e determinar o espaçamento entre átomos ou planos de átomos.

A difracção de raios-X é de longe a ferramenta experimental mais importante na investigação de estruturas cristalinas. Tem também um papel importante no estudo da estrutura dos líquidos e de moléculas orgânicas. Foi a técnica que mais contribuiu para a descoberta da estrutura em dupla-hélice do ADN, que permitiu muitos dos avanços na área da engenharia e genética molecular.

3.1.2 Electrões

A energia cinética de um electrão está relacionada com o comprimento de onda de de Broglie λ através da relação $E_c = h^2/2m_0\lambda^2$, onde m_0 é a massa do electrão em repouso. Ter em conta que $E_c = p^2/2m_0$, onde p é o momento linear do electrão, $\lambda = h/p$. Nas unidades usadas correntemente no laboratório, $\lambda(\text{nm}) = \frac{1,2}{\sqrt{E_c(\text{eV})}}$. Os electrões devem estar animados de uma energia cinética entre 100 eV e 200 eV, para que o comprimento de onda associado à respectiva função de onda seja comparável às distâncias inter-atómicas típicas dos cristais.

Por serem partículas carregadas e extremamente leves, os electrões interagem fortemente com a matéria. Em consequência, os feixes de electrões não têm «grande» poder de penetração nos sólidos e, por esta razão, são usados quase exclusivamente no estudo de superfícies cristalinas.

3.1.3 Neutrões

Ao contrário dos electrões, os neutrões têm um grande poder de penetração nos sólidos por serem electricamente neutros. Tendo em conta que $E_c = p^2/2m_n$, onde p representa o momento linear do neutrão, e $\lambda = h/p$, a energia cinética do neutrão está relacionada com o comprimento de onda de de Broglie λ associado à partícula através da expressão $E_c = h^2/2m_n\lambda^2$, onde m_n é a massa do neutrão em repouso. Nas unidades correntes, obtém-se $\lambda(\text{nm}) \simeq \frac{0,9}{\sqrt{E_c(\text{meV})}}$. A energia do feixe correspondente ao comprimento de onda de 0.1 nm é ~ 80 meV.

Apesar da sua neutralidade eléctrica, os neutrões apresentam momento magnético diferente de zero e, por isso, interagem electromagneticamente com os electrões, que são os principais responsáveis pelas propriedades magnéticas dos materiais. Estas interacções não são “mascaradas” pelas forças coulombianas, que seriam dominantes se se os neutrões fossem feixes de partículas carregadas, como é o caso dos prótons. Por esta razão, os feixes de neutrões são particularmente indicados para o estudo da distribuição do momento magnético no interior dos sólidos. Em materiais não magnéticos, os neutrões interagem unicamente com os núcleos dos átomos constituintes.

3.1.4 Lei de Bragg

Em 1913, quando estudavam a difracção de radiação electromagnética na matéria, W. H. Bragg e W. L. Bragg notaram que as substâncias cristalinas produzem padrões de difracção de raios-x muito nítidos, ao contrário do que acontece com líquidos ou sólidos não cristalinos. Mais concretamente, observaram que, iluminando um cristal com raios-x com um dado comprimento de onda, a radiação é re-emitada apenas segundo certas direcções bem determinadas. Os Bragg verificaram que repetindo esta experiência com

substâncias não cristalinas a radiação era difundida em todas as direcções. Para explicarem este facto, os Bragg supuseram que esta re-emissão da radiação é resultado da reflexão especular nos diferentes planos cristalinos e que as reflexões em planos paralelos consecutivos devem interferir construtivamente para que se possam observar estes padrões de interferência.

Considerar-se-á, para já, apenas o espalhamento elástica, isto é, o processo no qual a energia dos fotões de raio-X espalhados é igual à dos fotões de raio-X incidentes. Na figura 3.1 representa-se o percurso óptico de dois feixes de raios-X paralelos, propagando-se no plano do papel, que sofrem uma reflexão em dois planos consecutivos de uma dada família de planos cristalinos (planos paralelos adjacentes) que fazem com a direcção dos feixes incidentes um ângulo θ . A diferença de caminhos percorridos pelos dois raios é $2l = 2d \sin \theta$, onde d é a distância interplanar, Figura 3.1. Para que haja interferência construtiva, esta diferença deve conter um número inteiro, n , de comprimentos de onda λ da radiação incidente, de modo que:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

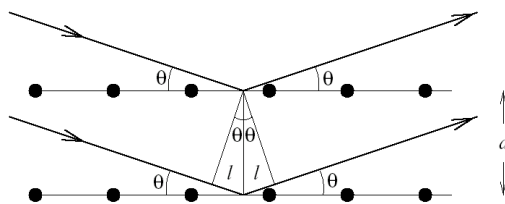


Figura 3.1: Reflexão de Bragg.

A relação 3.1 é conhecida como a *lei de Bragg*. A reflexão de Bragg só ocorre para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. Por esta razão a radiação óptica não pode ser usada para estudar a estrutura cristalina de um cristal. Quando radiação de comprimento de onda bem definido incide num cristal, somente as famílias de planos que apresentam uma dada distância interplanar e uma dada orientação relativamente à radiação incidente, satisfazendo a lei de Bragg, participam na reflexão que contribui para a interferência construtiva da radiação numa dada região do plano de observação. Pode mesmo não haver reflexão (é até o caso mais frequente para uma orientação fixa do cristal e da fonte de radiação monocromática) se não houver nenhuma família de planos nestas condições. Neste caso, a radiação incidente não é espalhada pelo cristal.

Embora a reflexão em cada plano seja especular,⁴ apenas para certos valores do ângulo de incidência θ , as reflexões provenientes de todos os planos se somam construtivamente, porque somente estas estão em fase e formam, portanto, um «forte» feixe «reflectido». Naturalmente, se cada plano fosse um «espelho perfeito» só o primeiro plano do conjunto de planos paralelos seria responsável pela «reflexão», podendo reflectir qualquer comprimento de onda. Porém, cada plano de um cristal reflecte, apenas, cerca de 10^{-3} a 10^{-5} da intensidade da radiação incidente.

⁴Na reflexão especular (como num espelho), o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão.

Ter presente que a lei de Bragg é consequência da periodicidade da rede. A expressão não tem em conta o arranjo de átomos na base (motivo) associada a cada ponto da rede cristalina. A composição da base determina as intensidades relativas das várias ordens de difracção produzidas por um dado conjunto de planos paralelos.

3.2 Métodos experimentais

O padrão de interferência pode ser descrito em termos de reflexões pelos diversos planos. Fortes reflexões - interferência construtiva - ocorrem para as direcções em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de espalhamento e $2d \sin \theta = m\lambda$ é satisfeita: este processo é conhecido como **reflexão de Bragg**. A relação $2d \sin \theta = m\lambda$ é designada como condição de Bragg. Convém referir que o fenómeno resulta de efeitos de interferência. De facto, as reflexões nos vários planos são análogas aos efeitos de interferência em filmes finos. Em resumo, na difracção de raios-x só ocorre interferência construtiva numa dada região do plano de observação, correspondentes às direcções de espalhamento específicas, havendo interferência destrutiva para outras direcções de espalhamento. A distribuição de intensidade resultante é, usualmente, conhecida como padrão de difracção, embora padrão de interferência seja a designação mais apropriada.

Há, basicamente, três métodos para a obtenção de padrões de difracção em cristais: o de Laue, o do cristal rotativo, e o do pó.

3.2.1 Método de Laue

No *método de Laue* faz-se incidir raios-X com uma gama contínua de comprimentos de onda - feixe de espectro branco - sobre um cristal imóvel, figura 3.2. O cristal espalha as componentes da radiação incidente para os quais existem no cristal famílias de planos com distâncias interplanares capazes de satisfazer a lei de Bragg. Estas componentes irão, após a difracção, incidir num ecrã, usualmente uma placa fotográfica ou um detector electrónico de raios-x, para posterior análise. Se a radiação for monocromática poderá não se verificar qualquer interferência construtiva, por não haver no cristal nenhuma família de planos orientada de forma a satisfazer a lei de Bragg. Os padrões de interferência consistem numa série de distribuições de intensidade, dispostas de forma simétrica relativamente ao ponto onde a direcção da radiação incidente intersecta o plano do ecrã (ver figura 3.2).

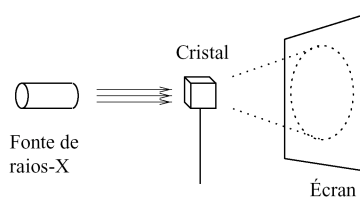


Figura 3.2: Método de Laue: fonte de raios-x policromática, estando o cristal imóvel.

3.2.2 Método do Cristal Rotativo

No método do cristal rotativo, cada família de planos «espera pacientemente» o instante em que a sua orientação relativamente direcção da **radiação monocromática** incidente permita, nos termos da lei de Bragg, a sua participação na interferência construtiva. O cristal roda no interior de um cilindro, figura 3.3, cujas paredes interiores estão revestidas com uma película fotográfica. Um orifício na parede lateral do cilindro permite a entrada do feixe monocromático incidente.

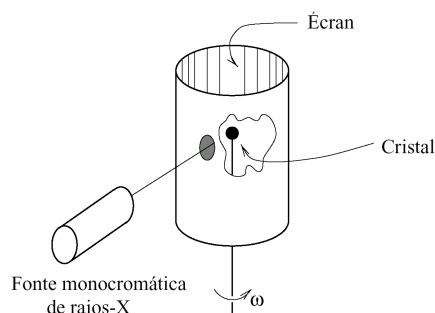


Figura 3.3: Método do cristal rotativo: radiação monocromática incidindo no cristal em rotação.

No método do cristal rotativo, em cada instante apenas algumas famílias de planos participam no processo de difracção: aquelas que estão correctamente alinhadas e que apresentam uma distância interplanar capaz de satisfazer a lei de Bragg.

3.2.3 Método do Pó

Se, em vez de um único cristal, se usar um grande número de cristais na região de incidência do feixe monocromático, e cada cristal estiver orientado de maneira arbitrária, então, mesmo com a amostra fixa, qualquer família de planos teria, nalgum cristal, a orientação necessária para satisfazer a lei de Bragg, podendo participar na difracção. É nesta ideia que se baseia o chamado *método do pó* ou de *Debye*. Neste procedimento, em vez de se usar um só cristal da amostra, usa-se um cristal fragmentado em pequenos grãos em que cada um funciona como um pequeno cristal com as suas direcções privilegiadas de espalhamento, Figura 3.4.⁵

3.3 Condição de Laue e a Rede recíproca

Quando um feixe de raios-X incide num cristal é espalhado (i.e., é absorvido e re-emitido) pelos átomos do cristal. É de esperar que as ondas espalhadas produzam padrões de interferência idênticos às distribuições das ondas difractadas numa rede de difracção bidimensional. De facto, uma rede tridimensional correspondente a uma distribuição espacial regular de centros difusores dá origem a máximos de interferência segundo certas direcções preferenciais.

Na dedução da lei de Bragg fez-se a suposição que o espalhamento de radiação pelos cristais se faz por reflexão em planos cristalinos. A validade desta suposição não é nada óbvia, já que os processos de reflexão

⁵É trivial verificar que um grão de areia com cerca de 0,01 mm (10 μm) de diâmetro contém cerca de 1000 átomos, podendo ser, por isso, considerado ainda um cristal macroscópico.

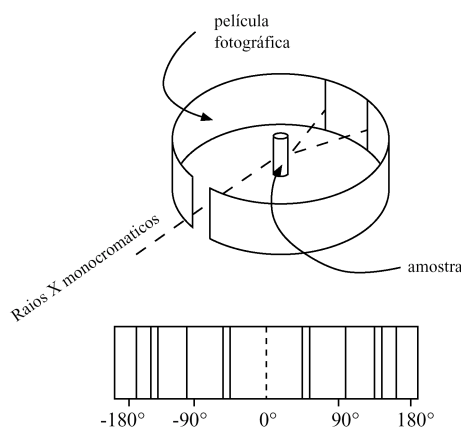


Figura 3.4: Esquema da montagem usada no método do pó e aspecto da película após revelação.

geométrica ocorrem em superfícies de separação de dois meios com índices de refração diferentes, e não em planos cristalinos abstractos sem qualquer materialidade. Acresce ainda que a *óptica geométrica* não é aplicável neste domínio, porque os comprimentos de onda das radiações envolvidas nestes processos são da ordem de grandeza das dimensões lineares dos objectos em que incidem.

Em 1912, Friederich Knipping e Max von Laue usaram os átomos de um cristal como rede tridimensional. Usando luz visível apenas se observa a componente difractada de ordem zero ($m = 0$), uma vez que o comprimento de onda da radiação é muito maior que o passo da rede, que é uma situação equivalente àquela em que $\theta' = \theta$, reflexão especular. Fazendo incidir um feixe de raios-x de espectro *branco* num cristal de espessura reduzida, cujo intervalo de comprimentos de onda é da ordem das distâncias inter-atómicas, a chapa fotográfica obtida revela um padrão de Fraunhofer regular.

3.3.1 Condição de Laue

Max Laue, em 1912, propôs um tratamento mais natural do processo de espalhamento de radiação por cristais. Um cristal, conforme foi já várias vezes referido, consiste num conjunto de “blocos” nanoscópicos idênticos - agrupamento de átomos ou moléculas que formam o motivo do cristal - colocados regularmente nos pontos da rede de Bravais correspondente. Quando incide radiação no cristal, os constituintes deste re-emitem a radiação em todas as direcções, observando-se fortes intensidades de radiação nas direcções em que a radiação re-emitada por todos estes constituintes interfere construtivamente.

Considerem-se dois destes centros dispersivos, separados de um vector da rede cristalina \vec{R} , figura 3.5. Neles incide radiação de comprimento de onda λ , segundo a direcção definida pelo versor \hat{n} , Figura 3.5. A Figura 3.5 representa um diagrama da dispersão elástica de radiação por duas células unitárias de um cristal. Para que numa direcção definida pelo versor \hat{n}' se verifique interferência construtiva é necessário que a diferença entre os caminhos ópticos seguidos pelas ondas que incidem em cada um dos dois centros dispersivos considerados seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação. O percurso correspondente a esta diferença está realçado na Figura 3.5, sendo o seu comprimento dado por $\delta_1 + \delta_2$. Da Figura 3.5, pode concluir-se que:

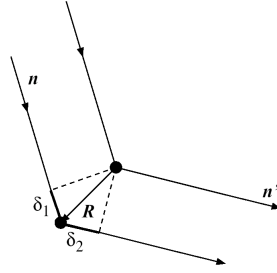


Figura 3.5: Dispersão elástica de radiação por duas células unitárias de um cristal.

$$\delta_1 = \vec{R} \cdot \hat{n} \quad (3.2)$$

$$\delta_2 = -\vec{R} \cdot \hat{n}', \quad (3.3)$$

de forma que a condição para a interferência construtiva é:

$$\vec{R} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda, \quad (3.4)$$

onde m é um número inteiro. Multiplicando ambos os membros da equação 3.4 por $2\pi/\lambda$, e tendo em conta que $\vec{k} = 2\pi\hat{n}/\lambda$ é o vector de onda da radiação incidente, e que $\vec{k}' = 2\pi\hat{n}'/\lambda$ representa o vector de onda da radiação espalhada, resulta

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m. \quad (3.5)$$

Esta é a condição para que a radiação reemitida pelas duas células unitárias representadas na Figura 3.5 interfira construtivamente na direcção do vector \vec{k}' .

Considerando, agora, todo o cristal e não somente duas células unitárias, obtém-se uma condição semelhante à equação 3.5, mas que tem que se verificar para todos os vectores da rede cristalina \vec{R} :

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{N}, \forall \vec{R} \in \text{rede cristalina}. \quad (3.6)$$

Esta relação corresponde à *condição de Laue* para o espalhamento de radiação.

3.3.2 Rede recíproca

É possível, a partir dos vectores unitários primitivos da rede cristalina directa, definir três novos vectores \vec{A} , \vec{B} , e \vec{C} :

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.7)$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.8)$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad (3.9)$$

onde \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os vectores fundamentais da rede directa associada à estrutura cristalina em estudo, ou seja, da rede definida pelos vectores \vec{R} . É possível mostrar que se \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} não coplanares, então \vec{A} , \vec{B} , \vec{C}

também não o são (o leitor é aconselhado a tentar fazer esta demonstração) e, portanto, servem como base num espaço 3D.

Da mesma forma que um vector da rede cristalina \vec{R} pode ser escrito como uma combinação linear *inteira* dos vectores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , i.e., $\vec{R} = p\vec{a} + q\vec{b} + w\vec{c}$, com p , q , w inteiros, gera a rede cristalina, o conjunto de vector \vec{G} da forma $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$, com h , k e l inteiros, gera uma rede que é a **rede recíproca**, com vectores fundamentais \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} , da rede cristalina primária (também referida como rede directa).⁶

A rede recíproca de uma rede cúbica simples directa com parâmetro de rede a é uma rede cúbica simples com parâmetro de rede $2\pi/a$; a rede recíproca de uma rede cúbica de corpo centrado directa é uma rede cúbica de faces centradas; a rede recíproca de uma rede cúbica de faces centradas directa é uma rede cúbica de corpo centrado.⁷ Recomenda-se ao aluno a verificação.

3.3.3 Rede recíproca e a condição de Laue

Qualquer vector \vec{E} definido na base \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} , é dado por

$$\vec{E} = x\vec{A} + y\vec{B} + z\vec{C}. \quad (3.10)$$

onde as três quantidades adimensionais x , y , e z são as componentes de \vec{E} nesta base. Pode-se mostrar que todos os vectores $\vec{E} = (\vec{k} - \vec{k}') = x\vec{A} + y\vec{B} + z\vec{C}$ da rede recíproca, da rede directa formada pelos vectores \vec{R} , satisfazem a *condição de Laue* para o espalhamento de radiação se e só se x , y , z são inteiros (se x , y , e z não forem inteiros \vec{E} não é um vector da rede recíproca), i.e., $\vec{E} \propto \vec{G}$.

Seja um vector \vec{R} da rede directa, que é uma combinação linear *inteira* dos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} :

$$\vec{R} = p\vec{a} + q\vec{b} + w\vec{c}. \quad (3.11)$$

com p , q , w inteiros. Tendo presente que o produto externo de dois vectores é perpendicular a qualquer um deles, $\vec{a} \cdot \vec{B} = \vec{a} \cdot \vec{C} = 0$, etc., o produto interno $\vec{R} \cdot \vec{E}$ é dado por

$$\vec{R} \cdot \vec{E} = (p\vec{a} + q\vec{b} + w\vec{c}) \cdot (x\vec{A} + y\vec{B} + z\vec{C}) \quad (3.12)$$

$$= 2\pi(px + qy + wz). \quad (3.13)$$

Para que se verifique a condição de Laue é necessário que a soma entre parêntesis na equação 3.13 seja um número inteiro, quaisquer que sejam os inteiros p , q , w . Isto só é possível (quaisquer que sejam p , q , w) se x , y , e z forem também inteiros, i.e., se os vectores \vec{E} forem vectores da rede recíproca da forma \vec{G} , obtendo-se $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2m\pi$, com m inteiro de acordo com as equações 3.6 e 3.13, donde se conclui que o conjunto de vectores $\vec{k} - \vec{k}'$ que satisfazem a condição de Laue é da forma:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} = \vec{k} - \vec{k}', \quad (3.14)$$

com h , k , l inteiros e \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} dados pelas equações 3.7-3.9.

O conjunto de todos os valores possíveis de h , k , l na equação 3.14 que satisfazem a condição de Laue, gera a *rede recíproca* definida pelos vectores fundamentais \vec{A} , \vec{B} , e \vec{C} , da rede primitiva com

⁶Note-se que, usando estas definições, a equação 2.21 pode re-escrever-se como $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$.

⁷Ver rede recíproca no capítulo sobre difracção no livro do C. Kittel.

vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . De novo refere-se, para evitar confusão, que a rede definida pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} se designa por *rede primitiva* ou *rede directa*. Os vectores \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} são os vectores fundamentais da rede recíproca.⁸

A condição de Laue pode, portanto, ser enunciada da seguinte forma: ocorre interferência construtiva (e, portanto, difracção) se a diferença entre os vectores de onda da radiação incidente e da radiação espalhada, $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$, for um vector da rede recíproca da rede directa em estudo.

Note-se que a condição de Laue (ou a de Bragg que, como se mostrará, lhe é equivalente) é uma condição apenas necessária, não é suficiente, para se observar um padrão de difracção bem definido. Se, por exemplo, o motivo cristalino contiver vários átomos, verificam-se processos de interferência no interior de cada célula unitária primitiva, que podem impedir a difracção numa dada direcção, mesmo que a condição de Laue (que diz respeito à interferência entre diferentes células unitárias primitivas) a permita. Mais à frente analisa-se este assunto.

3.3.4 Equivalência das condições de Bragg e de Laue

Uma das características mais relevantes da rede recíproca é o facto de os seus vectores \vec{G} , dados pela equação 3.14, serem perpendiculares a planos da rede directa, e de as suas componentes inteiras (h , k , l) estarem relacionadas de forma simples com os índices de Miller (h' k' l') desses planos.

Seja \vec{G} um vector qualquer da rede recíproca

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}, \quad (3.15)$$

com \vec{A} , \vec{B} e \vec{C} dados pelas equações 3.7-3.9 e h , k e l inteiros arbitrários. Podem definir-se três novos números inteiros h' , k' e l' em proporções relativas iguais às apresentadas por h , k e l , mas sem divisores comuns, como

$$h' = h/m \quad (3.16)$$

$$k' = k/m \quad (3.17)$$

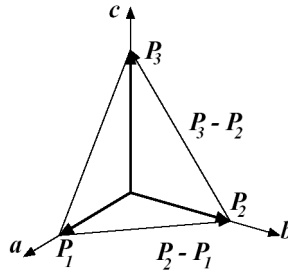
$$l' = l/m \quad (3.18)$$

onde m é o maior divisor comum a h , k e l .

Uma vez que h' , k' e l' não têm, por construção, divisores comuns, o conjunto (h' k' l') pode ser encarado como os índices de Miller de uma família de planos da rede directa. De acordo com a definição de índices de Miller, o plano dessa família que mais se aproxima da origem de uma rede cristalográfica previamente escolhida contém os pontos $\vec{P}_1 = \vec{a}/h'$, $\vec{P}_2 = \vec{b}/k'$, $\vec{P}_3 = \vec{c}/l'$, Figura 3.6.

Os vectores $\vec{P}_2 - \vec{P}_1$ e $\vec{P}_3 - \vec{P}_2$ são dois vectores não colineares do plano (h' k' l'). O vector obtido pelo produto externo dos vectores $\vec{P}_2 - \vec{P}_1$ e $\vec{P}_3 - \vec{P}_2$ é perpendicular ao plano definido por estes dois vectores, assim, o vector $\vec{u} = (\vec{P}_2 - \vec{P}_1) \times (\vec{P}_3 - \vec{P}_2)$ é perpendicular à família de planos considerada. Com

⁸A *rede recíproca* é um conceito recorrente em Física do Estado Sólido. Foi introduzida neste capítulo, mas surge, naturalmente, também no estudo de outros tópicos relativamente independentes do espalhamento de radiação por cristais.


 Figura 3.6: Plano da família $(h' k' l')$ que passa nos pontos $\vec{P}_1, \vec{P}_2, \vec{P}_3$.

um pouco de aritmética obtém-se

$$\begin{aligned}
 \vec{u} &= \frac{1}{h'k'l'}(h'\vec{b} \times \vec{c} + k'\vec{c} \times \vec{a} + l'\vec{a} \times \vec{b}) \\
 &= \frac{1}{h'k'l'} \frac{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}{2\pi} (h'2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} + k'2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} + l'2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}) \\
 &= \frac{1}{h'k'l'} \frac{V_{cu}}{2\pi} (h'\vec{A} + k'\vec{B} + l'\vec{C})
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

onde foram usadas as equações 3.7-3.9 e se introduziu o volume da célula unitária da rede directa $V_{cu} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$. Finalmente, comparando este resultado com a definição na equação 3.15 obtém-se

$$\vec{G}_{hkl} = m \cdot h'k'l' \frac{2\pi}{V_{cu}} \vec{u} \tag{3.20}$$

Os dois vectores \vec{G}_{hkl} e \vec{u} são, como está patente nesta expressão, colineares. Uma vez que \vec{u} é, por construção, perpendicular aos planos da família $(h'k'l')$, também o é \vec{G}_{hkl} .

Como indica o título desta subsecção, existe uma equivalência das condições de Laue e de Bragg. Segue-se a demonstração da equivalência das duas formulações apresentadas, que começa com a análise geométrica da condição de Laue.

Considere-se uma onda plana incidente no cristal com vector de onda \vec{k} , sendo difractada na direcção do vector \vec{k}' , Figura 3.7. Na Figura 3.7 estão representados os vectores \vec{k}, \vec{k}' e a sua diferença $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$ (que, de acordo com a condição de Laue, deve ser um vector da rede recíproca) e um plano que é perpendicular a \vec{G} , que, como se verificou, deve pertencer a uma família de planos da rede directa. Note-se que se a difracção é elástica, os comprimentos de onda das radiações incidente e espalhada têm o mesmo módulo, ou seja, $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = 2\pi/\lambda$.

Uma vez que $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, o triângulo formado por \vec{k}', \vec{G} e \vec{k} (na Figura 3.7, o lado correspondente a \vec{k} aparece a tracejado) é um triângulo isósceles. Logo os ângulos α e α' são iguais ($\alpha = \alpha'$) e, portanto, também o são θ e θ' , ($\theta = \theta'$). Ter em atenção que θ e θ' são os ângulos que as ondas incidente e espalhada fazem com a família de planos perpendicular a \vec{G} . Fica assim justificada a suposição de reflexão geométrica usada no tratamento de Bragg. Falta ainda verificar que a distância interplanar destes planos é exactamente a requerida pela lei de Bragg.

Mostrou-se acima que o vector da rede recíproca $\vec{G}_{hkl} = h'\vec{A} + k'\vec{B} + l'\vec{C}$ é perpendicular à família de planos da rede directa $(h'k'l')$.⁹ Por outro lado, no capítulo anterior (eq. 2.22) verificou-se que a distância

⁹Recorde-se que os índices acentuados h', k' e l' são os definidos nas equações 3.16-3.18.

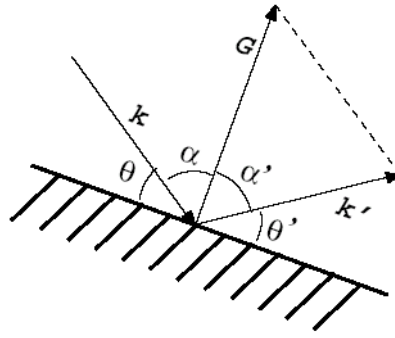


Figura 3.7: Difracção de radiação por um plano cristalino ilustrando a condição de Laue (\vec{G} deve pertencer à rede recíproca) e a condição de Bragg (o espalhamento ocorre por reflexão geométrica em planos cristalinos).

entre os planos desta família é

$$d = d_{h'k'l'} = \frac{2\pi}{|G_{h'k'l'}|} \quad (3.21)$$

$$= \frac{2\pi}{|G_{hkl}|} m. \quad (3.22)$$

Da Figura 3.7, e tendo em conta que o triângulo é isósceles, obtém-se

$$|\vec{G}_{hkl}| = 2|k| \sin \theta, \quad (3.23)$$

onde 2θ representa o ângulo entre os vectores de onda incidente e o vector de onda da onda espalhada. Substituindo este resultado na equação 3.22, com $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$, obtém-se a lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (3.24)$$

ficando assim demonstrada a equivalência entre os tratamentos de Bragg e de Laue.

Os vectores \vec{A} , \vec{B} , e \vec{C} definem uma célula unitária primitiva da rede recíproca da rede inicial. Cada estrutura cristalina possui duas redes: a rede cristalina e a rede recíproca. O padrão de difracção de um cristal pode ser encarado como uma representação da rede recíproca do cristal, em contraste com a imagem microscópica, que é uma representação da estrutura cristalina real. Estas duas redes estão relacionadas pelas expressões acima. Quando um cristal roda, tanto a rede cristalina como a rede recíproca giram. Os vectores da rede cristalina têm dimensão de [comprimento]; os vectores da rede recíproca possuem dimensão de o inverso de comprimento ($[\text{comprimento}]^{-1}$).

A rede recíproca possui a mesma simetria rotacional da rede primitiva real ou directa. Assim, uma rede directa e a sua rede recíproca pertencem ao mesmo sistema cristalino, embora possam não ser a mesma rede de bravais.

3.3.5 A construção de Ewald

A condição de difracção de Laue pode ser representada geometricamente através da chamada construção de Ewald, Figura 3.8: desenha-se no espaço definido pela rede recíproca da rede cristalina primitiva, o

vector de onda \vec{k} do feixe incidente com origem num ponto da rede recíproca. De seguida, desenha-se uma esfera de raio $k = |\vec{k}|$ com centro na extremidade daquele vector. De acordo com a condição de Laue, são possíveis reflexões/espalhamentos com vectores de onda \vec{k}' se houver, além do ponto de origem do vector \vec{k} desenhado, pontos da rede recíproca na superfície da esfera de raio $k = |\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Os vectores \vec{G} da rede recíproca que ligam a origem do vector \vec{k} a outros pontos da rede recíproca pertencentes à superfície da esfera satisfazem a condição de Laue, permitindo, portanto, “reflexões” de Bragg nos planos cristalinos da rede directa perpendiculares aos vectores \vec{G} da rede recíproca.

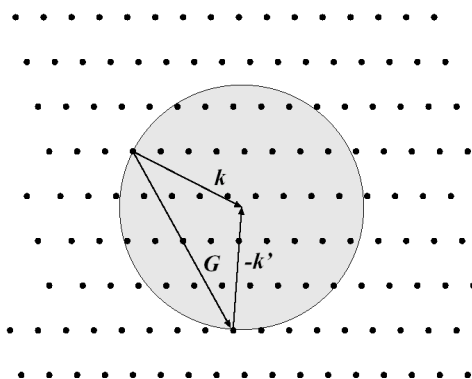


Figura 3.8: A construção de Ewald.

O espaço definido pela rede recíproca da rede cristalina primitiva, e, portanto, pelos vectores \vec{G} , é também designado por *espaço-k*. Designam-se assim, em geral, espaços recíprocos do espaço usual, como o espaço das variáveis das séries/transformadas de Fourier, o espaço ocupado pela rede recíproca, etc. Estes espaços têm *comprimento* com dimensões inversas do comprimento usual.

3.3.6 Zonas de Brillouin

A formulação mais importante para a condição de difracção foi feita por Brillouin, à qual se voltará mais tarde.

A interpretação geométrica de Brillouin da equação $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$ ou $\vec{k} \cdot (\frac{1}{2}\vec{G}) = (\frac{1}{2}G)^2$, equação 3.24, é a seguinte: constrói-se um plano perpendicular ao vector \vec{G} , passando pela mediatriz do segmento definido pelo vector \vec{G} . Qualquer vector \vec{k} com a mesma origem de \vec{G} até este plano satisfará a condição de difracção, i.e., um feixe incidindo no cristal será difractado se o respectivo vector de onda tiver o módulo, a direcção e o sentido exigidos pela relação $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$. O feixe \vec{k}' é espalhado na direcção do vector $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$.

O conjunto de planos bissectores e perpendiculares aos vectores da rede recíproca é de particular importância na teoria da propagação de ondas no cristal, dado que uma onda cujo vector de onda desenhado da origem de um vector da rede recíproca até a um ponto qualquer destes planos, satisfaz a condição de interferência construtiva.

A primeira zona de Brillouin é definida de forma idêntica à da célula de Wigner-Seitz na rede primitiva (rever definição), i.e., a célula primitiva da rede recíproca é conhecida como a primeira zona de Brillouin da rede. A primeira zona de Brillouin é o menor volume inteiramente contido no interior dos planos

bissectores perpendiculares aos vectores da rede recíproca, desenhados a partir da origem e da forma exposta acima. Os planos descritos atrás dividem o espaço- k ¹⁰ do cristal em porções e pedaços desiguais. A região definida pelos planos em torno da origem de \vec{G} é uma célula primitiva da rede recíproca.

A rede recíproca da rede cúbica simples directa é uma rede cúbica simples com parâmetro de rede $2\pi/a$, cujo célula unitária tem volume $\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C} = (2\pi/a)^3$; a da rede cúbica de corpo centrado é uma rede cúbica de faces centradas; por seu lado, a rede recíproca da rede de faces centradas é uma rede de corpo centrado.

3.4 Dedução da amplitude da onda espalhada

No caso de ondas electromagnéticas, as ondas incidentes no cristal induzem um momento dipolar eléctrico oscilante em cada átomo (centro de espalhamento). Estes dipolos actuam como antenas, re-emitindo a energia na forma de ondas esféricas. A distribuição de intensidade num dado plano resulta da sobreposição de todas as ondas re-emitidas pelos diferentes átomos. Este fenómeno é fisicamente diferente do que ocorre numa rede de difracção, onde as ondas “emitidas” pelas fendas da rede estão em fase no plano da rede de difracção (assumindo que a onda incidente é plana e normal ao plano da rede). No caso da “difracção” num cristal, as ondas re-emitidas não estão todas em fase porque as distâncias dos centros de espalhamento à fonte são, em geral, diferentes.

O padrão de interferência num determinado plano é o resultado da sobreposição de todas as ondas espalhadas, que depende das diferenças de caminho percorrido pelas várias ondas difundidas, incluindo as distâncias entre a fonte e os centros de espalhamento (átomos) e destes ao plano de observação. Nas secções anteriores verificou-se que a radiação difundida atinge o plano do observador em fase se: i) o ângulo de incidência for ser igual ao ângulo de espalhamento; ii) a diferença de fase para planos cristalinos adjacentes corresponder a um múltiplo do comprimento de onda da radiação (lei de Bragg). Nas direcções para as quais $2d \sin \theta = m\lambda$ é satisfeita, observa-se um máximo local da intensidade no padrão de interferência.

A condição de Laue impõe que a radiação espalhada por pontos equivalentes do cristal (isto é, pontos separados por vectores da rede cristalina) interfira construtivamente. Assim sendo, não se consideram na descrição de Laue fenómenos de interferência entre centros dispersores a distâncias inferiores às que separam os pontos da rede cristalina e, em particular, não se descreve a interferência devida aos diferentes átomos que formam o motivo da rede cristalina. Pode pois dizer-se, com propriedade, que a análise de Laue é uma aproximação na qual a base da rede cristalina é encarada como um centro dispersor pontual. Desta maneira a teoria não considera os processos de interferência internos à base, processos esses que podem eventualmente *proibir* o espalhamento segundo algumas das direcções permitidas pela lei de Bragg ou pela condição de Laue. É por esta razão que se afirma que a condição de Laue é apenas uma condição necessária mas não suficiente para que ocorra o espalhamento de radiação numa dada direcção.

Nas secções anteriores assumiu-se que a radiação incidente num cristal é espalhada por uma distribuição periódica de cargas pontuais situadas nos pontos das redes cristalinas. De facto, a intensidade

¹⁰Também referido como espaço de Fourier, como se verificará mais adiante.

de espalhamento é proporcional à distribuição espacial dos electrões dentro de cada célula da rede cristalina. Segue-se uma análise física mais detalhada do processo de difracção elástica de radiação por cristais, na qual se consideram os processos de interferência internos ao motivo cristalino. A figura 3.9 representa esquematicamente uma experiência típica do espalhamento de raios-X por um elemento de volume de um cristal.¹¹

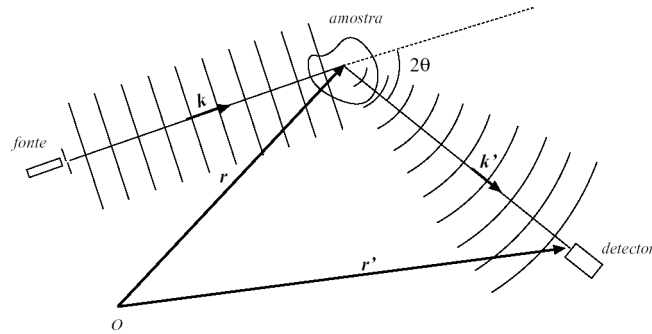


Figura 3.9: Espalhamento de radiação.

Um feixe colimado de raios-X é dirigido a uma amostra do sólido em estudo. O detector mede a intensidade da radiação resultante em função do ângulo 2θ entre a direcção de incidência e a de detecção. Por simplicidade, considera-se que a radiação incidente é monocromática e que a fonte se encontra suficientemente afastada da amostra para que a onda incidente possa ser tratada como uma onda plana.

No caso em estudo é suficiente caracterizar a onda plana indicando apenas o seu vector de onda \vec{k} e a sua frequência angular ω . O vector de onda tem módulo $2\pi/\lambda$ e a direcção de propagação da onda. Assim, usando notação complexa, pode-se escrever a onda plana incidente Φ como¹²

$$\Phi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad (3.25)$$

onde $i = \sqrt{-1}$ e A é a amplitude da onda incidente.

Considere-se a figura 3.10 que representa o espalhamento de radiação por elementos de volume dV separados da distância \vec{r} . A diferença de fase relativos aos feixes espalhados por elementos de volume separados pela distância \vec{r} , Fig. 3.10, é

$$\exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}]. \quad (3.26)$$

A amplitude da onda espalhada por um elemento de volume é proporcional à concentração local de electrões $n(\vec{r})$; a amplitude total da onda espalhada na direcção \vec{k}' é proporcional ao integral do produto do factor de fase $\exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}]$ e de $n(\vec{r})dV$ (proporcional à concentração local de electrões) sobre o

¹¹Para tornar a discussão mais concreta, considera-se, a título de exemplo, a difracção de raios-X. O tratamento de outros tipos de radiações é em tudo análogo, apenas requerendo algumas adaptações, em geral, evidentes.

¹²Esta descrição não inclui a polarização do campo electromagnético ou a orientação do momento magnético das partículas que constituem os feixes corpusculares, sendo assim aplicável apenas aos casos em que estes graus de liberdade não desempenham um papel activo.

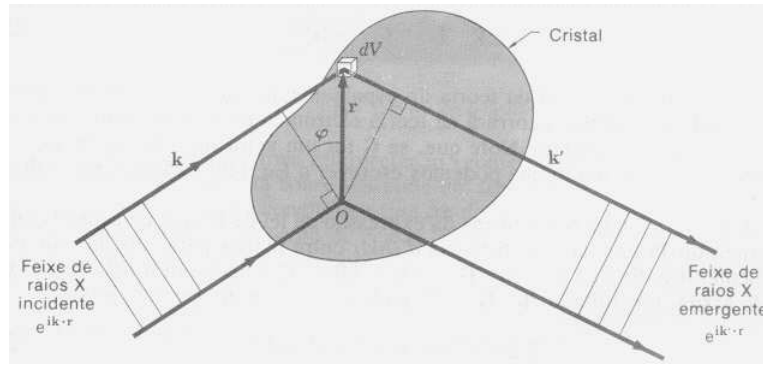


Figura 3.10: Espalhamento de radiação por elementos de volume dV de um cristal separados de \vec{r} .

volume do cristal,

$$\Psi \propto \int n(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] dV = \int n(\vec{r}) \exp[-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}] dV, \quad (3.27)$$

onde o vector $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ é designado vector espalhamento.

Cada estrutura cristalina possui duas redes: a rede cristalina directa e a rede recíproca. O padrão de difracção produzido por um cristal pode ser encarado como uma representação da rede recíproca do cristal, da mesma maneira que a imagem microscópica corresponde a uma representação da estrutura cristalina real. As duas redes estão relacionadas pela definição dos vectores primitivos da rede recíproca a partir dos vectores primitivos da rede directa, equações 3.7-3.9. A rede cristalina é uma rede no espaço real, enquanto que a rede recíproca é uma rede no espaço de Fourier associado (espaço dos vectores de onda).

3.4.1 Análise de Fourier

Como referido anteriormente, um cristal permanece invariante sob qualquer translação da forma $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, onde u , v , e w são inteiros e \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} são os vectores primitivos da rede directa, também designados por eixos cristalinos. Assim, qualquer propriedade física do cristal é invariante sob qualquer translação \vec{T} . A distribuição de cargas, a densidade numérica dos electrões, a densidade «mássica» e a densidade de momentos magnéticos são exemplos de grandezas invariantes sob qualquer translação \vec{T} . Em particular, a função densidade de electrões $n(\vec{r})$ deve ser uma função periódica de \vec{r} com períodos a , b , e c nas direcções dos eixos cristalinos \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} , i.e., $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$.

Uma vez que as propriedades do cristal que mais contribuem para o espalhamento da radiação são periódicas, muitas vezes é mais indicado ou conveniente decompor as funções que descrevem estas propriedades nas suas componentes de Fourier. De facto muitas propriedades do cristal estão relacionadas com as componentes de Fourier da densidade numérica dos electrões.

Considere-se o caso de uma distribuição unidimensional de electrões $n(x)$ de período a correspondente a um cristal unidimensional. A função $n(x)$ pode ser escrita como uma série de Fourier da forma:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi x/a) + S_p \sin(2\pi x/a)], \quad (3.28)$$

onde p é um número inteiro e C_p e S_p são os coeficientes (reais) da série de Fourier. O factor $2\pi p/a$

assegura que $n(x)$ possui período a : $n(x+a) = n(x)$. É conveniente escrever $n(x)$, equação 3.28, como:

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi px/a) = \sum_G n_G \exp(iG \cdot x), \quad (3.29)$$

onde a soma é feita para todos os inteiros p (positivos, negativos e nulos) ou para todos os vectores $G = 2\pi p/a$. Os coeficientes n_p ou n_G são complexos. Para garantir que $n(x)$ seja uma função real, é necessário que $n_{-p}^* = n_p$ ($n_{-G}^* = n_G$), para os quais a soma dos termos em p (G) e $-p$ ($-G$) seja real.

Os pontos $G = 2\pi p/a$ são pontos do espaço de Fourier do cristal unidimensional. De facto, pode-se visualizar os vectores $G = 2\pi p/a$ como definindo uma nova rede que corresponde à rede recíproca da rede unidimensional $n(x)$. Isto é, os pontos da rede recíproca de um cristal identificam os termos permitidos n_G na série de Fourier de $n(x)$.

A extensão da análise de Fourier a funções periódicas tridimensionais conduz a um conjunto de vectores \vec{G} tais que

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (3.30)$$

seja invariante sob todas as translações \vec{T} no cristal. Os vectores \vec{G} da série de Fourier $n(\vec{r})$ são os vectores da rede recíproca. A rede cristalina directa é uma rede no espaço real; a rede recíproca é uma rede no espaço de Fourier associado à rede cristalina directa. Os vectores de onda são sempre desenhados no espaço de Fourier, espaço da rede recíproca.

Uma vez que a série de Fourier da densidade de electrões possui a desejável invariância sob qualquer translação cristalina $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (3.31)$$

resulta que $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = 1$, i.e.,

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi m, \quad (3.32)$$

com m inteiro. A equação 3.32 é idêntica à equação 3.6, fazendo $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$ (rever Secção 3.3.1). O conjunto de vectores \vec{G} da rede recíproca determina as possíveis reflexões dos raios-x.

3.4.2 Espalhamento elástico de radiação

Introduzindo as componentes de Fourier de $n(\vec{r})$ na equação 3.27, a amplitude de um feixe de raios-x espalhado elasticamente por uma estrutura cristalina é proporcional à transformada de Fourier, isto é, aos coeficientes de Fourier n_G , da concentração de electrões $n(\vec{r})$:

$$\Psi \propto \sum_G \int n_G \exp[i(\vec{G} - \Delta\vec{k})\vec{r}] dV. \quad (3.33)$$

No espalhamento elástico, a energia dos fotões $\hbar\omega$ é conservada, de modo que a frequência $\omega' = ck'$ do feixe espalhado é igual à frequência do feixe incidente $\omega = ck$, sendo, portanto, os módulos dos vectores de onda incidente e espalhado iguais, $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Da equação 3.33 conclui-se que a amplitude da onda espalhada por um elemento dV só é significativa quando o vector espalhamento $\Delta\vec{k} (= \vec{k}' - \vec{k})$, Fig. 3.11, é igual a um vector \vec{G} da rede recíproca do cristal.

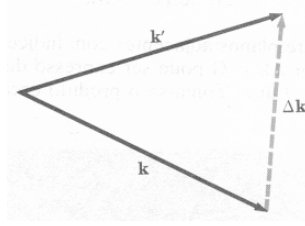


Figura 3.11: Condição de espalhamento elástico: $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$.

Quando a condição de difracção $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ é satisfeita, a amplitude de espalhamento é dada pela equação 3.27. Para um cristal com N células, a equação 3.27 toma a forma:

$$\Psi \propto N \int_{cu} n(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] dV = N\varphi_G. \quad (3.34)$$

A quantidade φ designa-se factor de estrutura. É definida a partir do integral de volume sobre uma célula, com $\vec{r} = \vec{0}$ num dos seus vértices.

É comum escrever a concentração electrónica numa célula como a sobreposição das distribuições de concentração dos electrões associadas a cada um dos átomos da célula. Como referido no capítulo 2, a estrutura cristalina forma-se pela sobreposição de uma base sobre cada ponto da rede cristalina, i.e., a estrutura cristalina é formada colocando a base em cada ponto da rede cristalina. A base pode ser constituída por apenas um só átomo, como no caso dos cristais de gases inertes e da maioria dos metais. Contudo, muitos dos cristais possuem estruturas cujas bases são formadas por muitos átomos. A posição do centro do átomo j da base de uma estrutura definida pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} pode ser escrita em relação ao ponto $(0, 0, 0)$ da célula primitiva como

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \quad (3.35)$$

com $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

Por exemplo, o cristal de CsCl, que cristaliza numa estrutura cúbica simples, tem dois átomos por base, um de Cs e outro do Cl; se se começar a formar a estrutura cristalina colocando um átomo de Cs no ponto 000 da célula primitiva da rede cúbica simples, o átomo de Cl ocupara a posição $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (que não é um ponto da rede cúbica simples).

Seja \vec{r}_j o vector de posição do centro do átomo j . A contribuição do átomo j para a densidade electrónica em \vec{r} pode ser definida como $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$. A concentração electrónica total em \vec{r} , devida a todos os átomos da base da célula é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (3.36)$$

onde s representa o número de átomos da base. O factor de estrutura da base pode ser escrito como:

$$\varphi = \sum_{j=1}^s \int_{cu} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] dV = \sum_{j=1}^s \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j] \int_{cu} n_j(\vec{\rho}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}] dV, \quad (3.37)$$

onde $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$. O poder de espalhamento da radiação por um átomo é dada pelo *factor de forma atómico*, que se define como:

$$f_j = \int_{at} n_j(\vec{\rho}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}] dV. \quad (3.38)$$

Este parâmetro depende do número e da distribuição de electrões, do comprimento de onda e do ângulo de espalhamento da radiação. Estes factores aparecem devido aos efeitos de interferência no interior do átomo, que surgem por causa da sua dimensão finita.

O factor de estrutura da base pode ser re-escrito como:

$$\varphi = \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j]. \quad (3.39)$$

Escrevendo-se a posição do átomo j da base na célula definida pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , como $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$, com $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$,¹³ o factor de estrutura da base φ , para a reflexão $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ toma a forma:

$$\varphi(hkl) = \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i2\pi(x_jh + y_jk + z_jl)]. \quad (3.40)$$

O factor de estrutura da base φ é, em geral, uma grandeza complexa. A intensidade espalhada é proporcional a $\varphi^* \varphi$. Quando φ é igual a zero, é nula a intensidade espalhada associada a uma reflexão \vec{G}_{hkl} permitida pela rede directa (espacial), i.e, quando $\varphi = 0$ não é observado nenhum máximo correspondente à reflexão \vec{G}_{hkl} . O factor de estrutura pode cancelar algumas das reflexões permitidas pela rede espacial. As reflexões ausentes ajudam, também, a determinar a estrutura.

Determina-se em seguida o factor de estrutura para algumas redes cristalinas, que serão descritas em termos dos vectores fundamentais da rede cúbica simples, $\vec{a} = (1, 0, 0)a$, $\vec{b} = (0, 1, 0)a$ e $\vec{c} = (0, 0, 1)a$, daqui em diante referida como célula cúbica convencional.

Factor de estrutura da rede ccc

A base da rede cúbica de corpo centrado (ccc), descrita na célula cúbica simples $\vec{a} = (1, 0, 0)a$, $\vec{b} = (0, 1, 0)a$ e $\vec{c} = (0, 0, 1)a$, possui «átomos» idênticos nas posições $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ e $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$, isto é, a base é formada por dois «átomos» nos pontos $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ e $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$.¹⁴ Assim, o factor de estrutura da base da rede ccc descrita na célula cúbica convencional é dada por:

$$\varphi = f\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}, \quad (3.41)$$

onde f representa o factor de forma atómico do «átomo». O valor de φ é igual a zero quando a exponencial é igual a -1, o que acontece sempre que o seu argumento seja igual a $-i\pi$ vezes um número ímpar, i.e., quando $h + k + l$ for inteiro ímpar. Se $h + k + l$ for inteiro par, o factor de estrutura é igual a $2f$.

O sódio metálico possui estrutura ccc. O espectro de difracção não contém, por exemplo, as linhas (100), (300), (111) ou (221), mas contém linhas como (200), (110) e (222). (Convém ter presente que os índices (hkl) se referem à célula cúbica convencional.) A anulação da reflexão (100) na rede ccc ocorre porque os planos definidos pelos átomos dos vértices e do centro do cubo são idênticos em composição. O mesmo se verifica na estrutura hcp com a respectiva base referida à célula hexagonal convencional.

Convém ter presente que se forem usados os vectores primitivos que geram a rede cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede a , $\vec{a} = a/2(1, 1, -1)$, $\vec{b} = a/2(-1, 1, 1)$ e $\vec{c} = a/2(1, -1, 1)$, e a base

¹³Rever Secção 2.4.3.

¹⁴Rever Secção 2.4.3.

referida à célula primitivas formada por estes vectores tiver apenas um átomo por ponto de rede, como é o caso do sódio, por exemplo, o factor de estrutura nunca se anula, i.e., todos os planos pertencentes à rede ccc que satisfazem a lei de Bragg produzem o espalhamento de radiação. Como exercício recomenda-se que o aluno determine φ neste caso.

Factor de estrutura da rede cfc

A base da estrutura cfc referida à célula cúbica convencional, $\vec{a} = (1, 0, 0)a$, $\vec{b} = (0, 1, 0)a$ e $\vec{c} = (0, 0, 1)a$, possui átomos idênticos nos pontos 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$,¹⁵ obtendo-se:

$$\varphi = f\{1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)]\}. \quad (3.42)$$

Novamente, convém ter presente que os índices (hkl) se referem à célula cúbica convencional.

Se **todos** os índice forem números pares ou ímpares, $\varphi = 4f$. Porém, quando **apenas um** dos índices for par ou ímpar, o factor de estrutura é nulo, e os planos com um índice par ou um índice ímpar não produzem um máximo de difracção. Assim, na rede cfc não pode ocorrer nenhuma reflexão para índices parcialmente pares e parcialmente ímpares.

Este resultado é ilustrado de modo bastante elegante na figura 3.12: tanto o KCl como o KBr cristalizam na estrutura cfc. Contudo, a estrutura do KCl assemelha-se à de um cristal cúbico simples porque os iões K^+ e Cl^- possuem igual número de electrões e, portanto, os seus factores de forma atômicos, $f(K^+)$ e $f(Cl^-)$, são praticamente iguais, sendo portanto idênticos quanto ao espalhamento da radiação. Como consequência as amplitudes de espalhamento são também idênticas. Deste modo, *perante* raios-x, o cristal comporta-se como se fosse uma rede cúbica simples mono-atômica, sendo o parâmetro de rede igual a $a/2$. No caso do KBr os factores de forma dos iões K^+ e Br^- são significativamente diferentes e todas as «reflexões» permitidas pela lei de Bragg estão presentes.

Mais uma vez, convém ter presente que se forem usados os vectores primitivos que geram a rede cúbica de faces centradas, $\vec{a} = a/2(1, 1, 0)$, $\vec{b} = a/2(1, 0, 1)$ e $\vec{c} = a/2(0, 1, 1)$, e a base, referida à célula primitiva formada por estes vectores, tiver apenas um átomo por ponto da rede, que é o caso do ouro, por exemplo, o factor de estrutura nunca se anula, i.e., todos os planos possíveis produzem o espalhamento de radiação. Como exercício recomenda-se a determinação de φ neste caso.

Exercício: Factor de estrutura do diamante

A estrutura cristalina do diamante pode ser considerada uma estrutura cúbica de faces centradas com a base formada por dois átomos de carbono, um situado em 000 e outro na posição $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (rever Secção 2.3.4). Contudo, considerando a célula cúbica convencional, existem oito átomos por célula.

- Determine o factor de estrutura desta base.
- Determine os zero de φ para o diamante e mostre que as reflexões permitidas na estrutura do diamante satisfazem a relação $h+k+l = 4n$, onde todos os índices são pares ou ímpares e n é um inteiro qualquer.¹⁶

¹⁵Rever Secção 2.4.3.

¹⁶Ver problemas do capítulo sobre difracção do livro do Kittel.

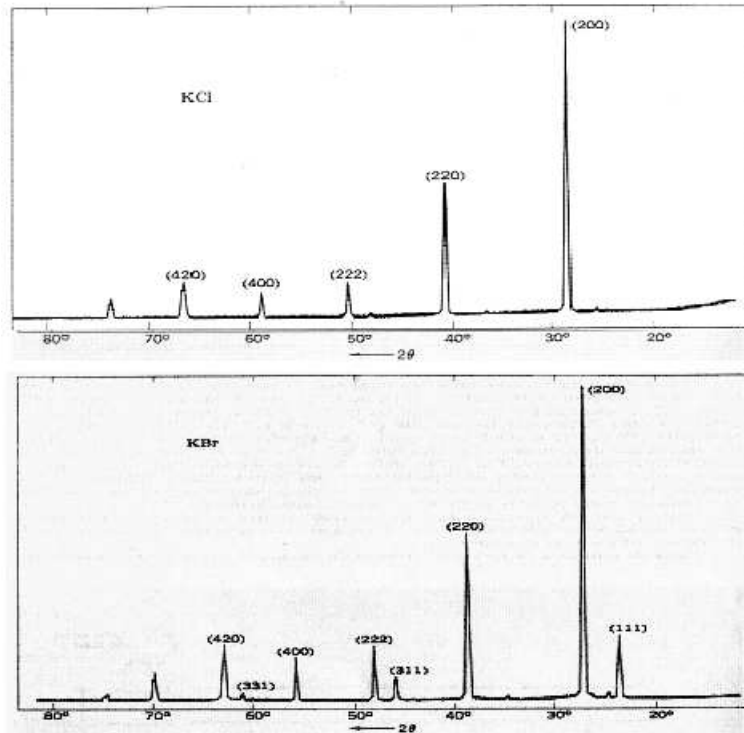


Figura 3.12: Comparação entre as reflexões de raios-X produzidas em pós de cristais KCl e KBr. Os índices (hkl) referem-se à célula cúbica convencional.

Factor de forma atómico

Assumindo que \vec{r} faz um ângulo α com \vec{G} , então $\vec{G} \cdot \vec{r} = Gr \cos \alpha$. Assumindo como esfericamente simétrica a distribuição de electrões em relação à origem, o factor de forma atómico toma a forma:

$$f_j = 2\pi \int_{cu} n_j(\vec{r}) \exp[-iGr \cos \alpha] r^2 dr d(\cos \alpha) \tag{3.43}$$

$$= 2\pi \int_{cu} n_j(\vec{r}) \frac{\exp(iGr) - \exp(-iGr)}{iGr} r^2 dr \tag{3.44}$$

$$= 4\pi \int_{cu} n_j(\vec{r}) \frac{\sin(iGr)}{Gr} r^2 dr. \tag{3.45}$$

Se a densidade total de electrões estivesse concentrada em $r = 0$, só $Gr = 0$ contribuiria para o integrando. Neste caso, $\sin(Gr)/Gr = 1$, e $f_j = 4\pi \int n_j(r)r^2 dr = Z$, onde Z é o número de electrões no átomo. Pode-se dizer que f é a razão entre a amplitude da radiação espalhada pela distribuição de electrões no átomo e a amplitude da onda espalhada por um electrão localizados num dado ponto. Os valores dos factores de forma atómicos encontram-se tabelados na bibliografia cristalográfica de raios-x.

3.5 Influência da temperatura nas linhas de reflexão

Num cristal, à temperatura ambiente, o espaçamento instantâneo entre vizinhos mais próximos sofrem variações de cerca de 10% da sua distância média. Este comportamento deveria, à partida, impossibilitar que se observasse um feixe difractado bem definido.

P. Debye verificou que a largura das linhas de interferência construtiva não se modifica, observando ainda que a intensidade da linha diminui com o aumento do ângulo de espalhamento, sendo o efeito

tanto mais pronunciado quanto mais elevada for a temperatura: à medida que a temperatura do cristal aumenta, a intensidade dos feixes de Bragg reflectidos diminui, embora a largura angular das riscas reflectidas não varie.

Para compreender este comportamento considere-se a equação 3.27, onde a posição de um átomo situado nominalmente em \vec{r}_j contenha um termo $\vec{u}(t)$ que varia no tempo: $\vec{r}(t) = \vec{r}_j + \vec{u}(t)$, assumindo-se que a posição instantânea de cada átomo é independente da posição do vizinho (modelo de Einstein para um sólido). O valor médio do factor de estrutura passa a conter dois termos do tipo:

$$f_j \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j] \langle \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{u}] \rangle. \quad (3.46)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média térmica. Do desenvolvimento em série da exponencial resulta:

$$\langle \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{u}] \rangle = 1 - i\langle \vec{G} \cdot \vec{u} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{G} \cdot \vec{u})^2 \rangle + \dots \quad (3.47)$$

Uma vez que $\langle \vec{G} \cdot \vec{u} \rangle = 0$, já que \vec{u} representa um deslocamento térmico aleatório que não é correlacionável com a direcção de \vec{G} . Tem-se ainda que:

$$\langle (\vec{G} \cdot \vec{u})^2 \rangle = G^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} G^2 \langle u^2 \rangle. \quad (3.48)$$

O factor $1/3$ resulta da média geométrica da função $\langle \cos^2 \theta \rangle$, tomada sobre uma esfera.

A função $\exp(-\frac{1}{6}G^2 \langle u^2 \rangle) = 1 - \frac{1}{6}G^2 \langle u^2 \rangle + \dots$ possui o mesmo desenvolvimento em série que a anterior para os dois primeiros termos indicados. Para um oscilador harmónico, todos os termos das série indicadas acima são idênticos. Assim, a intensidade da onda espalhada, dada pelo quadrado da amplitude, pode ser escrita como:

$$I = I_0 \exp(-\frac{1}{3}G^2 \langle u^2 \rangle), \quad (3.49)$$

onde I_0 representa a intensidade da onda espalhada pela rede rígida. O factor exponencial designa-se por factor de Debye-Waller. O factor $\langle u^2 \rangle$ corresponde ao deslocamento quadrático médio de um átomo.

A energia potencial média $\langle U \rangle$ de um oscilador harmónico em três dimensões é $\frac{3}{2}k_B T$, obtendo-se:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2}M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T, \quad (3.50)$$

onde C é a constante de força, M a massa do átomo e ω a frequência angular do oscilador, com $\omega^2 = C/M$.

A intensidade espalhada pode, então, ser escrita como:

$$I(hkl) = I_0 \exp(-k_B T \frac{G^2}{M\omega^2}), \quad (3.51)$$

onde hkl representam os índices do vector da rede recíproca \vec{G} . Este resultado, clássico, é uma boa aproximação para temperaturas elevadas.

Usando o modelo de um oscilador quântico, verifica-se que existe movimento no zero absoluto, isto é, $\langle u^2 \rangle$ não se anula para $T = 0$ K. Assumindo um oscilador harmónico independente, a energia no zero absoluto é dada por $\frac{3}{2}\hbar\omega$, que representa a energia de um oscilador harmónico quântico tridimensional no seu estado fundamental. Em média, metade da energia do oscilador corresponde a energia potencial, de modo que, no estado fundamental:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2}M\omega^2 \frac{3\hbar}{2M\omega} = \frac{3}{4}\hbar\omega, \quad (3.52)$$

obtendo-se, no zero absoluto,

$$I(hkl) = I_0 \exp\left(-\hbar \frac{G^2}{2M\omega}\right), \quad (3.53)$$

Se $G = 10^9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega = 10^{14} \text{ Hz}$ e $M = 10^{-22} \text{ g}$, $\hbar \frac{G^2}{2M\omega} \simeq 0,1$, e, portanto, $I/I_0 \simeq 0,9$, i.e., no zero absoluto, 90% do feixe é espalhado elasticamente, enquanto que 10% é espalhado inelasticamente. No espalhamento inelástico, há excitação ou *desexcitação* da vibração da rede (**fonão**), que aumenta ou diminui a respectiva energia e pode mudar, inclusive, de direcção. No processo inelástico, pode ocorrer a absorção de fótons raios-X pelo cristal por fotoionização de electrões ou pelo efeito de Compton. A profundidade de penetração de raios-X num sólido depende deste e da energia do fóton.

Para uma dada temperatura, o factor de Debye-Waller de uma linha de difracção diminui com o aumento do módulo do vector da rede recíproca \vec{G} associado com a reflexão. Para temperaturas elevadas, quanto maior $|\vec{G}|$ mais fraca será a reflexão. A profundidade de penetração do feixe de raios-X depende do sólido e da energia do fóton, sendo a distância típica da ordem de 1 cm. Um feixe difractado por reflexão de Bragg pode ser formado numa distância muito inferior.

A teoria apresentada para as reflexões de raios-X pode ser usada também para a difracção de neutrões e para o efeito de Mössbauer, que corresponde à emissão de raios gama, sem recuo, pelos núcleos ligados na rede cristalina.

3.6 Nota Final

Neste capítulo estudou-se a difracção de radiação por redes cristalinas, sendo abordada a difracção em cristais.

Capítulo 4

Forças de interacção nos sólidos

No capítulo anterior verificou-se que as distâncias entre átomos nos cristais podem ser determinadas, com grande precisão, pelos métodos de difracção.¹ Neste capítulo serão apresentadas as razões porque as substâncias constituintes dos sólidos se mantêm agrupados.

A interacção responsável pela coesão das várias formas de matéria condensada é de natureza electrostática. As forças magnéticas desempenham um papel menor na coesão dos sólidos. A interacção gravitacional não é considerada nesta análise, dada a sua fraca intensidade quando comparada com as diferentes formas da interacção electromagnética. Na Tabela 4.1 comparam-se, de forma simplista, as características principais das interacções físicas fundamentais.²

Interacção	Intensidade Relativa	Alcance	Partículas sobre que actua	Transportadores
<i>Nuclear forte</i>	1	curto	quarks	gluões
<i>Electromagnética</i>	1/137	longo	partículas c/ carga eléctrica	fotões
<i>Nuclear fraca</i>	10^{-9}	curto	electrões, neutrões, neutrinos	W^\pm, Z^0
<i>Gravitacional</i>	10^{-38}	longo	todas as partículas	gravitões

Tabela 4.1: Comparação simplista das interacções fundamentais. Assume-se a intensidade da força nuclear forte igual a 1. (A interacção nuclear forte é também conhecida por *força de Yukawa*.)

As diferentes formas da matéria condensada são consequência dos diversos modos como a interacção electrostática se manifesta entre átomos e entre moléculas. Esta variedade resulta das diferenças na distribuição dos electrões das camadas mais externas e na configuração espacial dos cernes atómicos, i.e., as propriedades macroscópicas dos materiais dependem essencialmente do tipo de interacção dominante, que é função, fundamentalmente, da distribuição espacial dos átomos constituintes da substância e do seu número de electrões de valência.

4.1 Energia de coesão e tipos de ligação em cristais

A coesão de um sólido pode ser caracterizada comparando a energia total dos átomos constituintes do sólido, cinética + potencial, com a energia do mesmo número de átomos livres (átomos separados infinitamente uns dos outros). Uma substância só é estável se a sua energia total for menor que a

¹Até uma parte em 100 000.

²A força electromagnética e a força nuclear fraca são duas formas da mesma interacção fundamental: a energias e a temperaturas extremamente elevadas as duas forças *fundem-se* na *interacção electrofraca*.

soma das energias dos seus constituintes (átomos ou moléculas livres). A diferença entre a energia dos átomos livres e a energia total da substância designa-se por **energia de coesão**. Os cristais de gases inertes são as substâncias mais fracamente ligadas e, portanto, com menor energia de coesão. Os cristais metálicos alcalinos apresentam energias de coesão significativamente superiores. Os elementos metálicos de transição (colunas centrais da tabela periódica) são os mais fortemente ligados e, portanto, de maior energia de coesão.

O comportamento dos electrões num átomo é influenciado pelos prótons e neutrões do núcleo atómico. O número de prótons e neutrões caracteriza quimicamente o elemento e os seus isótopos. A massa de um elemento está praticamente toda concentrada no núcleo. Como se referiu nos capítulos anteriores, a distribuição electrónica dos átomos que constituem uma substância contribui de forma determinante para um grande número das suas propriedades. Sendo partículas de “spin” semi-inteiro, o comportamento dos electrões é descrito pela estatística de Fermi-Dirac e, portanto, obedece ao Princípio de Exclusão de Pauli: cada estado quântico só pode ser ocupado por um electrão. Assim, no estado fundamental, a zero kelvin, um sistema atómico com N electrões tem os N estados quânticos de menor energia ocupados (com um electrão cada), estando os restantes estados desocupados. Os electrões que ocupam estados de menor energia estão, em média, mais próximos do núcleo do átomo a que pertencem do que os que ocupam estados de maior energia.³ Os electrões mais interiores “sentem” com menor intensidade a presença de outros átomos na vizinhança e, por isso, praticamente não participam nas ligações químicas responsáveis pelo agrupamento de átomos em estruturas periódicas. O conjunto do núcleo e dos electrões mais interiores designa-se por *cerne do átomo*. As ligações inter-atómicas envolvem, apenas, os electrões mais exteriores de cada átomo, os *electrões de valência*, e o tipo particular de ligação química estabelecida entre dois átomos depende, essencialmente, das propriedades dos estados quânticos ocupados por estes electrões.

Os principais tipos de ligação cristalina são: a *ligação covalente*, a *ligação iónica*, a *ligação metálica*, a *ligação de van der Waals* e a *ligação de hidrogénio*. Na *ligação covalente*, os elementos participantes repartem os electrões de valência de forma que há sobreposição das suas distribuições electrónicas mais exteriores. Nas *ligações iónicas*, os electrões de valência dos elementos de menor energia de ionização são cedidos aos elementos com maior afinidade electrónica, e as distâncias entre os iões resultantes são mantidas por forças electrostáticas. Na *ligação metálica*, os electrões de valência são “libertados” pelos cerne atómicos formando uma espécie de mar de electrões, no qual os iões positivos se encontram dispersos. A *ligação de hidrogénio* resulta do facto do hidrogénio poder interagir, sob certas condições, com dois átomos dos elementos mais electronegativos, sobretudo o fluor, o oxigénio e o nitrogénio. A *ligação de van der Waals* é consequência de flutuações nas distribuições electrónicas de átomos neutros com camadas completamente preenchidas. As forças de van der Waals são de fraca intensidade.

³Se se fornecer energia suficiente a um electrão, este pode abandonar o átomo, sendo o último ionizado.

4.2 Ligação de van der Waals-London

A distribuição electrónica dos átomos nos cristais de gases nobres são muito próximas da distribuição dos átomos livres. Relembrar que as camadas electrónicas mais externas destes elementos estão completamente preenchidas, e as distribuições de carga dos átomos livres são esfericamente simétricas. As energias de ionização destes elementos são as mais elevadas do período da tabela periódica a que pertencem. Os cristais de gases inertes apresentam temperaturas de fusão inferiores a 161 K (Xe), energias de coesão inferiores a 0.2 eV, e são transparentes e isolantes. Com a excepção do ^3He e do ^4He , os átomos destes elementos formam cristais com a estrutura de empacotamento máximo do tipo cfc.

Os isótopos de hélio, ^3He e ^4He , não solidificam à pressão nula, mesmo a zero kelvin. A energia cinética dos átomos no zero absoluto é explicada quanticamente e desempenha um papel determinante nas propriedades destes dois isótopos do hélio. As flutuações médias nas posições destes átomos, no zero absoluto são da ordem de 30% a 40% da distância média entre vizinhos mais próximos. Quanto maior a massa atómica menor é a importância do efeito quântico associado à energia no ponto zero. Os valores observados para o volume molar destes dois isótopos são $27,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ e $36,8 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ para o ^3He e o ^4He líquidos, respectivamente.

As forças responsáveis pela formação dos cristais de gases inertes são as interacções de van der Waals. Devido ao tipo de distribuição electrónica característica destes átomos é difícil introduzir distorções significativas nas distribuições electrónicas dos átomos livres, porque a energia de coesão de um átomo no cristal é de cerca de 1% menor que a energia de ligação de um electrão. Não existe, portanto, muita energia disponível para que se induzam distorções significativas nas distribuições de carga dos átomos livres. Contudo, algumas destas distorções dão origem às interacções de van der Waals. Como já foi referido, os elementos do grupo VIII-A (18) da tabela periódica (He, Ne, Ar, etc.) interagem muito pouco entre si ou entre eles, i.e., em geral, não participam em reacções químicas, daí a designação de elementos inertes. Estes elementos formam gases mono-atómicos, à temperatura ambiente, em vez de diatómicos como o H_2 , o O_2 ou outros gases poli-atómicos.

A ligação de van der Waals é uma ligação relativamente fraca, em consequência da pequena intensidade das forças de interacção, o que é ilustrado pelos baixos pontos de fusão destes sólidos: $-272,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (He), $-248,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ne), $-189,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ar), $-156 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kr) e $-112 \text{ }^\circ\text{C}$ (Xe). Este facto resulta de os gases nobres terem a camada exterior completamente preenchida, não apresentando tendência para ceder, receber ou compartilhar electrões com outros átomos. Em consequência, a ocorrência de ligações iónicas, covalentes ou metálicas é muito pouco provável. No entanto, há forças interatómicas de fraca intensidade que são suficientes, a temperatura muito baixa, para agruparem os átomos. Estas forças resultam de pequenas flutuações na distribuição simétrica dos electrões em torno do átomo, o que produz um dipolo eléctrico flutuante em cada um dos átomos. Em geral, os dipolos atómicos dos diferentes átomos não estão sincronizados.⁴ A atracção destes dipolos é a origem das *forças de van der Waals*, também designadas por *forças de London*. O potencial resultante diminui com a distância, segundo R^{-6} , muito mais rapidamente

⁴A não sincronização dos dipolos tende a enfraquecer os seus efeitos atractivos, resultando apenas uma pequena força atractiva.

que o potencial electrostático, que diminui com R^{-1} .

4.2.1 Modelo simplificado

Considerem-se dois átomos idênticos de gases nobres separados por uma distância R muito maior que os raios atômicos dos átomos. Se a distribuição de cargas simétrica dos átomos for rígida, a interação entre estes elementos será nula, porque o potencial electrostático de uma distribuição esférica de electrões é anulada, para distâncias superiores ao raio atômico, pela contribuição da distribuição de cargas positivas do núcleo. Nesta situação os átomos dos elementos inertes não podem formar agregados. Contudo, devido a efeitos quânticos os átomos induzem dipolos eléctricos, e os momentos dipolares criados provocam uma interacção do tipo atractivo entre os átomos.

As distribuições dipolares de cada átomo podem ser modelados por um sistema formado por dois osciladores harmónicos lineares idênticos, separados de uma distância R . Cada oscilador representa o dipolo resultante das distorções das distribuições electrónicas dos átomos. O parâmetro R representa a distância interatómica/molecular média. Assume-se que cada oscilador é formado por duas partículas de carga $+$ e $-$, separadas por x_1 e x_2 , respectivamente, Figura 4.1. As partículas oscilam ao longo do eixo xx .



Figura 4.1: Dois osciladores harmónicos e respectivas coordenadas.

Sejam p_1 e p_2 os momentos dos osciladores, e C o parâmetro de força dos osciladores. O hamiltoniano do sistema não perturbado é dado por:

$$H_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2. \quad (4.1)$$

A frequência de ressonância ou frequência própria de cada um dos osciladores não acoplados é $\omega_0 = \sqrt{C/m}$. O hamiltoniano associado à interacção coulombiana entre os diferentes elementos dos dois osciladores, tendo em conta a geometria do sistema, Fig. 4.1, é dado por:

$$H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 [R + (x_1 - x_2)]} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (R + x_1)} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (R - x_2)}. \quad (4.2)$$

Na aproximação $|x_1|, |x_2| \ll R$, desenvolvendo em série a expressão 4.2 e considerando apenas os termos de primeira e de segunda ordem, pode-se escrever

$$H_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (4.3)$$

O hamiltoniano total do sistema perturbado, tendo em conta a relação 4.3, é, então, dado por:

$$H_t = H_0 + H_1 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 - \frac{2e^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (4.4)$$

O hamiltoniano total pode ser diagonalizado, i.e., escrito como

$$H_t = \frac{1}{2m}p_s^2 + \frac{1}{2}C_s x_s^2 + \frac{1}{2m}p_a^2 + \frac{1}{2}C_a x_a^2, \quad (4.5)$$

usando as seguintes transformações:

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), \quad p_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2), \quad p_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2), \quad (4.6)$$

onde os índices s e a identificam os modos simétrico e anti-simétrico de movimento. O hamiltoniano toma então a forma:

$$H_t = \left[\frac{1}{2m}p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m}p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2 \right]. \quad (4.7)$$

As frequências normais dos osciladores acoplados são dadas por:

$$\omega = \sqrt{\frac{C \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}}{m}} \cong \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 C} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.8)$$

A energia do sistema no zero absoluto é dada por $1/2[\hbar(\omega_s + \omega_a)]$.⁵ Devido à interacção coulombiana, Eq. 4.3, a energia do sistema diminui de $2[1/2(\hbar\omega_0)]$ para:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta\omega_s + \Delta\omega_a) = -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 C} \right)^2 = -\frac{A}{R^6}. \quad (4.9)$$

Pode concluir-se que a interacção entre os dois osciladores é atractiva e varia com o inverso da sexta potência da distância entre os osciladores, R^{-6} .

A interacção de van der Waals-London é também conhecida como interacção dipolo-dipolo induzida. Trata-se da interacção atractiva mais importante nos cristais de gases nobres e em muitos cristais moleculares orgânicos. A interacção é um efeito quântico no sentido em que $\Delta U \rightarrow 0$ quando $\hbar \rightarrow 0$. Pode-se concluir, portanto, que a energia no zero absoluto é diminuída pelo acoplamento dipolo-dipolo. A interacção de van der Waals não depende, para a sua «existência», da sobreposição das densidades de carga dos dois átomos.

4.2.2 Interacção repulsiva

Quando a distância entre átomos se torna inferior a um dado valor, as distribuições de carga eléctrica sobrepõem-se, fazendo variar a energia do sistema. Para distâncias suficientemente próximas, a energia devida à sobreposição torna-se repulsiva em resultado, em grande parte, do **princípio de exclusão de Pauli**. O princípio de exclusão de Pauli traduz a impossibilidade de ocupação simultânea de um mesmo estado quântico por dois electrões. Só pode ocorrer sobreposição das distribuições electrónicas correspondentes a uma mesma camada se esta for acompanhada pela «promoção» de electrões para estados de energia superiores desocupados. Assim, a sobreposição de electrões com os mesmos números quânticos provoca um aumento da energia do sistema. Como consequência surge uma componente repulsiva na interacção. Pode-se, após algum cálculo avançado, determinar a natureza quantitativa da interacção repulsiva. Contudo, os resultados experimentais têm sido razoavelmente explicados usando

⁵Rever o conceito de oscilador harmónico quântico.

um potencial repulsivo da forma B/R^{12} , onde B é uma constante positiva quando usada conjuntamente com um potencial atractivo de longo alcance do tipo $-A/R^6$. Outras formas empíricas para a interacção repulsiva são muito usadas, em particular a forma exponencial $\lambda \exp(-R/\rho)$, conhecida por **potencial Born-Mayer**, onde ρ é a medida do alcance da interacção e λ está relacionada com a amplitude da interacção.

É comum escrever-se a energia potencial de dois átomos separados de uma distância R na forma:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (4.10)$$

onde σ e ε são dados por: $4\varepsilon\sigma^6 \equiv A$ e $4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$. Este potencial é designado por **potencial de Lennard-Jones**.

A força entre dois átomos é dada por $F = -dU/dR$. A distância de equilíbrio R_0 corresponde à configuração de energia mínima, obtendo-se a partir da expressão

$$\left(\frac{dU(R)}{dR} \right)_{R_0} = 0. \quad (4.11)$$

Para o potencial de Lennard-Jones, resulta: $R_0 = 2^{1/6}\sigma \simeq 1,12\sigma$, e $U_{min}(R_0) = -\varepsilon$. Este valor é o mesmo para todos os elementos nobres com estrutura cfc.

4.2.3 Constante de equilíbrio da rede

Se se desprezar a energia cinética dos átomos, a energia de coesão do cristal correspondente é obtida somando-se os potenciais de Lennard-Jones sobre todos os pares de átomos no cristal. Para um cristal com N átomos, a energia potencial total do sólido é dada por:

$$U_T(R) = \frac{1}{2}N(4\varepsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right], \quad (4.12)$$

onde $p_{ij}R$ é a distância entre um átomo i e qualquer outro átomo j , expressa em termos da distância entre os vizinhos mais próximos R . o Símbolo \sum_j' representa uma dupla soma. O factor $\frac{1}{2}$ aparece para compensar o facto de se considerarem duas vezes os mesmos pares de átomos na soma. A avaliação das somas $\sum_j' p_{ij}^{-12, -6}$ para as estruturas cfc e hcp resulta em:

$$\text{Estrutura cfc : } \quad \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13188, \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45392. \quad (4.13)$$

$$\text{Estrutura hcp : } \quad \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13229, \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45489. \quad (4.14)$$

Se se considerar U_T a energia total do cristal com estrutura cfc, o valor de R no equilíbrio, R_0^* , é obtido resolvendo $(dU_T/dR)|_{R_0^*} = 0$ em ordem a R (deve-se confirmar que se trata de um mínimo absoluto de energia, i.e., $U_T(R_0^*)$ é um mínimo):

$$\left(\frac{dU_T(R)}{dR} \right)_{R_0^*} = 2N\varepsilon \left[12(12,13) \left(\frac{\sigma}{R_0^*} \right)^{13} - 6(14,45) \left(\frac{\sigma}{R_0^*} \right)^7 \right] = 0. \quad (4.15)$$

Resolvendo a equação 4.15 em ordem a R_0^* obtém-se:

$$R_0^* = 1,09\sigma. \quad (4.16)$$

Este valor é o mesmo para todos os elementos nobres com estrutura cfc. É possível, a partir da fase gasosa, estimar o parâmetro de rede do cristal. Os valores experimentais para R_0^*/σ , concordam com o valor esperado: 1,14 (Ne), 1,11 (Ar), 1,10 (Kr), 1,09 (Xe). As pequenas variações podem ser explicadas quanticamente.

4.2.4 Energia de coesão do sólido

Da relação 4.12 resulta que a energia de coesão dos cristais de gases nobres no zero absoluto e sob pressão nula é:

$$U_T(R_0^*) = 2N\varepsilon \left[12,13 \left(\frac{\sigma}{R_0^*} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R_0^*} \right)^6 \right] = -(2,15)4N\varepsilon, \quad (4.17)$$

sendo a mesma para todos os cristais de elementos nobres. Ter em atenção que esta é a energia da ligação, assumindo que a energia cinética dos átomos é nula. Na verdade as correcções introduzida considerando a energia cinética não nula, levam à redução da energia de coesão. Verifica-se que, quanto maior for a massa do elemento menor será o desvio. Porquê? Por exemplo, o cristal de ^{20}Ne possui constante de rede maior do que a do cristal de ^{22}Ne . Como a energia cinética dos átomos de menor massa é superior à dos elementos de massa maior, há uma expansão da rede de forma a se atingir o equilíbrio. Contudo, em geral, as diferenças são pequenas.

4.2.5 Módulo de compressibilidade

Quando um corpo é submerso num fluído este exerce uma pressão quase uniforme ao longo de toda a superfície do corpo, que tem como consequência uma redução do respectivo volume. A tensão corresponde, agora, uma pressão uniforme em toda a superfície, sendo a deformação resultante uma variação de volume. A tensão é referida como tensão de volume e a deformação corresponde a uma deformação de volume. No caso do corpo permanecer em repouso, as forças actuantes em cada secção são sempre perpendiculares a esta. O quociente entre a força exercida pelo fluído sobre um elemento de superfície do corpo, F_{\perp} , e a área da superfície S define a grandeza física *pressão* do fluído:

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}. \quad (4.18)$$

Quando é aplicada pressão numa superfície de um fluído num recipiente como, por exemplo, um cilindro ou um pistão, a pressão é transmitida através do fluído e actua na superfície de qualquer corpo imerso no fluído. Este efeito corresponde ao *princípio de Pascal*. Se as diferenças de pressão devidas à variação de profundidade no fluído poderem ser desprezadas, a pressão é a mesma em todos os pontos do fluído e, portanto, igual em todos os pontos da superfície do corpo imerso. Neste caso a deformação corresponde a uma variação de volume, i.e., a tensão de volume é a variação de volume por unidade de volume:

$$\sigma_V = \frac{\Delta V}{V}. \quad (4.19)$$

Quando a lei de Hooke é válida,⁶ um aumento de pressão produz uma variação de volume. Define-se compressibilidade k como:

$$k = -(\Delta V/V)/\Delta p = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p}. \quad (4.20)$$

A compressibilidade corresponde à variação fraccional do volume, $-\Delta V/V$, por unidade de incremento de pressão Δp .⁷ O *módulo de compressibilidade*, B , corresponde ao inverso da compressibilidade e é definido pela relação:

$$B = \frac{1}{k} = -V \frac{\Delta p}{\Delta V}. \quad (4.21)$$

A comparação dos valores do módulo de compressibilidade volumétrica permite testar de forma independente a teoria exposta. Define-se módulo de compressibilidade como:

$$B = -V \frac{dp}{dV}, \quad (4.22)$$

onde V e p representam o volume e a pressão, respectivamente. A compressibilidade é definida como o inverso do módulo de compressibilidade:

$$k = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}. \quad (4.23)$$

O módulo de compressibilidade é uma medida da rigidez de uma substância ou da energia necessária para produzir uma dada deformação. Quanto maior o módulo de compressibilidade, mais dura é a substância.

No zero absoluto a entropia é constante, resultando da primeira lei da termodinâmica que $dU = -pdV$, i.e., no zero absoluto uma variação de energia dU é acompanhada de uma variação de volume dV . A expressão do módulo de compressibilidade toma, então, a forma

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (4.24)$$

Para uma rede cfc com N átomos, o volume é dado por $V = (1/4) \times Na^3$, onde a é a constante da rede (cada átomo ocupa o volume $a^3/4$). Expressando o volume em termos da separação entre vizinhos, $R = a/\sqrt{2}$, resulta: $V = N \times R^3/\sqrt{2}$.⁸ A energia de coesão dos cristais de elementos nobres no zero absoluto e sob pressão nula, pode ser escrita como:

$$U_T(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}, \quad (4.25)$$

onde $b_{12} = (1/2)(12, 13)N^5\varepsilon\sigma^{12}$ e $b_6 = (14, 45)N^3\varepsilon\sigma^6$. No equilíbrio, a pressão nula, obtém-se:

$$\left. \frac{dU_T(V)}{dV} \right|_{V_0} = -\frac{4b_{12}}{V_0^5} + \frac{2b_6}{V_0^3} = 0. \quad (4.26)$$

Resolvendo a equação 4.26 em ordem a V_0 , resulta que, no equilíbrio, o volume V_0 é dado por $V_0 = \sqrt{2b_{12}/b_6}$. Substituindo $V = V_0$ na expressão do módulo de compressibilidade, obtém-se:

$$B = \left(V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \frac{b_6^5}{b_{12}^3}, \quad (4.27)$$

⁶Ver Secção 5.1.1.

⁷Apenas como valor de referência, indica-se o valor da compressibilidade da água: $45,8 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Este valor significa que para cada pascal de aumento de pressão, o volume da água diminui de 45,8 partes por 10^{11} .

⁸Em geral, o volume do sólido pode ser escrito como $V = C \times N \times R^3$, onde o parâmetro C depende da estrutura cristalina.

que é da ordem de ε/σ^2 . O módulo de compressibilidade dos sólidos de elementos nobres aumenta com o período: He (4 K) 0,0 Pa; Ne (4 K) $0,010 \times 10^{11}$ Pa; Ar (77 K) $0,016 \times 10^{11}$ Pa; Kr (77 K) $0,018 \times 10^{11}$ Pa.

4.3 Ligações iónicas

A ligação iónica resulta da interacção electrostática entre iões de carga oposta. Um exemplo típico de uma substância que resulta de ligações iónicas é o cloreto de sódio (NaCl), o sal das cozinhas. No estado cristalino, cada átomo de sódio cede o electrão de valência ao átomo de cloro vizinho, resultando um cristal iónico contendo iões positivos Na^+ e negativos Cl^- : cada átomo de Na^+ é rodeado por seis iões Cl^- e vice-versa, Figura 4.2. A análise do par de iões Na^+ e Cl^- permite concluir que a força electrostática entre os pares de iões de carga oposta tem grandeza $-e^2/(4\pi\epsilon_0 R^2)$. Esta força é responsável pela estrutura do NaCl e de cristais iónicos similares como o CsCl.

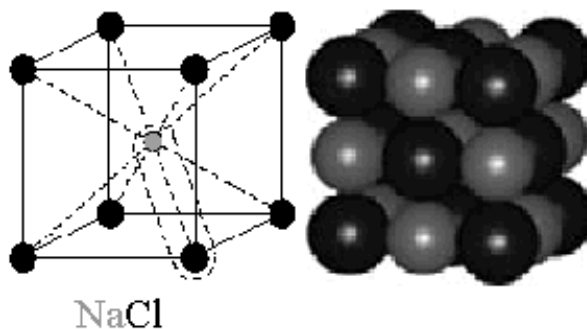


Figura 4.2: Estrutura cristalina do NaCl.

A estrutura resultante da ligação iónica é, em geral, muito estável, sendo a energia de ligação de um par de átomos da ordem de 5 eV, consequência da elevada intensidade da força de Coulomb entre os iões (a distância média entre iões positivo e negativo mais próximos é 0,281 nm). A energia por molécula de um cristal de NaCl é $\sim 6,4$ eV menor que a energia dos átomos separados.⁹ No equilíbrio, a força de atracção entre os iões é contrabalançada pela força de repulsão entre as nuvens electrónicas dos iões.

Em geral, os sólidos iónicos apresentam temperaturas de fusão elevadas: cerca de 801 °C no caso do NaCl (comparar com os 97,8 °C do sódio metálico). A ligação iónica é bastante comum entre elementos com electronegatividades muito diferentes, como é o caso dos metais alcalinos (electropositivos) e dos halogéneos (electronegativos). As configurações electrónicas para todos os iões de um cristal iónico simples correspondem a camadas electrónicas fechadas (de gás nobre). Por exemplo, no fluoreto de lítio a configuração dos átomos neutros é, de acordo com a tabela periódica dos elementos, Li $1s^2 2s$ e F $1s^2 2s^2 2p^5$. A configuração electrónica dos iões Li^+ e F^- é $1s^2$ e $1s^2 2s^2 2p^6$, como no caso do hélio e do néon, respectivamente. As distribuições de carga de cada ião de um cristal iónico têm aproximadamente simetria esférica, apresentando alguma distorção próxima da direcção de “contacto” entre átomos vizinhos. Esta configuração é confirmada por estudos de raios X das distribuições electrónicas. A ligação

⁹Na formação da molécula NaCl a partir dos iões é libertada a energia de 7,9 eV; a obtenção de um ião Cl^- liberta 3,6 eV, enquanto que a formação do ião Na^+ requer -5,1 eV.

iónica não é direccional. Para se formar um material 3D cada ião tem de estar rodeado por iões de polaridade oposta.

4.3.1 Energia de Madelung

A interacção de longo alcance entre iões com cargas $\pm q$ é dada pelo potencial coulombiano $\pm q^2/(4\pi\epsilon_0 R)$, que é atractivo entre iões de cargas opostas e repulsivo entre iões da mesma carga. A energia de coesão da estrutura cristalina é dada pela soma algébrica das contribuições de todos os iões da rede. As interacções repulsivas entre iões com configurações iguais às dos elementos nobres são semelhantes às existentes entre os átomos dos gases inertes. A parte devida à interacção de van der Waals em cristais iónicos produz uma contribuição relativamente pequena, inferior a 2%, para a energia de coesão de cristais iónicos. A principal contribuição para a energia de ligação da rede cristalina em cristais iónicos é dada pela interacção electrostática e denomina-se **energia electrostática** ou **energia de Madelung**.

Se U_{ij} for a energia de interacção entre os iões i e j , a energia de interacção envolvendo o ião i é:

$$U_i = \sum_j' U_{ij}, \quad (4.28)$$

onde a soma inclui todos os iões, excepto $j = i$. Pode-se escrever U_{ij} como a soma de um potencial repulsivo central da forma $U_{rep} = \lambda \exp(-R/\rho)$, onde λ está relacionado com a intensidade da interacção e ρ está associado ao alcance da interacção (ambos são parâmetros empíricos), com um potencial coulombiano $\pm q^2/(4\pi\epsilon_0 R)$:

$$U_{ij} = \lambda \exp(-R/\rho) \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (4.29)$$

onde o sinal $+$ se aplica para cargas da mesma polaridade e o sinal $-$ refere-se a cargas de polaridade oposta. O termo repulsivo indica a resistência do ião à sobreposição da sua distribuição electrónica com as distribuições electrónicas dos iões vizinhos. A forma do potencial repulsivo adoptado, $\lambda \exp(-R/\rho)$, produz melhores resultados nos cristais iónicos do que a interacção do tipo R^{-12} .

Introduzindo as quantidades $R_{ij} = p_{ij}R$, onde R é a distância entre vizinhos mais próximos, e se se considerar a interacção repulsiva apenas entre os vizinhos mais próximos, obtém-se:

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{para os vizinhos mais próximos}) \quad (4.30)$$

$$U_{ij} = \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{para qualquer outro caso}). \quad (4.31)$$

A energia de coesão de uma rede é a energia necessária para separar os iões da rede até uma distância infinita. Se se desprezarem os efeitos de superfície, pode-se escrever a energia total do cristal composto por N moléculas ou $2N$ iões como:

$$U_T = NU_i. \quad (4.32)$$

A energia total pode, portanto, ser escrita como:

$$U_T = NU_i = N \left(z\lambda e\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right), \quad (4.33)$$

onde z representa o número de vizinhos mais próximos de qualquer ião e α é a **constante de Madelung**:

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}. \quad (4.34)$$

O valor da constante de Madelung é de fundamental importância na teoria de um cristal iônico.

No equilíbrio, tem-se $dU_{tot}/dR|_{R_0} = 0$, de modo que:

$$N \frac{dU_i}{dR} \Big|_{R_0} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R_0/\rho) + \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} = 0, \quad (4.35)$$

ou

$$R_0^2 \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \rho\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z\lambda}. \quad (4.36)$$

Esta expressão permite determinar a distância entre vizinhos mais próximos na configuração de energia mínima, R_0 , se forem conhecidos os parâmetros λ e ρ associados à interação repulsiva.

A energia total de uma rede cristalina contendo $2N$ iões na configuração de equilíbrio, $R = R_0$, é dada por:

$$U_{tot}(R_0) = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (4.37)$$

O termo $-\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$ corresponde à **energia de Madelung**. Em geral as interações repulsivas são de muito curto alcance: $\rho \sim 0,1R_0$.

4.3.2 “Parâmetro” de Madelung

Os valores típicos da constante de Madelung para alguns materiais são listados abaixo:

Cloreto de sódio, NaCl: $\alpha=1,747565$;

Cloreto de cézio, CsCl: $\alpha=1,762675$;

Sulfeto de zinco cúbico (blenda), ZnS cúbico, $\alpha=1,6381$.

No caso da estrutura do cloreto de cézio, lembrar que cada ião está no centro de um cubo formado por oito iões de carga opostas. Para as mesmas distâncias entre os vizinhos mais próximos, a estrutura do cloreto de cézio apresenta maior valor da constante de Madelung ($\sim 1\%$) do que a do cloreto de sódio. Contudo, a estrutura do CsCl possui maior número de vizinhos mais próximos do que a do NaCl, de modo que a energia de repulsão deve ser mais elevada: cada ião possui oito vizinhos mais próximos, contribuindo para a energia repulsiva, enquanto que para o cloreto de sódio há apenas seis vizinhos. A energia repulsiva é cerca de 10% da energia total no cloreto de sódio. Grosso modo, é de esperar que a energia repulsiva no cloreto de cézio seja da ordem de $(8/6)10\% \simeq 13\%$ da energia total. Este acréscimo acentua a diferença de energia de Madelung. Existem mais cristais iônicos com a estrutura do NaCl do que com a estrutura do CsCl, porém, as diferenças de energias de ligação são pequenas.¹⁰

Em geral, os valores calculados para a energia de ligação da rede cristalina concordam com os valores determinados experimentalmente (ver C. Kittel):

NaCl: $a=0,2820$ nm, $B = 2,40 \times 10^{10}$ Pa, $z\lambda = 1,05^{-15}$ J, $\rho=0,0321$ nm, $E_{lig}=765$ (748) kJ/mol;

NaBr: $a=0,2989$ nm, $B = 1,99 \times 10^{10}$ Pa, $z\lambda = 1,33^{-15}$ J, $\rho=0,0328$ nm, $E_{lig}=727$ (709) kJ/mol.

Exercício

Determine o trabalho necessário para reduzir a separação de equilíbrio de um sistema iônico linear de R_0 para $R_0(1 - \epsilon)$, assumindo um potencial de repulsão entre iões vizinhos do tipo $\lambda e^{-R/\rho}$ (potencial de

¹⁰Para se determinar qual é a estrutura mais estável é necessário considerar as contribuições de ordem superior para a energia.

Born-Mayer).

Solução: ver problema 1.3.1., Pag. 40 do livro *Solid State Physics*, M. S. Rogalski e S. B. Palmer, Gordon and Breach, 2000.

4.4 Ligações covalentes

A ligação covalente é particularmente comum entre elementos do grupo IV-A (14) da tabela periódica. Por exemplo, o diamante é formado por átomos de carbono numa estrutura cúbica, em que cada átomo está rodeado por outros quatro, formando um tetraedro regular, Figura 4.3. É importante referir que este arranjo corresponde a uma fracção de preenchimento de apenas 0,34 (muito inferior aos 0,74 das estruturas cfc ou hc compactas). Esta ligação tetraédrica permite apenas a existência de quatro vizinhos mais próximos, enquanto que, por exemplo, a estrutura cfc elementar possui 12 vizinhos. Na estrutura cristalina do diamante a separação entre átomos é 154 pm e o comprimento da aresta do tetraedro é 0,3567 nm.

Contudo, no diamante, cada átomo de carbono mantém os seus electrões, não havendo formação de iões. Isto é comum no caso de estruturas de átomos idênticos. Os quatro electrões de valência do carbono são usados para formar ligações com quatro átomos vizinhos mais próximos. Cada ligação é formada por 2 electrões, um de cada átomo. Este tipo de ligação, em que não há cedência definitiva de electrões, é muito comum em compostos orgânicos e designa-se por **ligação covalente** (covalente ligação química entre dois átomos que partilham um ou mais pares de electrões). Em Química, em particular na Química Orgânica, a ligação covalente geralmente designa-se *par electrónico* ou *ligação homopolar* (ligação entre átomos que compartilham um par de electrões de spins opostos; o m. q. covalente).

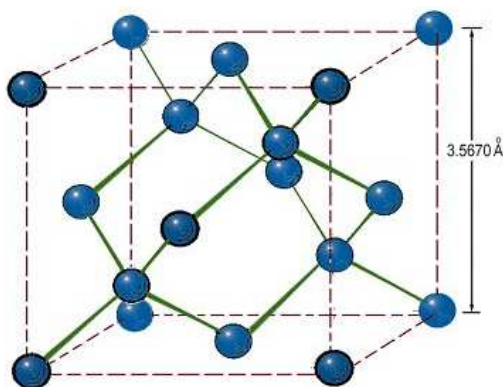


Figura 4.3: Estrutura cristalina do diamante: cada átomo de carbono estabelece quatro ligações covalentes com átomos vizinhos, formando um tetraedro regular. A separação entre átomos é 154 pm e o comprimento da aresta do tetraedro é 0,3567 nm. O factor de preenchimento é de 34%.

A ligação covalente é, normalmente, formada por dois electrões, um de cada átomo participante na ligação. Os electrões que “participam” na ligação tendem a ficar parcialmente localizados na região entre os átomos envolvidos na ligação. Os spins dos dois electrões da ligação são anti-paralelos. Como as camadas de valência dos elementos que participam em ligações covalente não estão completas, a sobreposição de electrões é, em geral, estabelecida sem que haja transferência de electrões para níveis de

energia mais elevados. Quanto mais próxima estiver a configuração de um dado elemento da de um gás nobre, maior será a interacção de repulsiva.

No caso do carbono, cada átomo fica com oito electrões de valência (quatro primitivos e mais quatro, um de cada um dos quatro átomos vizinhos), o que assegura uma estrutura atómica mais estável. A ligação covalente no diamante é forte, como comprova a sua dureza e o elevado ponto de fusão. O valor típico da energia de ligação entre dois átomos de carbono é $\simeq 7$ eV, por ligação, em relação aos átomos neutros separados.

Para além do carbono que apresenta uma configuração electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, outros elementos do 14 (IV) grupo da Tabela Periódica, como, por exemplo, o Si, o Ge e o Sn, cristalizam em estruturas semelhantes à do diamante através de ligações covalentes. Também no caso do Si, do Ge e do Sn, são necessários quatro electrões para obter a configuração de um gás raro. Estes elementos formam cristais por ligações covalentes semelhantes à do diamante, i.e., a interacção entre os átomos do elemento possui natureza atractiva associada à sobreposição de cargas. O carbono é muito importante na biologia, enquanto que o silício e o germânio são de grande relevância tecnológica dado que são semicondutores muito usados em electrónica e em detecção óptica.

A matéria condensada que resulta do estabelecimento de ligações covalentes apresenta energias de ligação muito variáveis e, por consequência, pontos de fusão muito distintos. Por exemplo, no caso do bismuto o ponto de fusão ocorre a -270 °C e o diamante a cerca de 3550 °C. Em geral, a energia de ligação covalente é da mesma ordem de grandeza da energia de ligação entre dois iões num cristal iónico. Contudo, a ligação covalente existe entre átomos neutros e apresenta elevada direcionalidade, formando ângulos bem definidos.

Os cristais formados por ligações covalentes são, geralmente, duros, quebradiços e muito difíceis de moldar. O diamante corresponde ao último termo da escala de dureza de Mohs (igual a 10). Tal resulta das características das forças inter-atómicas que originam ligações com direcções bem definidas, o que justifica a elevada resistência do cristal a alterações.

Um modelo mais completo da ligação covalente é obtido através da Mecânica Quântica, considerando a hibridização sp^3 . De acordo com a teoria Quântica a formação de ligações tetraédricas no diamante exige que a configuração electrónica do carbono *evolua* do estado fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$ para o estado excitado $1s^2 2s^1 2p^3$, o que requer uma energia de 4 eV. Esta energia é recuperada quando se estabelece a ligação tetraédrica. As energias de ligação covalente podem atingir valores da ordem de centenas de kJ/mol.

“Ligação” iónico-covalente

Existem, contudo, compostos em que as ligações nem são *puramente* iónicas nem são completamente covalentes. Exemplos típicos são o arsenieto de gálio (GaAs) e o fosfeto de índio (InP), compostos semicondutores binários formados por elementos dos grupos III-A (13) e V-A (15) da Tabela Periódica, muito usados em electrónica e optoelectrónica. Estes compostos são, em geral, polares. Neste caso não há transferência completa de electrões de um átomo para o outro átomo: no caso do GaAs, por exemplo, apenas 46% dos electrões de valência do átomo de Ga são cedidos ao átomo de As. Esta transferência é

responsável pela parte iónica da ligação entre os átomos. Assim, neste composto a *componente* da ligação devido ao compartilhar de electrões (parte covalente da ligação) entre os átomos de Ga e de As vizinhos é mais forte do que a *componente* iónica.

4.5 Ligação metálica

Boa parte dos elementos ocorrem na Natureza como metais. Estes são caracterizados por apresentarem elevadas condutividade (eléctrica e calorífica) e resistência mecânica, para além de apresentarem grande ductilidade.¹¹

Considere-se um metal típico, por exemplo, o sódio. Cada átomo de sódio tem um electrão de valência que está fracamente ligado ao átomo. Quando se forma um cristal de sódio, o electrão de valência *desliga-se* do átomo original a que pertence e torna-se, essencialmente, um *electrão quase livre*, capaz de se deslocar através do cristal. É comum designar os electrões de valência com estas características por *electrões de condução*. A função de onda associada aos estados destes electrões apresenta diferenças significativas em relação às funções de onda associadas aos electrões de valência dos elementos que tendem a formar sólidos covalentes ou iónicos. Nestes, os electrões de valência estão mais fortemente ligados aos seus átomos.

No caso da ligação metálica, os electrões de valência estão muito fracamente ligados a cada átomo, sendo relativamente fácil o seu deslocamento para outras regiões do cristal, após o estabelecimento da ligação. A propriedade destes electrões de valência se comportarem como *electrões quase-livres* no cristal e, portanto, de condução, é consequência da *deslocalização* das funções de onda destes electrões, que se estendem por todo o volume do metal, i.e., há igual probabilidade de encontrar estes electrões junto a qualquer átomo do cristal. Estas funções de onda são, normalmente, designadas por *orbitais metálicas*. A deslocalização das orbitais metálicas é responsável pela elevada condutividade térmica e eléctrica dos metais (dai a designação de electrões de condução), e por outras propriedades características dos metais. É a capacidade de os electrões de valência se comportarem como electrões quase livre que destinge, principalmente, os metais dos cristais covalentes.

Em alguns cristais, a interacção entre os cernes e os electrões de condução contribui fortemente para a energia de ligação. Uma característica da ligação metálica é a diminuição da energia dos electrões de valência dos átomos do metal quando comparados com os átomos livres, o que explica que os electrões de valência num metal se comportem como electrões quase-livres. A energia de ligação de um cristal metálico alcalino é consideravelmente menor do que a energia de ligação de um cristal halogeneto alcalino. As distâncias interatómicas são relativamente grandes nos metais alcalinos porque a energia cinética dos electrões de condução é menor para distâncias interatómicas maiores. A ligação não é direcciona, embora haja um compartilhamento de electrões de forma semelhante à ligação covalente. As energias de ligação são da ordem de centenas de quilojoule por mole.

O cristal de sódio referido acima corresponde, num modelo simplista, a um conjunto de iões positivos

¹¹**Dúctil** *adj.* 2 *gen.* que pode ser estendido, comprimido ou batido, sem se partir; flexível; elástico; diz-se dos metais que se podem reduzir a fios;[fig.] fácil de moldar; dócil (do lat. *ductīle-*, «id.»).

Na⁺ formando uma rede cúbica imersa num gás de electrões. A razão porque a energia deste sistema é inferior à soma da dos átomos isolados/livres só é explicada em termos quânticos. Contudo, o efeito pode ser entendido comparando as energias dos electrões num átomo isolado e num sólido. O electrão de valência de um átomo de Na no estado gasoso possui, em média, elevada energia cinética porque se move exclusivamente na região limitada pelo átomo (volume atómico). No cristal de sódio, os electrões podem mover-se por todo o cristal, o que reduz consideravelmente a energia cinética média associada a estes electrões, de que resulta uma diminuição apreciável da energia total do sistema, justificando a ligação metálica. De facto, os electrões de valência num metal comportam-se como se constituíssem um fluido electrónico, i.e., os electrões estão distribuídos por todo o espaço ocupado pelo sólido. Este fluido assegura a estabilidade da estrutura, ligando os diferentes átomos entre si.

Quantitativamente, o efeito pode ser interpretado como se segue. É uma consequência da teoria quântica que a energia cinética E_c de uma partícula confinada a uma região do espaço de volume v é tanto maior quanto menor for o volume da região a que está restringida. Assim, considera-se um electrão localizado num volume correspondente a um cubo de lado a ($v = a^3$). Numa primeira aproximação, pode-se escrever a energia mínima de um electrão numa direcção paralela a uma das arestas do cubo como $E_{min} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} n^2$. Tendo em conta que $a = \sqrt[3]{v}$, obtém-se $E_{min} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m} \frac{1}{v^{2/3}}$.¹²

Para um sistema de N electrões na configuração de energia mínima, cada um *na sua caixa individual*, obtém-se:

$$E_{min}^N = N \cdot E_{min} = N \frac{(\pi\hbar)^2}{2m} \frac{1}{v^{2/3}}. \quad (4.38)$$

Considere-se, agora, que os N electrões se podem deslocar por todo o volume V ocupado pelas N caixas, i.e., $V = Nv = a^3$. Nesta configuração, a energia mínima do sistema formado por N electrões, ocupando o volume $V = Nv$, é dada por:

$$E_{min}^V = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m} \frac{1}{V^{2/3}} = \frac{1}{N^{2/3}} \frac{(\pi\hbar)^2}{2m} \frac{1}{v^{2/3}} = \frac{1}{N^{5/3}} E_{min}^N. \quad (4.39)$$

Como foi referido, o tratamento rigoroso da ligação metálica requer um estudo puramente quântico. Contudo, é possível entender o fenómeno fazendo uma análise quântica simples baseada no comportamento da função de onda Ψ do electrão, tendo em conta o carácter fermiónico dos electrões.¹³ De acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg, quanto mais localizado estiver o electrão maior é a incerteza na velocidade. Como consequência a função de onda Ψ de um electrão num átomo isolado apresenta um comportamento oscilatório rápido, porque é de esperar que o electrão se encontre na região envolvente do núcleo, i.e., o electrão encontra-se fortemente localizado.¹⁴ Considere-se a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z),$$

onde o termo $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z)$ pode ser associado à energia cinética da partícula. A localização do electrão na região em torno do núcleo implica que a função de onda oscila rapidamente, de modo que

¹²Recordar que a energia mínima de uma partícula num poço de potencial de profundidade infinita de largura a é dada por $E_{min} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m} \frac{1}{a^2}$.

¹³Os electrões obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

¹⁴Relembrar que a probabilidade do electrão se encontrar num volume elementar $d\tau = dx dy dz$ à volta do ponto (x, y, z) é $|\Psi(x, y, z)|^2 d\tau$, onde $|\Psi(x, y, z)|^2$ corresponde à densidade de probabilidade no ponto (x, y, z) .

a incerteza na velocidade é elevada. Se a função de onda se *espraiar* num volume maior, o termo correspondente a $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x, y, z)$ será menor, e, portanto, a relevância da componente potencial da energia aumenta. Ambos os resultados são uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg. Como conclusão, pode-se dizer que é energeticamente mais favorável os electrões das camadas exteriores *pertercerem* a todos os núcleos, i.e., o fluído electrónico permite uma atracção entre os átomos.

A ligação metálica é um pouco mais fraca que as ligações iónica e covalente (relembrar que o ponto de fusão do sódio ocorre a 97.8 °C). Como foi referido, a elevada *condutividade eléctrica* é devida à facilidade com que os electrões de valência se deslocam através do cristal sob a influência de um campo eléctrico, originando facilmente uma corrente eléctrica na direcção e sentido do campo. A *condutividade térmica* é, também, consequência da grande mobilidade dos electrões de valência uma vez que este comportamento permite um empacotamento denso de átomos (rever 2º capítulo), pois os electrões de valência tendem a contrariar a repulsão entre os iões. A elevada ductilidade é consequência de a ligação metálica não ter uma direcção preferencial, i.e., é não direccional. Deste modo, se for aplicado um binário ao sólido, os iões podem, facilmente, alterar as suas posições, acomodando-se ao efeito do binário. Os electrões de valência, mais móveis, adaptam-se rapidamente à deformação imposta.

O modelo de ligação metálica aqui discutido explica razoavelmente bem o comportamento dos metais simples, particularmente, dos alcalinos. Os metais mais complexos - especialmente os elementos de transição, por exemplo, o Fe, e o Ni - requerem um modelo mais elaborado: neste caso os electrões *3d* têm propriedades bem localizadas e tendem a formar ligações covalentes com os seus vizinhos. Estas estão para além da contribuição dos electrões de valência *4s*, que originam uma ligação metálica.

4.6 Ligações de hidrogénio

As ligações tratadas até aqui, não permitem explicar as propriedades de substâncias como, por exemplo, a água nos estados sólido e líquido.

Considere-se a molécula de água, formada por dois átomos de hidrogénio e um átomo de oxigénio, Figura 4.4. As ligações entre o oxigénio e o hidrogénio são do tipo covalente. O electrão de valência de cada hidrogénio é compartilhado com o oxigénio, ficando este, em média, com uma distribuição electrónica na última camada característica de gás nobre, i.e., com oito electrões de valência. Esta configuração é bastante estável (os átomos da molécula de água estão fortemente ligados). Porém, no estado líquido ou sólido as ligações entre moléculas de água são significativamente mais fracas, como demonstra o baixo ponto de fusão do gelo (0 °C). Convém referir que embora cada molécula de H₂O seja electricamente neutra, a distribuição interna de carga não é uniforme. Os electrões da ligação H-O na mesma molécula estão, em média, mais próximos do átomo de oxigénio, resultando numa distribuição de carga negativa em torno do O e positiva em redor do H, Figura 4.4. Esta distribuição de carga produz um dipolo eléctrico na molécula de água, e diz-se que a molécula da água é dipolar.¹⁵

A distribuição de carga interna desigual na molécula de água pode induzir interacção entre diferentes moléculas, i.e., os dipolos atraem-se, fazendo com que as moléculas se liguem umas às outras: a região

¹⁵**Dipolar** *adj. 2. gén.* diz-se da molécula que tem um momento eléctrico de dipolo permanente.

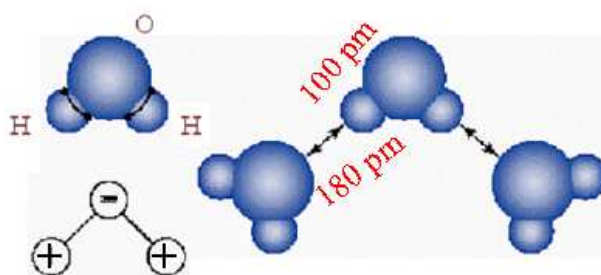


Figura 4.4: Ligações de hidrogénio na água.

negativa do dipolo (o átomo de oxigénio) atrai as zonas positivas do dipolo (o ião hidrogénio) de outras moléculas. Esta ligação é, normalmente, designada por *ligação de hidrogénio*, sendo também referida muitas vezes como *ponte de hidrogénio*. Este tipo de ligação é, em geral, comum em estruturas onde participa o ião hidrogénio (protão).

O átomo de hidrogénio possui apenas um electrão. É de esperar que o hidrogénio forme uma ligação covalente apenas com um outro átomo. Contudo, quando o hidrogénio participa na ligação covalente que é, em geral, direccional, a região do átomo de hidrogénio que participa na ligação covalente que se encontra deficitária em termos electrónicos, tem tendência a formar ligações com outros elementos de maior electronegatividade. Esta segunda ligação do hidrogénio é designada *ligação de hidrogénio* ou *ponte de hidrogénio*. Na ligação de hidrogénio, o ião hidrogénio liga-se, em geral, mais fortemente a um dos átomos electronegativos que ele mantém unidos, do que ao outro. Assim, é possível que um átomo de hidrogénio seja atraído fortemente por dois átomos, formando-se, portanto, uma ligação de hidrogénio com um deles, com energia de ligação da ordem de $0,1 \text{ eV} \approx 20 \text{ kJ/mol}$ (comparar com $\approx 1 \text{ kJ/mol}$ das ligações van der Waals e com a energia da ligação covalente O-H, 20 vezes superior). A ligação de hidrogénio é mais fraca do que as ligações iónicas ou covalentes, porém mais forte que as ligações de van der Waals. O pequeno tamanho do ião hidrogénio não permite mais do que dois átomos próximos. Geralmente, um par de electrões, não compartilhados, pertencente ao átomo que é atraído, aproxima-se bastante do ião hidrogénio responsável pela atracção. Devido à origem electrostática da ligação de hidrogénio, apenas os átomos mais electronegativos - flúor, oxigénio, nitrogénio - formam ligações de hidrogénio.

A água presta-se especialmente à formação de pontes de hidrogénio. A ligação hidrogénio é responsável em grande parte pela interacção entre as moléculas H_2O e, juntamente com a atracção electrostática entre os momentos de dipolo, determina as propriedades físicas características da água, quer no estado sólido, quer no estado líquido. Cada molécula de água contém dois átomos de hidrogénio e dois pares de electrões não compartilhados e pode, portanto, formar quatro ligações de hidrogénio. As ligações de hidrogénio desenvolvem-se na direcção das “nuvens” não-ligantes do oxigénio, resultando uma estrutura bastante aberta, com bastantes espaços vazios. Devido ao arranjo tetraédrico dos pares de electrões compartilhados e não compartilhados, essas quatro ligações dispõem-se de acordo com quatro direcções tetraédricas no espaço, o que dá origem ao tipo de estrutura cristalina apresentada pelo gelo. No gelo cada molécula está circundada por apenas quatro moléculas imediatamente vizinhas. A estrutura obtida

é muito porosa e, devido a isso, o gelo tem densidade anormalmente baixa. Quando o gelo se funde, a estrutura tetraédrica é parcialmente destruída e as moléculas aproximam-se umas das outras, resultado, por isso, que a densidade da água seja superior à do gelo. Porém, muitas das ligações de hidrogénio permanecem e agregados de moléculas com a estrutura tetraédrica porosa persistem na água líquida a 0 °C. Com a elevação de temperatura alguns desses agregados partem-se, causando um aumento adicional da densidade do líquido. Quando a temperatura atinge 4 °C, a expansão associada ao aumento da agitação molecular torna-se enfim suficientemente forte para sobrepujar o efeito resultante da destruição dos agregados. A partir dos 4 °C a densidade da água diminui com o aumento de temperatura, como para a maioria das substâncias.

A água, o fluoreto de hidrogénio, e o amoníaco apresentam pontos de fusão e de ebulição anormais, i.e., valores de temperaturas de fusão e de ebulição excepcionalmente altos. Por exemplo, o H₂S, com estrutura semelhante à da água, tem temperaturas de fusão e de ebulição inferiores a -50 °C. Isto é, se a água se comportasse como outras substâncias idênticas, por exemplo, o H₂Te, o H₂Se e o H₂S, as temperaturas de fusão e de ebulição seriam da ordem de -100 °C e de -80 °C, respectivamente.

A capacidade da água em formar ligações de hidrogénio é responsável pelo valor elevado da sua permissividade eléctrica. Este facto faz com que a água possua um poder notável de dissolver substâncias iónicas. Duas moléculas polares separadas não conseguem neutralizar um campo eléctrico tão eficientemente quanto um dímero de ambas com um momento dipolar dobrado (dímero, composto resultante da união de duas moléculas de monómero; substância composta de tais moléculas duplas). As únicas substâncias com permissividade eléctrica relativa superior a 40 e, portanto, com grande capacidade de dissolver electrólitos, são a água, o fluoreto de hidrogénio líquido, o peróxido de hidrogénio (água oxigenada) e o cianeto de hidrogénio líquido (HCN). Todas estas substâncias polimerizam-se, devido à formação de ligações de hidrogénio.

A ligação de hidrogénio desempenha um papel de enorme importância em Bioquímica, por exemplo, na fixação da disposição espacial das *cadeias polipeptídicas nas proteínas*. A disposição helicoidal dessas cadeias é o resultado da existência de ligações de hidrogénio entre grupos NH e CO. O mesmo sucede na estrutura de moléculas como o ADN (ácido desoxirribonucleico) responsável pela informação genética contida nos cromossomas. Esta ligação é também responsável pela polimerização do fluoreto de hidrogénio e do ácido fórmico, sendo importante em certos cristais ferroeléctricos, como o fosfato de potássio di-hidrogenado.

4.7 Nota Final

Nem sempre é possível definir as ligações como puramente iónicas, covalentes, metálicas, etc.. De facto existe uma variedade *contínua* de cristais entre o limite iónico e o covalente. A ligação do hidrogénio molecular é o exemplo mais simples de ligação covalente. A energia de ligação depende da orientação dos “spins”, não por causa das forças entre dipolos magnéticos de “spins”, devido às diferentes distribuições de cargas associadas às duas orientações de “spin” (consequência do princípio de exclusão de Pauli). Esta energia coulombiana dependente do “spin” denomina-se *interacção de troca*.

Por outro lado, o arsenieto de gálio (GaAs), composto semiconductor binário formado por elementos dos grupos III-A e V-A da Tabela Periódica que cristaliza na estrutura do tipo ZnS, não é completamente covalente. Estes compostos são, em geral, polares. Neste caso não há transferência completa de electrões de um para o outro átomo: apenas 46% dos electrões de valência do átomo de Ga são cedidos ao átomo de As. Esta transferência é responsável pela parte iónica da ligação. Contudo, a componente da ligação devido ao compartilhar de electrões (parte covalente da ligação) entre os átomos de Ga e de As vizinhos é mais forte.

Os átomos com camadas aproximadamente preenchidas, como o Na e o Cl, tendem a formar sólidos iónicos, enquanto que os elementos dos grupos III, IV e V da tabela periódica tendem a formar ligações covalentes. Há, ainda, compostos em que as ligações não são puramente covalentes. Contudo, também não possui características iónicas. A ligação apresenta algumas propriedades da ligação metálica. As tendências, iónica ou metálica, das ligações covalentes depende essencialmente da electronegatividade dos átomos envolvidos.

Capítulo 5

Vibrações da rede cristalina e propriedades térmicas da rede

No estudo das estruturas cristalinas, efectuado até aqui, considerou-se que a distribuição ordenada dos elementos constituintes da matéria condensada ocupam posições fixas correspondentes aos pontos da rede e do motivo das estruturas. Neste modelo de um sólido, a distribuição dos seus constituintes corresponde a uma repetição periódica no espaço que obedece a um dado grupo de simetria. Contudo, numa estrutura real as posições dos átomos ou das moléculas oscilam, constantemente, em torno de posições de equilíbrio, posições médias, que correspondem aos pontos da rede cristalina. A amplitude das oscilações depende, para além da natureza dos constituintes da substância, da temperatura.¹

Um argumento favorável à vibração dos constituintes de um sólido, em torno de posições de equilíbrio, é a propagação de ondas mecânicas, de que o som é um exemplo. Em geral, uma onda mecânica corresponde à transferência de energia e de momento entre os constituintes de uma substância, o que por sua vez impossibilita a imobilidade dos componentes elementares da substância.² Mais argumentos do mesmo tipo poderiam ser apresentados.³ Acresce ainda o facto de o modelo estático dos cristais resultar numa impossibilidade do ponto de vista quântico, por violar o princípio de incerteza de Heisenberg. Com efeito, quanto maior for o constrangimento da posição de uma partícula, i.e., $|\Delta\vec{r}| \rightarrow 0$, maior será a incerteza correspondente ao seu momento linear, $|\Delta\vec{p}| \rightarrow \infty$, não sendo, portanto, razoável admitir o repouso absoluto das partículas, i.e., $\vec{p} \neq \vec{0}$.

O propósito deste capítulo é introduzir os conceitos fundamentais necessários para entender o movimento vibratório dos átomos num sólido e a respectiva contribuição para as propriedades dos materiais. Assim, neste capítulo, serão analisados vários modelos de um sólido, em que é abandonada a hipótese da imobilidade atómica. A título de revisão, começa-se por admitir que a matéria é contínua, analisando as suas principais propriedades mecânicas, seguindo-se o estudo de meios cristalinos lineares unidimensionais e a generalização dos resultados a meios tridimensionais. É apresentado o conceito de modos normais de vibração, i.e., configurações de vibração em que todos os componentes do sistema oscilam

¹A temperatura de uma substância pode ser encarada como uma medida da energia cinética associada ao movimento microscópico dos seus constituintes. À temperatura de zero kelvin, o valor médio da energia cinética dos constituintes de uma substância atinge o seu valor mínimo.

²Se os constituintes da matéria permanecessem imóveis não haveria propagação de som, tal como no vácuo, e todo o mundo físico seria silencioso.

³Ver, por exemplo, Solid State Physics, Cap. 21, N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Saunders College, 1976.

com a mesma frequência, sendo também introduzido o conceito de fonão, quantum de vibração da rede cristalina. O capítulo termina com uma breve discussão da expansão térmica dos materiais.

5.1 Propriedades mecânicas dos sólidos

Num sólido, os átomos encontram-se agrupados devido a forças de interacção atractivas e repulsivas que, no seu conjunto, determinam a distância de equilíbrio entre cada par de átomos.⁴ Pretende-se analisar, agora, a resposta de um sólido a acções mecânicas exteriores como, por exemplo, a aplicação de um binário de forças ao sólido.

5.1.1 Lei de Hooke

Qualquer material sólido oferece resistência a ser comprimido ou distendido. A resistência mecânica depende do tipo de material, da direcção de aplicação da força, da temperatura, etc. Define-se *tensão* (de *compressão* ou de *distensão*), σ , como a componente da força aplicada normal à superfície, por unidade de superfície, ou seja:

$$\sigma = \frac{F_{\perp}}{S}, \quad (5.1)$$

onde S representa a superfície de aplicação da força de modulo F_{\perp} . A deformação de um sólido, ε , i.e., a fracção da alteração do comprimento de um corpo sob tensão, é definida como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}. \quad (5.2)$$

O estudo da forma como os sólidos reagem às tensões aplicadas requer a execução de *testes de tensão*. Nestes testes, uma barra ou cilindro do material são sujeitos a um binário de forças cuja intensidade é aumentada gradualmente, sendo registada a alteração das dimensões da barra. As reacções fundamentais de um material à acção de uma tensão mecânica exterior podem ser classificadas como:

- a *deformação elástica* ocorre quando a alteração de configuração do material se mantém apenas enquanto dura a acção mecânica. Quando esta desaparece, o material readquire a configuração inicial;
- a *deformação plástica* acontece quando depois de cessar a acção mecânica o material não retorna à configuração inicial;
- a *deformação facturante* dá-se quando material se rompe.

Todos os materiais exibem comportamento elástico para pequenas tensões. As propriedades elásticas dependem da estrutura atómica ou molecular dos materiais. Relativamente a este aspecto, os materiais podem classificar-se como *compactos* (ex. metais, cerâmicas, etc.) e *abertos* (ex. polímeros). Os materiais que praticamente não sofrem deformação são designados *quebráveis*. O vidro é um exemplo de um material quebrável.

Como foi referido no capítulo anterior, os polímeros são constituídos por moléculas muito compridas, mais ou menos lineares, e que se encontram parcialmente enroladas entre si. Contudo, ainda há muito espaço entre as moléculas. Quando sujeitas a tensão, as moléculas dos polímeros podem desenrolar-se, o que origina grande capacidade de alongação, i.e., em geral, os polímeros possuem elevado grau

⁴Configuração de força resultante nula e, portanto, energia potencial de interacção mínima.

de elasticidade. Convém ter presente que esta capacidade cessa quando as ligações entre as diferentes moléculas são rompidas, e, portanto, que a capacidade de elasticidade dos polímeros, sem deformação, é limitada. Esta capacidade pode, contudo, ser aumentada se forem adicionados alguns elementos ao polímero, aquando da sua formação. Estes novos elementos induzem o estabelecimento de novas ligações entre moléculas. É o caso da adição de enxofre à borracha natural - processo de vulcanização - que a torna mais resistente. É também possível aumentar a resistência dos polímeros através de tratamentos térmicos.

Na região de deformação elástica ou de comportamento linear, a deformação da dimensão longitudinal da barra, ΔL , varia linearmente com σ , sendo válida a lei de Hooke,⁵

$$\Delta L = \frac{L}{\Upsilon} \cdot \sigma \quad (5.4)$$

onde a constante de proporcionalidade Υ é designada módulo de Young. Quanto maior for o módulo de Young mais resistente é o material. Por exemplo, para o aço $\Upsilon = 20 \times 10^{10}$ Pa e para a borracha $\Upsilon \approx 5 \times 10^8$ Pa.

5.1.2 Módulo de Compressibilidade

Quando um corpo é submerso num fluído este exerce uma pressão quase uniforme ao longo de toda a superfície do corpo, que tem como consequência uma redução do respectivo volume. A tensão corresponde, agora, a uma pressão uniforme em toda a superfície, sendo a deformação resultante uma variação de volume. A tensão é referida como tensão de volume e a deformação corresponde a uma deformação de volume. No caso do corpo permanecer em repouso, as forças actuantes em cada secção são sempre perpendiculares a esta. A pressão do fluído p corresponde ao cociente da força F_{\perp} pela área S da superfície em que é aplicada:

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}. \quad (5.5)$$

Quando é aplicada pressão à superfície de um fluído num contentor como, por exemplo, um cilindro ou um pistão, a pressão é transmitida através do fluído e actua na superfície de qualquer corpo imerso no fluído. Este efeito corresponde ao *princípio de Pascal*. Se as diferenças de pressão devidas à variação de profundidade no fluído poderem ser desprezadas, a pressão é a mesma em todos os pontos do fluído e, portanto, igual em todos os pontos da superfície do corpo imerso. Neste caso a deformação corresponde a uma variação de volume, e a deformação de volume é a variação de volume por unidade de volume:

$$\sigma_V = \frac{\Delta V}{V}. \quad (5.6)$$

Quando a lei de Hooke é válida, um aumento de pressão produz uma variação de volume. Define-se compressibilidade k como:⁶

$$k = -(\Delta V/V)/\Delta p = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p}. \quad (5.7)$$

⁵Lei de Hooke:

$$\sigma = \Upsilon \frac{\Delta L}{L} = \Upsilon \cdot \varepsilon. \quad (5.3)$$

⁶Rever Secção 4.2.5.

A compressibilidade corresponde à variação fraccional do volume, $-\Delta V/V$, por unidade de incremento de pressão Δp .⁷

O *módulo de compressibilidade*, B , corresponde ao inverso da compressibilidade e é definido pela relação:

$$B = \frac{1}{k} = -V \frac{\Delta p}{\Delta V}. \quad (5.8)$$

O módulo de compressibilidade é uma medida da rigidez de uma substância ou da energia necessária para produzir uma dada deformação. Quanto maior o módulo de compressibilidade mais dura é a substância.

5.1.3 Ondas mecânicas

O modelo atômico do sólido que tem sido adoptado, até agora, representa-o como um meio descontínuo, onde se distribuem átomos de dimensão finita, a distância finita uns dos outros. Quando alguns átomos são compelidos a vibrar devido a acções externas, assume-se que a perturbação se propaga no sólido na forma de ondas de vibração com determinado comprimento de onda λ . Se λ for muito superior às distâncias interatómicas, é legítimo considerar o sólido como um meio contínuo e homogéneo. Esta condição é satisfeita desde de que $\lambda \gg 10$ nm, ou seja, para perturbações mecânicas de frequências inferiores a ≈ 10 GHz. Ter em atenção que na prática é difícil conseguir frequências superiores às indicadas. Por exemplo, as ondas ultrassónicas, usadas na determinação das constantes elásticas de muitos materiais têm frequência de ordem de 10 MHz.

Trata-se em seguida a propagação de ondas num meio contínuo e elástico que se admite ser sólido. Começa-se por assumir uma onda longitudinal a propagar-se numa barra de comprimento L , muito superior à sua secção. Seja x a abcissa de cada um dos seus pontos e $u(x, t)$ a elongação sofrida, no instante t , pelo elemento da barra compreendido entre x e $x + dx$. Neste caso, a deformação da barra é dada por:

$$\varepsilon = \frac{du}{dx}. \quad (5.9)$$

Em geral, a elongação é função de x e é, de acordo com a lei de Hooke, proporcional à deformação ε : $\sigma = \frac{F}{A} = \Upsilon \varepsilon$, onde A é área da secção recta da barra. Usando a lei fundamental da dinâmica, $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, na forma $\vec{F} = m\vec{a}$, é possível escrever a equação de movimento do elemento dx da barra de massa dm . Após alguma algebra, obtém-se:

$$dm \cdot a = (\rho A dx) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (5.10)$$

onde a representa o módulo da aceleração, $\rho = dm/dV$, A é a área da secção recta da barra em x , e V é o volume da barra. A resultante das forças aplicadas no segmento dx é dada por:

$$F = A\Upsilon[\varepsilon(x + dx) - \varepsilon(x)] = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} dx\right] A\Upsilon. \quad (5.11)$$

Podendo, então, escrever-se:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\Upsilon} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \quad (5.12)$$

⁷Apenas como valor de referência, indica-se o valor da compressibilidade da água: $45,8 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Este valor significa que para cada pascal de aumento de pressão, o volume da água diminui de 45,8 partes por 10^{11} .

Esta igualdade corresponde à equação de propagação de um movimento ondulatório (a uma dimensão). A equação 5.12 admite soluções do tipo de onda progressiva:

$$u(x, t) = u_0 \exp[i(qx - \omega t)], \quad (5.13)$$

onde $q = 2\pi/\lambda$, $\omega = q\sqrt{\Upsilon/\rho} = qv_s$ e u_0 , representam, respectivamente, o módulo do vector de onda \vec{q} , a frequência angular e a amplitude da onda que se propaga na barra;

$$v_s = \sqrt{\Upsilon/\rho}, \quad (5.14)$$

corresponde à velocidade de propagação da perturbação mecânica na barra, i.e., v_s é a velocidade de propagação do som na barra. As grandezas Υ e ε caracterizam o meio mecânico.

A equação $\omega = qv_s$ corresponde à relação de dispersão do meio. Da relação de dispersão $\omega = qv_s$ conclui-se que a velocidade de grupo, $v_g = d\omega/dq$, e a velocidade de fase, $v_f = \omega/q$, da onda são iguais e só dependem das características do meio elástico unidimensional. A partir do conhecimento da velocidade de propagação do som no meio, $v_s = \sqrt{\Upsilon/\rho}$, pode-se determinar o módulo de Young Υ do sólido. Usando valores típicos nos sólidos para $v_s \approx 5 \times 10^3$ m/s e para $\rho \approx 5 \times 10^3$ kg/m³, obtém-se para o módulo de Young valores da ordem de $\approx 10^{11}$ Pa.

O raciocínio pode ser generalizado ao caso de ondas transversais. Neste caso, verifica-se que a velocidade de propagação das ondas transversais está relacionada com uma outra grandeza elástica do meio, análoga ao módulo de Young. Estes dois parâmetros elásticos permitem descrever a propagação de qualquer onda mecânica em sólidos, até agora considerados como sendo *isotrópicos*. No entanto, a maior parte dos sólidos cristalinos são meios anisotrópicos. A descrição das suas propriedades elástica requer o uso de grandezas tensoriais. Contudo, se a estrutura cristalina admitir elementos de simetria, vários termos dos tensores elásticos estão relacionados entre si. No caso de cristais com simetria cúbica, as componentes independentes do tensor reduzem-se a três. Qualquer destas componentes do tensor elástico pode ser determinada a partir da medição da velocidade de propagação do som em diferentes direcções.

5.2 Ondas e partículas em meios materiais

O modelo do sólido estudado nesta secção assume que o meio material é contínuo, homogéneo e isotrópico, a menos que seja expressamente referido o contrário.

5.2.1 Polarização

Uma onda a propagar-se num meio tridimensional pode ser descrita por uma função do tipo onda plana monocromática:

$$\vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \vec{U}_{0,\vec{k}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}, \quad (5.15)$$

onde \vec{k} representa o vector de onda, que especifica o comprimento de onda e a direcção de propagação. O vector $\vec{U}_{0,\vec{k}}$ indica a amplitude de vibração, $|\vec{U}_{0,\vec{k}}|$, e a direcção de vibração $\hat{u}_{0,\vec{k}} = \vec{U}_{0,\vec{k}}/|\vec{U}_{0,\vec{k}}|$. Se $\vec{U}_{0,\vec{k}}$ é paralelo a \vec{k} , a onda diz-se *longitudinal* e se $\vec{U}_{0,\vec{k}}$ é perpendicular a \vec{k} a onda é *transversal*. Convém

referir ainda que numa onda transversal a vibração pode ocorrer em duas direcções ortogonais entre si e ao vector de onda; no caso mais geral, pode ocorrer que a direcção de $\vec{U}_{0,\vec{k}}$ dependa do tempo e/ou corresponda a uma sobreposição dos dois casos anteriores.

Como se verificará mais adiante, as componentes do vector \vec{u} podem corresponder às componentes do deslocamento de um átomo relativamente à sua posição de equilíbrio, às componentes do campo eléctrico de um campo electromagnético, etc. A oscilação da grandeza \vec{u} segundo uma dada orientação designa-se *polarização* da onda \vec{u} . Para cada vector de onda \vec{k} há, então, três modos independentes de oscilação, correspondendo às três direcções ortogonais do espaço. É frequente a escolha destas direcções em função da orientação do vector \vec{k} . A componente de \vec{u} na direcção de \vec{k} designa-se por *polarização longitudinal*; as outras duas direcções possíveis correspondem às *polarizações transversais*, Figura 5.1.

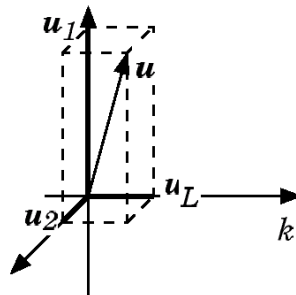


Figura 5.1: As três possíveis direcções de polarização de uma onda. São indicadas a polarização longitudinal \vec{u}_L e as duas polarizações transversais \vec{u}_1 e \vec{u}_2 , perpendiculares entre si.

5.2.2 Ondas elásticas num meio unidimensional

Considere-se uma barra cilíndrica de comprimento L e de secção transversal com área S , constituída por um meio contínuo, homogéneo e isotrópico, de densidade ρ , Figura 5.2, sujeita a uma tensão $\sigma(x, t)$ na direcção paralela à barra, que se manifesta no aparecimento de forças longitudinais $F(x, t)$. Sob a acção destas forças, a barra deforma-se longitudinalmente, isto é, cada secção transversal da barra sofre um deslocamento $u(x, t)$ longitudinal, relativamente à sua posição de equilíbrio, na ausência de tensões.

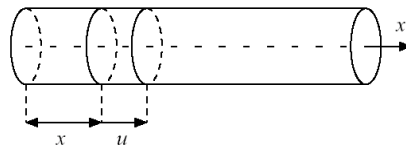


Figura 5.2: Barra longitudinal sob tensão.

A deformação da barra está relacionada com a função dos deslocamentos $u(x, t)$. Contudo, o caso em que $u(x, t)$ apresenta o mesmo valor em todos os pontos da barra não corresponde a uma deformação, mas sim a um deslocamento rígido longitudinal da barra. A *função de extensão*, definida como

$$\epsilon(x, t) = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (5.16)$$

caracteriza as deformações. No caso de deslocamentos suficientemente pequenos é válida a aproximação elástica, i.e., em cada ponto da barra e em cada instante a tensão $\sigma(x, t)$ é linearmente proporcional à

extensão $\epsilon(x, t)$:⁸

$$\sigma(x, t) = -\Upsilon \cdot \epsilon(x, t), \quad (5.17)$$

onde o coeficiente de proporcionalidade, Υ , corresponde ao módulo de Young. Esta igualdade traduz a Lei de Hooke e a partir dela pode obter-se, por integração no volume da barra, uma relação linear entre a força e a elongação, idêntica à de uma mola elástica, $F = -k\Delta x$.

Quando a barra está deformada, existem forças entre porções contíguas da barra, forças essas que contrariam a deformação. Assim, duas porções consecutivas da barra, separadas por uma secção transversal com abcissa x exercem, uma sobre a outra, uma força cujo módulo é, no instante t ,

$$F(x, t) = S \cdot \sigma(x, t),$$

onde S é a área da secção transversal da barra.

Considere-se, agora, uma porção da barra limitada por duas secções transversais infinitamente próximas, com abcissas x e $x + \delta x$, Fig. 5.3. Esta porção de barra está sujeita a duas forças de tensão, cujas com-

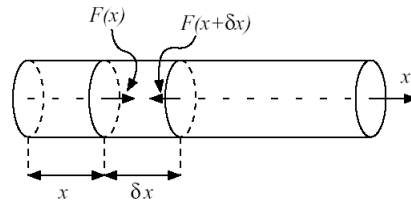


Figura 5.3: Forças sobre uma porção de barra com comprimento δx .

ponentes segundo a direcção longitudinal são dadas por:

$$\begin{aligned} F(x, t) &= S \cdot \sigma(x, t) \\ F(x + \delta x, t) &= S \cdot \sigma(x + \delta x, t) \approx -S \left[\sigma(x, t) + \frac{\partial \sigma}{\partial x} \delta x \right]. \end{aligned}$$

A resultante destas duas forças é, então,

$$\begin{aligned} \delta F(x, t) &= -S \frac{\partial \sigma}{\partial x} \delta x \\ &= S \cdot \Upsilon \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \delta x, \end{aligned} \quad (5.18)$$

onde se usou a lei de Hooke (equação 5.17).

De acordo com a lei fundamental da dinâmica, a força resultante é igual ao produto da massa da porção de barra em análise pela respectiva aceleração. A massa, dm , da porção considerada é calculada a partir da densidade, ρ ,

$$dm = \rho dV = \rho S \delta x,$$

ao passo que a sua aceleração é, por definição, a segunda derivada temporal do deslocamento, ou seja,

$$a(x, t) = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right]_{(x)}.$$

⁸A tensão em cada ponto, $\sigma(x, t)$, define-se como a força por unidade de área (rever secção 5.1).

Então, usando as duas igualdades anteriores e a expressão da força, da equação 5.18 resulta que

$$\Upsilon \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (5.19)$$

ou,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v_f^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (5.20)$$

onde $v_f^2 = \Upsilon/\rho$. A relação 5.20 corresponde à equação de onda a uma dimensão,⁹ que descreve uma perturbação que se propaga com velocidade v_f . Pode-se, pois, concluir que a deformação se propaga longitudinalmente ao longo da barra, com a velocidade

$$v_f = \sqrt{\Upsilon/\rho}. \quad (5.21)$$

5.2.3 Análise de Fourier

Existem vários métodos para a resolução de equações diferenciais do tipo da equação 5.20. De seguida faz-se o estudo das suas soluções recorrendo à análise de Fourier, que permite descrever qualquer movimento periódico como uma sobreposição de movimentos harmónicos simples. Esta abordagem tem a vantagem de pôr em evidência, de forma simples, as propriedades físicas das soluções.

Seja a função $u(x, t)$ definida apenas no interior de um sólido de comprimento L e de secção circular. Se se escolher a origem das coordenadas numa extremidade do sólido, u só está definida no intervalo $x \in [0, L]$. Como o desenvolvimento em séries de Fourier é possível, apenas, para funções periódicas, e $u(x, t)$ não é necessariamente periódica no intervalo $[0, L]$, constrói-se uma função $U(x, t)$ periódica com período L , definida para todos os valores de x e que coincide no intervalo $[0, L]$ com $u(x, t)$. Para tal basta “copiar” $u(x, t)$, no intervalo $[0, L]$, para os intervalos $[-2L, -L]$, $[-L, 0]$, $[0, L]$, $[L, 2L]$, etc., como mostra a Figura 5.4.

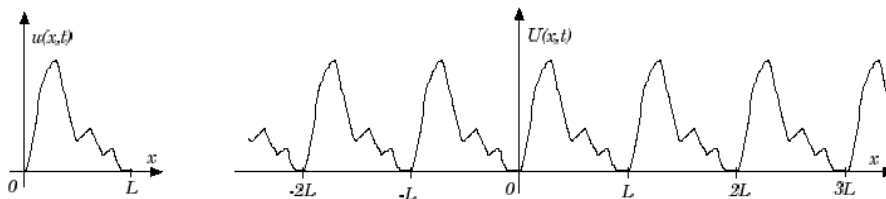


Figura 5.4: Continuação analítica de uma função definida no intervalo $[0, L]$ a toda a recta real.

As duas funções u e U são matematicamente diferentes, mas fisicamente indistinguíveis, sendo pois aceitável, deste ponto de vista, fazer o desenvolvimento da função U , e considera-lo idêntico ao da função u . O carácter periódico de U traduz-se matematicamente por

$$U(x + L, t) = U(x, t). \quad (5.22)$$

Particularizando para $x = 0$, resulta

$$U(L, t) = U(0, t), \quad (5.23)$$

⁹Ver, por exemplo, Alonzo & Finn, etc..

ou, porque nestes pontos $U = u$,

$$u(L, t) = u(0, t). \quad (5.24)$$

Tendo em conta o exposto, e por forma a que a análise de Fourier das soluções seja simplificada, procuram-se soluções da equação 5.20, que satisfaçam, na fronteira do sólido, a condição 5.24. As condições fronteira na forma da expressão 5.24 designam-se *condições fronteira periódicas*.

Com esta extensão analítica a toda a recta real, constrói-se uma função periódica de período L , que pode, portanto, ser desenvolvida numa série de funções trigonométricas dada por:

$$u(x, t) = \sum_k a_k(t) e^{ikx}. \quad (5.25)$$

Note-se que nesta expressão k não é um índice inteiro, mas sim o número de onda da vibração particular $a_k(t) e^{ikx}$. O lado direito desta expressão deve ler-se “soma para todos os valores possíveis do número de onda k , de $a_k(t) e^{ikx}$.” Os coeficientes $a_k(t)$ do desenvolvimento são, em geral, funções do tempo que dependem, obviamente, da função $u(x, t)$ a desenvolver. Uma vez que o deslocamento $u(x, t)$ é uma função real, então os coeficientes $a_k(t)$ devem satisfazer a condição $a_k(t) = a_{-k}^*(t)$, onde o asterisco representa a operação de conjugação complexa. Estudar-se-ão mais à frente alguns detalhes adicionais da determinação dos coeficientes de Fourier.

Como se referiu, o índice k no somatório da equação 5.25 não é um índice inteiro. Sendo assim, ainda não é possível calcular a soma da série. Contudo, se se substituir na equação 5.22 a forma geral da solução de $u(x, t)$, relação 5.25, obtém-se:

$$\sum_k a_k(t) e^{ikx} [e^{ikL} - 1] = 0.$$

Para que esta igualdade se verifique para todos os valores de x no intervalo de $[0, L]$, é necessário garantir que qualquer que seja o valor de k , se tem $\exp(ikL) = 1$, ou seja,

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad \text{com } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.26)$$

Isto é, a imposição de condições fronteira periódicas às soluções da equação de onda, restringe fortemente os valores que o vector de onda pode tomar.

Uma vez conhecidos os valores possíveis para o vector de onda das componentes monocromáticas das vibrações num meio contínuo unidimensional de comprimento L , pode-se proceder ao cálculo dos coeficientes $a_k(t)$. Usando o desenvolvimento da equação 5.25 é imediato verificar que

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = \sum_k \frac{d^2 a_k(t)}{dt^2} e^{ikx} \quad (5.27)$$

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = - \sum_k k^2 a_k(t) e^{ikx}. \quad (5.28)$$

Substituindo, agora, estes resultados na equação de onda, relação 5.20, resulta

$$\sum_k \left[v_f^2 k^2 a_k(t) + \frac{d^2 a_k(t)}{dt^2} \right] e^{ikx} = 0, \quad (5.29)$$

tendo-se usado a velocidade de propagação (equação 5.21).

Novamente, a única maneira de garantir que a soma 5.29 se anula para todos os valores de x , consiste em impor que:

$$v_f^2 k^2 a_k(t) + \frac{d^2 a_k(t)}{dt^2} = 0. \quad (5.30)$$

Esta equação diferencial admite soluções do tipo

$$a_k(t) = a_k e^{-i\omega_k t}, \quad (5.31)$$

desde que se verifique a identidade¹⁰

$$\omega_k = v_f k. \quad (5.32)$$

A quantidade ω_k representa a frequência angular da componente monocromática com vector de onda k . À relação entre a frequência angular e o vector de onda, $\omega = f(k)$, dá-se o nome de *relação de dispersão*.

Pode-se, então, escrever o desenvolvimento em série de Fourier das soluções da equação de onda como:

$$u(x, t) = \sum_k a_k e^{i(kx - \omega_k t)}. \quad (5.33)$$

Conhecida a função de deslocamento $u(x, t)$, os coeficientes a_k são dados por (verifique):

$$a_k = \frac{1}{L} \int_0^L u(x, t) e^{i(kx - \omega_k t)} dx. \quad (5.34)$$

A dedução da equação de onda 5.20 não é, de forma alguma, geral. Se se tivessem considerado deformações transversais, seria obtida a equação de onda para ondas transversais, que envolve outros coeficientes elásticos, que não o módulo de Young Υ . Assim, a velocidade de fase v_f das ondas transversais pode ser diferente da das ondas longitudinais.

Por outro lado, neste estudo, considerou-se pequena a distância, δx , entre as duas secções que limitam a porção de meio considerado, por forma a permitir a aproximação:

$$\frac{F(x) - F(x + \delta x)}{\delta x} = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad (5.35)$$

que só é aceitável se δx for pequeno quando comparado com as distâncias associadas a variações apreciáveis de F . Uma medida de comparação destas distâncias é, para ondas monocromáticas, o comprimento de onda. Assim, a dedução efectuada só é válida se

$$\delta x \ll \lambda. \quad (5.36)$$

Contudo, apenas supor a distância δx pequena não é, por si só, uma aproximação, uma vez que se trata de um parâmetro arbitrário numa construção abstracta. No entanto, neste cálculo desprezou-se a estrutura atómica do sólido, uma vez que este foi tratado como um meio contínuo, e isto só é razoável se apenas se considerarem distâncias muito superiores àquelas em que essa estrutura microscópica se torna evidente, ou seja, distâncias muito superiores às distâncias interatómicas típicas. Assim, é necessário garantir que

$$\delta x \gg a, \quad (5.37)$$

onde a é o parâmetro da rede cristalina. Conjugando as condições 5.36 e 5.37, concluí-se que o tratamento realizado só é válido para comprimentos de onda muito maiores que as distâncias interatómicas típicas.

¹⁰Neste caso, $v_g = \frac{d\omega}{dk} = v_f$.

5.2.4 Ondas elásticas num meio tridimensional

A generalização para o caso mais geral das vibrações num sólido tridimensional é quase imediata. Considere-se um sólido com a forma de um paralelepípedo de lados L_x , L_y e L_z , homogéneo e isotrópico. Quando sujeito a tensões, o sólido deforma-se, isto é, cada ponto do sólido desloca-se de uma quantidade $\vec{u}(\vec{r}, t)$ em relação à configuração anterior devido à acção deformadora. No regime elástico, i.e., para pequenos deslocamentos, a deformação em cada ponto é proporcional à tensão nesse ponto (lei de Hooke).

Usando o formalismo desenvolvido para o caso unidimensional, obtêm-se as equações de onda destas vibrações tridimensionais, em tudo semelhantes às da relação 5.20. No entanto, e apesar destas semelhanças, há um pormenor importante que complica ligeiramente a análise do caso tridimensional: num meio tridimensional isotrópico são possíveis dois tipos de tensões, que produzem diferentes deformações. Há as *tensões de compressão*, em que porções do meio “empurram” as regiões contíguas, e há as *tensões de corte* que provocam o deslizamento de determinadas porções do meio sobre as demais. As tensões de compressão são responsáveis pela propagação de vibrações com *polarização longitudinal*, $\vec{u}_l(\vec{r}, t)$, ao passo que as tensões de corte estão envolvidas na propagação das vibrações com *polarização transversal*, $\vec{u}_t(\vec{r}, t)$. Em ambos os casos, as deformações são proporcionais às tensões correspondentes, embora com diferentes constantes de proporcionalidade, que na linguagem da física dos meios contínuos se designam por *módulos elásticos* do material, o que se traduz em diferentes velocidades de propagação para as várias polarizações.

É, portanto, necessário considerar duas equações de onda, uma para a polarização longitudinal, $\vec{u}_l(\vec{r}, t)$, e outra para a polarização transversal, $\vec{u}_t(\vec{r}, t)$:¹¹

$$\nabla^2 \vec{u}_l(\vec{r}, t) - \frac{1}{v_l^2} \frac{\partial^2 \vec{u}_l(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (5.38)$$

$$\nabla^2 \vec{u}_t(\vec{r}, t) - \frac{1}{v_t^2} \frac{\partial^2 \vec{u}_t(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0. \quad (5.39)$$

Estas equações de onda admitem soluções na forma de sobreposições de ondas planas monocromáticas:

$$\vec{u}_l(\vec{r}, t) = \sum_k \vec{A}(\vec{k}) e^{i(\vec{r} \cdot \vec{k} - \omega t)} \quad (5.40)$$

$$\vec{u}_t(\vec{r}, t) = \sum_k \vec{B}(\vec{k}) e^{i(\vec{r} \cdot \vec{k} - \omega t)}. \quad (5.41)$$

As relações de dispersão para cada polarização são, em geral, diferentes, por serem distintas as respectivas velocidades. Os vectores $\vec{A}(\vec{k})$ e $\vec{B}(\vec{k})$ são arbitrários. O primeiro é paralelo ao vector \vec{k} e o segundo é perpendicular a \vec{k} . Estes dois vectores correspondem às transformadas de Fourier dos vectores deslocamento \vec{u}_l e \vec{u}_t , respectivamente.

Tal como no caso unidimensional, também aqui as decomposições da deformação em séries de Fourier discretas, equações 5.40 e 5.41, são possíveis apenas para funções periódicas. Para garantir a periodicidade

¹¹Se o meio não for isotrópico, a análise complica-se, ainda mais, uma vez que há três polarizações de vibração fisicamente distintas, uma longitudinal e duas transversais, em geral, com velocidades de propagação dependentes da direcção de propagação.

da deformação, introduz-se, de novo, condições fronteira periódicas, que, agora, devem ser satisfeitas segundo as três direcções ortogonais, isto é:

$$\vec{u}(x, y, z, t) = \vec{u}(x + L_x, y, z, t) \quad (5.42)$$

$$= \vec{u}(x, y + L_y, z, t) \quad (5.43)$$

$$= \vec{u}(x, y, z + L_z, t), \quad (5.44)$$

o que resulta na discriminação das ondas planas monocromáticas possíveis, e, portanto, numa discretização dos vectores de onda:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.45)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.46)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.47)$$

Isto é, os vectores de onda das vibração possíveis num sólido contínuo com forma paralelepipedica dispõem-se, em geral, numa rede cristalina ortorrômbica com vectores fundamentais que, escolhendo uma base convenientemente orientada, se podem escrever como:

$$\vec{k}_{\vec{e}_x} = \frac{2\pi}{L_x} \vec{e}_x, \quad (5.48)$$

$$\vec{k}_{\vec{e}_y} = \frac{2\pi}{L_y} \vec{e}_y, \quad (5.49)$$

$$\vec{k}_{\vec{e}_z} = \frac{2\pi}{L_z} \vec{e}_z. \quad (5.50)$$

Recorda-se, mais uma vez, que por cada um destes vectores de onda permitidos há três orientações de vibração, que correspondem a cada uma das três polarizações possíveis para a vibração num sólido tridimensional. Como no caso unidimensional, a aproximação de sólidos contínuos só é razoável se se considerarem apenas distâncias muito superiores às separações inter-atômicas típicas. Novamente, este estudo só é válido no limite de grandes comprimentos de onda.

Segue-se o estudo das vibrações em meios cristalinos, sem restrições relativamente ao valor do comprimento, começando pela análise do caso unidimensional. Isto é, admite-se, agora, que o comprimento de onda pode ser da ordem de grandeza das distâncias inter-atômicas.

5.3 Ondas em meios cristalinos

Os modelos apresentados a seguir descrevem com mais rigor as propriedades mecânicas e térmicas dos sólidos. Nas novas descrições, considera-se que as posições definidas pela sua estrutura cristalina microscópica são as posições de equilíbrio das entidades materiais que lhes correspondem, assumindo-se que são possíveis pequenos desvios relativamente a essas posições, que, por sua vez, são contrariados pelas forças inter-atômicas responsáveis pela coesão do sólido.

Num meio cristalino há dois factores que complicam o estudo da propagação de onda elásticas: o primeiro é a tridimensionalidade do sistema; o segundo é que, em geral, um meio cristalino é composto

por mais do que um elemento. Contudo, e numa primeira aproximação, as propriedades vibracionais de um cristal tridimensional são qualitativamente semelhantes às de um cristal unidimensional.

A abordagem unidimensional é bastante instrutiva, na medida em que permite obter, com facilidade, resultados que constituem versões simplificadas dos de um estudo mais geral mas que, apesar disso, ilustram igualmente os principais fenómenos físicos associados às vibrações num meio corpuscular. Por esta razão, nestas notas, o estudo analítico detalhado das vibrações em cristais limita-se a “meios unidimensionais”. O leitor interessado pode, e deve, complementar a leitura com os textos recomendados nestas notas.

5.3.1 Modos normais

Um *modo normal* de um sistema de partículas em oscilação corresponde a uma distribuição de movimento em que todos os constituintes do sistema que se movem deslocam-se sinusoidalmente com a mesma frequência, *frequência normal* ou *frequência própria* do sistema. O número de modos normais de um sistema de partículas linear e unidimensional é igual ao número de constituintes do sistema. A menor frequência normal designa-se, geralmente, *frequência fundamental*.

No caso particular de um oscilador harmónico constituído por uma só partícula, apenas é possível um modo normal e, portanto, uma frequência característica. Por outro lado, uma corda de comprimento L fixa nos dois extremos permite um número muito grande de modos (efectivamente, possui um número infinito de modos normais). A menor frequência permitida pela corda designa-se por *frequência fundamental*. As outras frequências são, muitas vezes, referidas como as *harmónicas* do sistema.

Se se perturbar a corda de modo que esta adquira a configuração correspondente a um dado modo normal, largando-a em seguida, a corda irá vibrar com a frequência do modo normal correspondente. Esta corda vibrante irá deslocar o ar na sua vizinhança com a mesma frequência, produzindo uma onda progressiva que os ouvidos detectam como um *tom* puro. Contudo, quando se toca um piano ou uma guitarra a perturbação não produz, em geral, configurações correspondentes a um só modo normal. Na verdade estão presentes diversos modos normais, e o movimento resultante é a combinação ou a *sobreposição* de muitos modos normais.

O movimento da corda pode ser descrito como se esta fosse constituída por vários osciladores harmónicos simples de frequências diferentes, e o deslocamento de qualquer ponto da corda é a soma ou *sobreposição* do deslocamento associado a cada modo individual. O som produzido pela corda a vibrar é também a *sobreposição* de ondas sonoras sinusoidais, que são percebidas como um tom complexo e, eventualmente, agradável com uma frequência fundamental. As ondas estacionárias na corda e a onda sonora progressiva no ar têm espectros de frequência semelhantes. O conteúdo espectral depende da perturbação inicial aplicada na corda. É, portanto, possível representar qualquer movimento da corda como uma sobreposição dos movimentos correspondentes aos modos normais possíveis. A determinação desta representação designa-se por análise harmónica. A soma de funções sinusoidais que representa a onda complexa corresponde a uma série de Fourier.

Como já foi referido, um *modo normal de vibração* de um sistema de átomos corresponde a uma

configuração de vibração em que todos os átomos oscilam com a mesma frequência, a *frequência normal*. Os conceitos de modos normais de vibração e de frequências modais são aplicáveis quer para sólidos cristalinos quer para sólidos amorfos. Devido à natureza das forças inter-atômicas, num dado sólido são permitidas apenas vibrações com certas frequências, determinadas pelas forças inter-atômicas. O conjunto de frequências possíveis constitui o *espectro de modos normais*, que é uma importante característica do sólido. Um cristal tridimensional formado por N átomos possui $3N$ modos normais de vibração.

A compreensão dos fenómenos de propagação de ondas na matéria é essencial para entender as propriedades dos sólidos. Exemplos clássicos de ondas em sólidos são as vibrações dos átomos na rede cristalina, o movimento dos electrões num sólido e, naturalmente, a propagação de ondas electromagnéticas no sólido. Segue-se a discussão das principais características da propagação de ondas mecânicas em sistemas lineares unidimensionais.

5.3.2 Aproximação harmónica

Como referido no capítulo 4,¹² a disposição dos átomos na estrutura cristalina traduz-se numa energia potencial de configuração (energia associada à interacção de cada átomo/molécula do sólido com os restantes). É conhecido do capítulo anterior que na configuração de equilíbrio, $R = R_0$, a energia potencial do sólido $U(\vec{r})$ apresenta um mínimo, Figura 5.5.

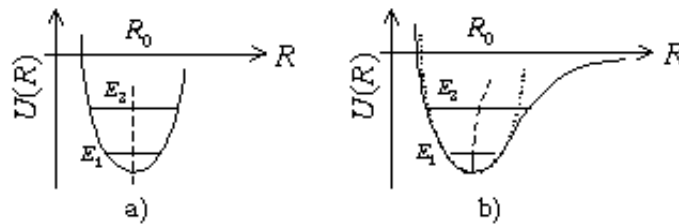


Figura 5.5: A energia potencial de um sistema de dois átomos de um sólido: aproximações a) harmónica e b) anarmónica. E_1 e E_2 representam dois níveis de energia de vibração possíveis.

Numa primeira aproximação, a energia de interacção pode ser aproximada por uma função parabólica (poço parabólico), de forma que o movimento dos átomos pode ser descrito pelas mesmas relações de um oscilador harmónico. Considerando apenas pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio R_0 , i.e., $|u| = |R - R_0| \ll R_0$, a expansão em série de Taylor da energia potencial, em torno da posição de equilíbrio, resulta em:

$$U(u) = U(0) + \left(\frac{dU}{du}\right)_{u=0} u + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{du^2}\right)_{u=0} u^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{du^3}\right)_{u=0} u^3 + \dots \quad (5.51)$$

Os três primeiros termos da relação 5.51 considerados correspondem à expressão geral da energia potencial total de um oscilador harmónico unidimensional. O primeiro termo, de ordem zero em u , é uma constante, e como tal não desempenha qualquer papel na dinâmica do sólido. Este termo representa a contribuição dos átomos considerados para a energia de ligação do sólido. O termo de primeira ordem em u é nulo, uma vez que é proporcional ao gradiente da energia potencial do sistema, calculado na

¹²Ver, por exemplo, o exercício no final da secção 4.3.

configuração de equilíbrio, onde a energia potencial apresenta um mínimo. O termo de segunda ordem em u é proporcional ao quadrado do deslocamento em torno do ponto de equilíbrio. Assim, a energia de interação para pequenos desvios em torno da posição de equilíbrio é dada por:

$$U(u) \simeq U(0) + \frac{1}{2}Cu^2 + \dots, \quad (5.52)$$

onde $C = \left(\frac{d^2U}{du^2}\right)_{u=0}$ representa um parâmetro característico da ligação entre átomos. A resultante das forças que actuam num átomo pode ser obtida a partir do gradiente da energia potencial (equação 5.52):

$$F = -\left(\frac{dU}{du}\right)_{u=0} = -Cu. \quad (5.53)$$

A equação 5.52 corresponde à expressão da energia potencial de um oscilador harmónico a uma dimensão. Este resultado permite concluir que, na aproximação de pequenos desvios em torno da posição de equilíbrio, os átomos num sólido se comportam como duas massas ligadas por uma mola elástica, isto é, numa primeira aproximação uma rede cristalina pode ser modelada como uma cadeia de osciladores harmónicos. No caso mais geral de um oscilador tridimensional é sempre possível escolher um sistema de coordenadas xyz no qual a energia potencial toma a forma:

$$U(\vec{u}) \simeq U(0) + \frac{1}{2}C_{xx}u_x^2 + \frac{1}{2}C_{yy}u_y^2 + \frac{1}{2}C_{zz}u_z^2 + \dots, \quad (5.54)$$

i.e., numa primeira aproximação, $U(\vec{u})$ representa a energia total de um sistema formado por três osciladores harmónicos independentes, com constantes elásticas, respectivamente, C_{xx} , C_{yy} e C_{zz} .

No caso da energia potencial ser quadrática, Figura 5.5a), equação 5.52, a resultante das forças exercidas entre átomos é linear relativamente ao deslocamento \vec{u} . Para cada energia, as intersecções de uma linha horizontal com a curva da energia potencial correspondem à amplitude das vibrações e o ponto médio da linha entre as duas intersecções coincide com a separação média entre átomos. À medida que a temperatura do sólido sobe, a energia potencial do sistema aumenta. Contudo, este aumento só leva a uma alteração da separação média entre átomos se a função energia potencial não for simétrica relativamente ao mínimo. Uma energia potencial não quadrática, Figura 5.5b), equação 5.51, origina forças não lineares em \vec{u} . Para a maioria dos sólidos as interacções cerne-cerne produzem uma curva que é mais íngreme do lado esquerdo que do lado direito, ocorrendo a expansão do sólido com o aumento da temperatura.

Os termos de ordem superior à segunda, i.e., os termos anarmónicos em \vec{u} , não presentes na expansão 5.51, permitem explicar vários fenómenos importantes. Estes termos são responsáveis, por exemplo, pela transferência de energia entre os vários modos de vibração. No equilíbrio não há transferência efectiva de energia entre modos de vibração. Contudo, quando os átomos não estão em equilíbrio térmico, por exemplo, quando existe um gradiente de temperatura ao longo do sólido, a energia é transferida dos modos mais energéticos para os modos em défice. Se os termos não-harmónicos forem desprezados não é possível explicar a transferência de energia térmica entre diferentes regiões de um sólido, bem como a expansão térmica dos materiais.

Assim, limitando-se o estudo das vibrações num sólido a oscilações de pequena amplitude, $|\vec{u}| = |\vec{R} - \vec{R}_0| \ll |\vec{R}_0|$, pode-se tratar as interacções entre os átomos como forças elásticas, o que permite, como se verificará, grandes simplificações.

5.3.3 Vibrações numa cadeia monoatômica linear

Considere-se um cristal tridimensional com apenas um átomo por célula primitiva. Pretende-se determinar a frequência das ondas permitidas pela estrutura em termos do vector de onda que a caracteriza. A solução matemática é relativamente simples para cristais cúbicos nas direcções [100], [110] e [111]. Quando a onda se propaga numa destas direcções, planos inteiros de átomos movem-se em fase com os deslocamentos, ou paralelos ou perpendiculares à direcção do vector de onda. Neste caso o meio tem um comportamento unidimensional, e o deslocamento de um dado plano n da sua posição de equilíbrio pode ser descrito por uma única coordenada u_n . Contudo, para cada vector de onda existem três polarizações: uma longitudinal e duas transversais.

Assim, em determinadas circunstâncias cristais mono-atômicos tridimensionais podem ser modelados como cristais mono-atômicos unidimensionais, consistindo num conjunto de átomos idênticos, igualmente espaçadas entre si, dispostos numa cadeia linear com periodicidade a - parâmetro da rede cristalina unidimensional correspondente à distância inter-atômica. Na Figura 5.6 representa-se o modelo simplificado do meio em estudo.

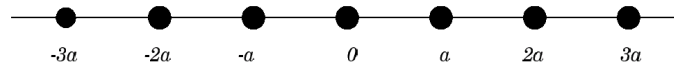


Figura 5.6: Modelo de um cristal monoatômico linear unidimensional.

Identificando os átomos pelos índices $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n, \dots$, pode-se escrever a coordenada X_n da posição de equilíbrio do n -ésimo átomo na forma:

$$X_n = n \cdot a. \quad (5.55)$$

A origem $x = 0$ foi escolhida por forma a coincidir com a posição do 0-ésimo átomo, Figura 5.6. Assume-se que os átomos podem oscilar em torno das suas posições de equilíbrio, sendo considerados, apenas, os movimentos de oscilação longitudinais, isto é, na direcção da cadeia linear, em torno das posições de equilíbrio. Introduzindo as variáveis $u_n(t)$, que caracterizam, em função do tempo, as distâncias que separam os átomos das suas posições de equilíbrio, a posição do n -ésimo átomo num instante arbitrário t é, então, dada por

$$x_n(t) = X_n + u_n(t). \quad (5.56)$$

Na descrição dos cristais mono-atômicos lineares unidimensionais usa-se a aproximação harmónica, i.e., as interações entre os átomos que formam o cristal são consideradas forças elásticas, ou seja, os cristais mono-atômicos unidimensionais são descritos como um conjunto de átomos iguais dispostos numa cadeia linear unidimensional, unidos por molas microscópicas com constantes elásticas idênticas e de comprimento a no equilíbrio, Figura 5.7.

Seja um átomo qualquer n do cristal monoatômico linear unidimensional. A força que o átomos $n + \bar{p}$, com \bar{p} inteiro, exerce sobre ele, num instante arbitrário t , é proporcional à diferença $u_{n+\bar{p}}(t) - u_n(t)$. A resultante das forças que todos os átomos exercem sobre o n -ésimo átomo é dada por:

$$F_n(t) = \sum_{\bar{p}} C_{\bar{p}} [u_{n+\bar{p}}(t) - u_n(t)]. \quad (5.57)$$

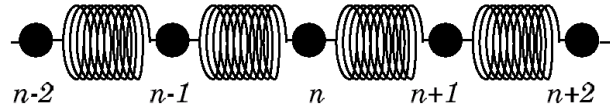


Figura 5.7: Modelo de um cristal monoatômico unidimensional na aproximação harmônica.

A soma em \bar{p} na equação 5.57 refere-se a átomos à direita e à esquerda do átomo n . Como consequência, \bar{p} representa números inteiros positivos e negativos. A expressão 5.57 é linear nos deslocamentos e tem a forma da lei de Hooke. O parâmetro de força $C_{\bar{p}}$ é a constante de força entre átomos separados pela distância $\bar{p}a$.

A equação de movimento do átomo n é dada por:

$$m \frac{d^2 u_n(t)}{dt^2} = \sum_{\bar{p}} C_{\bar{p}} [u_{n+\bar{p}}(t) - u_n(t)]. \quad (5.58)$$

onde m representa a massa do átomo. Assumindo soluções do tipo $u_s(t) = u_0 e^{i(ska - \omega t)}$, i.e., modos normais de frequência angular ω e vector de onda \vec{k} , a equação 5.58 assume a forma:

$$-m \cdot \omega^2 u_n(t) = \sum_{\bar{p}} C_{\bar{p}} u_n(t) [e^{i\bar{p}ka} - 1]. \quad (5.59)$$

A relação anterior pode também ser escrita como:

$$-m\omega^2 u_n(t) = \sum_{p_+} C_{p_+} u_n(t) [e^{+ip_+ka} - 1] + \sum_{p_-} C_{p_-} u_n(t) [e^{+ip_-ka} - 1], \quad (5.60)$$

onde p_+ (p_-) representa os valores de \bar{p} positivos (negativos).

Dada a simetria de translação, $C_{p_+} = C_{p_-}$, e considerando o módulo de \bar{p} , i.e., $p = p_+$ e $p = -p_-$, o agrupamento dos dois somatórios resulta em:

$$-m\omega^2 u_n(t) = \sum_p C_p u_n(t) [e^{ipka} + e^{-ipka} - 2]. \quad (5.61)$$

A identidade de Euler, $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, permite escrever $e^{ipka} + e^{-ipka} = 2 \cos pka$, obtendo-se:

$$m\omega^2 u_n(t) = \sum_p C_p u_n(t) [2 - 2 \cos pka]. \quad (5.62)$$

Da relação 5.62 pode concluir-se que a relação de dispersão $w = f(k)$ da cadeia monoatômica linear unidimensional é dada por:

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_p C_p [1 - \cos pka]. \quad (5.63)$$

Usando a identidade trigonométrica $\cos pka = \cos^2 \frac{pka}{2} - \sin^2 \frac{pka}{2} = 1 - 2 \sin^2 \frac{pka}{2}$, pode escrever-se a relação 5.63 como:

$$\omega^2 = \frac{4}{m} \sum_p C_p \sin^2 \frac{pka}{2}. \quad (5.64)$$

Derivando ω^2 em ordem a k , relação 5.63, obtém-se:

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2}{m} \sum_p pa C_p \sin pka, \quad (5.65)$$

de onde se conclui que ω^2 atinge um máximo para $k = \pm\pi/a$, dado que $\sin pka = \sin \pm p\pi = 0$.

Limite contínuo

No limite de grandes comprimentos de onda, ou limite contínuo, i.e., para $pka \ll 1$ ($k = 2\pi/\lambda$), pode-se escrever $\cos pka \cong 1 - (pka)^2/2$ ou $\sin^2 pka \cong (pka/2)^2$. Assim, a relação 5.63 toma a forma:

$$\omega^2 = \left(\frac{a^2}{m} \sum_p p^2 C_p \right) k^2. \quad (5.66)$$

Isto é, no limite de grandes comprimentos de onda a relação de dispersão $\omega(k)$ é, portanto, praticamente linear, à semelhança das relações de dispersão para as vibrações num meio contínuo (equação 5.32). Neste caso, no regime de grandes comprimentos de onda (rever secção anterior) $\omega(k)$ tem exactamente a mesma forma que a dada pela teoria contínua dos sólidos. Considerando apenas as interacções entre vizinhos mais próximos, $p = 1$, $\omega(k)$ é dada por:

$$\omega_k \approx 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \frac{ka}{2} \right| = a\sqrt{\frac{C}{m}} |k|. \quad (5.67)$$

Velocidade de grupo

A velocidade de grupo $v_g = d\omega/dk$ das ondas longitudinais numa cadeia de átomos linear e unidimensional, considerando apenas a interacção entre vizinhos mais próximos, é dada por:¹³

$$\begin{aligned} v_g &= \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_k = a\sqrt{\frac{C}{m}} \cos \frac{ka}{2} \\ &= \omega_0 \frac{a}{2} \cos \frac{ka}{2}. \end{aligned} \quad (5.68)$$

Verifica-se que a velocidade de grupo se anula para $k = \pm h\pi/a$, sendo h um inteiro positivo. Este é o comportamento esperado para uma onda estacionária.

Das expressões 5.66 e 5.67 verifica-se que, no limite de grandes comprimentos de onda, a frequência angular é directamente proporcional ao vector de onda, o que é equivalente a dizer que a velocidade de propagação da vibração no meio é independente da frequência. Neste caso as velocidades de fase, $v_f = (\omega/k)_k$, e de grupo, $v_g = (d\omega/dk)_k$, das ondas são iguais, podendo escrever-se:

$$v_g = v_f \approx a\sqrt{\frac{C}{m}}. \quad (5.69)$$

Dedução da constante de força a partir da experiência

É possível, a partir do conhecimento da relação de dispersão $\omega(k)$, fazer uma estimativa do alcance das forças entre átomos. Por exemplo, nos metais as forças efectivas podem ser de muito longo alcance (foram observados efeitos entre átomos separados até vinte vezes a distância inter-atómica).

Considere-se a equação 5.63:

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_p C_p [1 - \cos pka]. \quad (5.70)$$

¹³A velocidade de grupo de uma onda num dado meio corresponde à velocidade de transmissão de energia nesse meio.

Multiplicando ambos os membros da equação 5.70 por $\cos(rka)$, com r inteiro, e integrando sobre o intervalo de valores de k independentes:

$$m \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega^2 \cos(rka) dk = 2 \sum_p C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} [1 - \cos pka] \cos(rka) dk. \quad (5.71)$$

O integral da direita anula-se, excepto para $p = r$: $\int_{-\pi/a}^{\pi/a} [1 - \cos pka] \cos(pka) dk = \pi/a$.¹⁴ Resulta, então,

$$C_p = -\frac{m \cdot a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega^2 \cos(pka) dk. \quad (5.72)$$

A constante de força C_p corresponde à transformada de Fourier da função $\omega^2(k)$ no espaço- k . Ter em atenção que esta relação é válida apenas para redes mono-atómicas.

É possível obter, experimentalmente, a relação de dispersão para diferentes direcções num sólido, podendo-se, a partir do conhecimento experimental de $\omega^2(k)$, estimar o valor da constante de força C_p entre os átomos do cristal.

Interacções apenas entre os vizinhos mais próximos

Considere-se, agora, apenas as interacções entre os vizinhos mais próximos, i.e., as forças entre o átomo n e os átomos $n - 1$ e $n + 1$. Ter em atenção que os átomos são todos iguais e, portanto, $C_p = C$, qualquer que seja p . O átomo $n - 1$ exerce sobre o átomo n uma força que, de acordo com a aproximação harmónica, é dada por

$$F_{n-1,n}(t) = -C[u_n(t) - u_{n-1}(t)]. \quad (5.73)$$

Da mesma maneira, a força que o átomo $n + 1$ exerce sobre o átomo n é:

$$F_{n+1,n}(t) = -C[u_n(t) - u_{n+1}(t)]. \quad (5.74)$$

Assim, desprezando as forças que os restantes átomos exercem sobre o átomo n , a resultante das forças que sobre ele actuam é dada por:

$$F_n(t) = C[u_{n-1}(t) - 2u_n(t) + u_{n+1}(t)]. \quad (5.75)$$

Usando a segunda lei de Newton da dinâmica, obtém-se a equação de onda para o meio cristalino linear unidimensional

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = \frac{C}{m} [u_{n-1}(t) - 2u_n(t) + u_{n+1}(t)]. \quad (5.76)$$

Assumindo soluções na forma de ondas monocromáticas:

$$u_n(t) = A e^{i(kX_n - \omega t)}, \quad (5.77)$$

obtém-se

$$\begin{aligned} -\omega^2 A e^{i(kX_n - \omega t)} &= \frac{C}{m} A [e^{i(kX_{n-1} - \omega t)} - 2e^{i(kX_n - \omega t)} + e^{i(kX_{n+1} - \omega t)}] \\ &= \frac{C}{m} A e^{i(kX_n - \omega t)} [e^{-ika} - 2 + e^{ika}], \end{aligned} \quad (5.78)$$

¹⁴ $2 \sum_p C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} [1 - \cos pka] \cos(rka) dk = -2\pi \frac{C_p}{a}$.

onde se usou a relação 5.56. A equação 5.78 pode, pois, escrever-se como

$$\omega^2 = 2\frac{C}{m}(1 - \cos ka). \quad (5.79)$$

Reparar que a relação 5.79 é idêntica à equação 5.63 se se considerar apenas os dois átomos vizinhos mais próximos, i.e., $p = 1 = |\pm 1|$

Tendo em conta que $\cos ka = \cos^2 \frac{ka}{2} - \sin^2 \frac{ka}{2} = 1 - 2\sin^2 \frac{ka}{2}$, obtém-se, considerando apenas frequências angulares positivas,

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| = \omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (5.80)$$

Esta é a relação de dispersão, $\omega(k)$, aproximada, para os cristais lineares unidimensionais. O gráfico da função de dispersão 5.80 está representada na Figura 5.8.

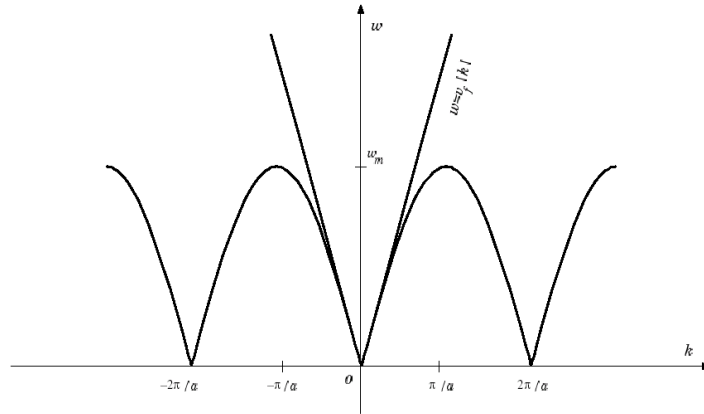


Figura 5.8: Relação de dispersão para as vibrações num cristal monoatômico unidimensional, onde é indicado o limite para grandes comprimentos de onda, i.e., $k \ll \pi/a$.

A frequência máxima ω_M permitida para as vibrações longitudinais numa cadeia mono-atômica linear e unidimensional é dada por:

$$\omega_M = \omega_0 = 2\sqrt{\frac{C}{m}}. \quad (5.81)$$

Na situação em análise considerou-se apenas oscilações longitudinais dos átomos. Se se tivesse considerado vibrações transversais poder-se-ia concluir, também, pela existência de frequências máximas, eventualmente dependentes da orientação da vibração transversal, se bem que com valores diferentes, normalmente inferiores, do obtido para as oscilações longitudinais. Pode, então, concluir-se que ondas longitudinais com frequência ω superior a ω_M não se propagam numa cadeia monoatômica linear unidimensional. Portanto, uma cadeia monoatômica linear unidimensional comporta-se como um *filtro mecânico passa-baixo*, que suprime as frequências de vibração superiores ao valor máximo $\omega_M = \omega_0 = 2\sqrt{\frac{C}{m}}$.

5.3.4 Primeira zona de Brillouin

Uma das principais características das relações de dispersão em meios cristalinos unidimensionais, equação 5.80, é o facto de ω ser uma função periódica em k , de período $2\pi/a$, ou seja,

$$\omega\left(k + \frac{2\pi}{a}\right) = \omega(k). \quad (5.82)$$

Portanto, é de esperar que seja suficiente conhecer a função $\omega(k)$ num intervalo de amplitude $2\pi/a$. Por exemplo, a função $\omega(k)$ é completamente definida no intervalo

$$k \in \left] -\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a} \right]. \quad (5.83)$$

Analisando mais detalhadamente esta questão, o próprio significado físico de vectores de onda k superiores a π/a ou inferiores a $-\pi/a$ deve ser posto em causa. Com efeito, ondas planas com valores de vector onda de módulo $|k|$ superior a π/a , i.e., com vectores de onda pertencentes aos intervalos $]-\infty, -\frac{\pi}{a}]$ ou $]\frac{\pi}{a}, +\infty[$, produzem deslocamentos idênticos aos produzidos por ondas planas com valores de k no intervalo 5.83, que se obtêm dos primeiros somando-lhes ou subtraindo-lhes, respectivamente, um múltiplo inteiro de $2\pi/a$. Na Figura 5.9 representam-se duas ondas planas monocromáticas, com números de onda k e k' , num cristal monoatômico unidimensional com parâmetro de rede a , que produzem os mesmos deslocamentos atômicos unidimensionais, e, por isso, são indistinguíveis do ponto de vista físico. A primeira tem comprimento de onda $\lambda = 4a$, e, portanto, $k = \pi/2a$. A segunda tem $k' = k + 2\pi/a = 5\pi/2a$, e, portanto, $\lambda' = 4a/5$. Os deslocamentos atômicos são os mesmos, como se pode verificar na Figura 5.9. Assim, as duas ondas são indistinguíveis e, portanto, não é necessário considerar o valor $k' = 5\pi/2a$, por este ser equivalente a $k = k' - 2\pi/a = \pi/2a$.

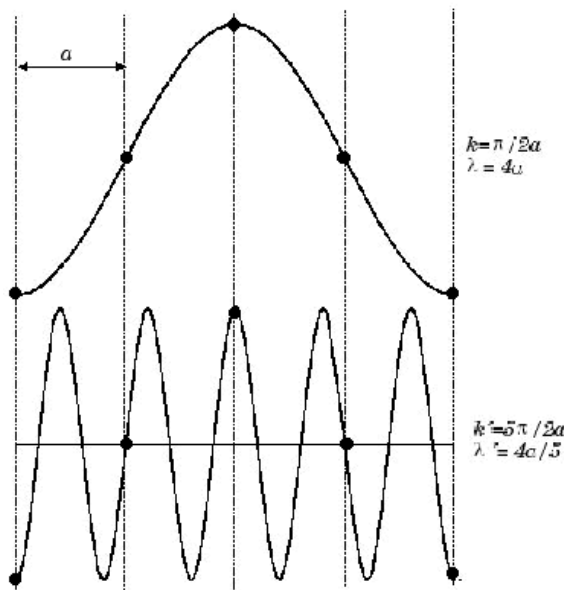


Figura 5.9: Deslocamentos atômicos idênticos, produzidos por duas ondas planas com diferentes valores do vector de onda. A onda representada pela segunda curva não transporta nenhuma informação adicional quando comparada com a primeira curva. Para representar o movimento são apenas necessários comprimentos de onda superiores a $2a$: valores de k superiores π/a ou inferiores a $-\pi/a$ não têm significado físico.

Os valores de k fora da primeira zona de Brillouin reproduzem apenas os movimentos da rede descritos pelos valores de k dentro dos limites da primeira zona de Brillouin. Considere-se valores de k fora da primeira zona de Brillouin (equação 5.83). Para um dado k' é sempre possível subtrair uma quantidade $2\pi n/a$, com n inteiro, tal que $k = k' - 2\pi n/a$ pertence à primeira zona de Brillouin. Tendo em conta que a que o deslocamento do plano de átomos $n + p$ é dado por $u_{n+p}(k, t) = u_0 e^{i[k'(n+p)a - \omega t]}$, onde a

é o espaçamento entre planos de átomos e k' é o vector de onda, pode-se escrever que a razão entre os deslocamentos de dois planos de átomos sucessivos como:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u_0 e^{ik(s+1)a}}{u_0 e^{ik'sa}} = e^{ik'a} \equiv e^{2\pi n} e^{i(k' - 2\pi n/a)a} = e^{ika}. \quad (5.84)$$

O deslocamento de um plano de átomos pode ser sempre descrito por vectores de onda dentro da primeira zona de Brillouin. Note-se que a **rede recíproca** de uma rede directa unidimensional de parâmetro de rede a é uma rede unidimensional de parâmetro de rede $A = 2\pi/a$. Uma célula unitária de Wigner-Seitz da rede recíproca deste cristal é uma porção de espaço- k compreendida entre $-A/2$ e $A/2$ ou seja, $-\pi/a$ e π/a (rever secção 2.1.1). A célula unitária de Wigner-Seitz da rede recíproca designa-se por *primeira zona de Brillouin*. Assim, pode-se restringir a análise da relação de dispersão à primeira zona de Brillouin, pois os valores de k no seu exterior produzem efeitos equivalentes aos valores de k no seu interior, dada a periodicidade da relação de dispersão (equação 5.82). A periodicidade da relação 5.82 pode ser expressa como

$$\omega(k) = \omega(k + G), \quad (5.85)$$

onde G é um “vector” da rede recíproca.¹⁵

Relembrar que a velocidade de grupo $v_g = d\omega/dk$ das ondas longitudinais numa cadeia de átomos linear e unidimensional, considerando apenas a interacção entre vizinhos mais próximos, é dada por:

$$\begin{aligned} v_g &= \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_k = a \sqrt{\frac{C}{m}} \cos \frac{ka}{2} \\ &= \omega_0 \frac{a}{2} \cos \frac{ka}{2}. \end{aligned} \quad (5.87)$$

Verifica-se que a velocidade de grupo se anula para $k = \pm h\pi/a$, sendo h um inteiro positivo. Este é o comportamento esperado para uma onda estacionária. Assim, nas extremidades da zona de Brillouin a velocidade de grupo das ondas, $v_g = |d\omega/dk|_k$, numa rede linear unidimensional é nula, i.e., os valores de k na fronteira da primeira zona de Brillouin não representam ondas progressivas, mas estão associados a ondas estacionárias. De facto, quando $k = \pm\pi/a$, o deslocamento toma a forma

$$\begin{aligned} u_s &= u_0 e^{i(ksa - \omega t)} \\ &= u_0 e^{i(\pm s\pi - \omega t)} \\ &= u_0 \cos(s\pi) e^{-i\omega t} = u_0 (-1)^s e^{-i\omega t}, \end{aligned} \quad (5.88)$$

que não é mais que a equação de uma onda estacionária, onde átomos consecutivos movem-se em oposição de fase, porque $u_s = u_0 (-1)^s$, consoante o número inteiro s é par ou ímpar. Nos casos em que $k = \pm\pi/a$, a onda correspondente não se move nem para a esquerda nem para a direita. Esta situação é análoga à reflexão de Bragg:¹⁶ quando a condição de Bragg é satisfeita a rede não propaga uma onda progressiva,

¹⁵O vocábulo “vector” aparece entre aspas porque se está a analisar uma situação unidimensional. No caso 3D tem-se

$$\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k} + \vec{G}), \quad (5.86)$$

onde \vec{G} é um vector da rede recíproca.

¹⁶Para ondas elásticas longitudinais numa rede linear tem-se $n = 1$, $\theta = \pi/2$, $d = a$ e $k = 2\pi/\lambda$, de modo que da condição de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$) resulta $\lambda = 2a$.

sendo a onda sucessivamente reflectida de forma a produzir uma onda estacionária. Verifica-se, também, que os deslocamentos produzidos por ondas com vector de onda $k = -\pi/a$ e $k = \pi/a$ não se distinguem, ficando assim justificada a necessidade da utilização de um conjunto aberto no intervalo 5.83 para se identificar os vectores de onda possíveis com significado físico para uma cadeia de átomos linear e unidimensional.

Segue-se o estudo das vibrações em meios cristalinos tridimensionais com dois átomos por célula primitiva.

5.3.5 Vibrações numa cadeia diatómica linear

Considera-se, de novo, o modelo de um cristal linear unidimensional constituído, agora, por dois tipos de átomos. Este modelo de uma cadeia diatómica linear e unidimensional, numa primeira aproximação, pode representar estruturas como a do NaCl ou a do diamante.

A análise que se segue é muito semelhante ao estudo anterior, embora, o comportamento das cadeias diatómicas se distinga do das cadeias mono-atómicas em alguns aspectos bastante interessantes. Como se verificará nesta subsecção, e ao contrário de uma cadeia mono-atómica, para cada polarização, numa dada direcção de propagação, a relação de dispersão $\omega(k)$ para uma cadeia diatómica possui dois ramos, designados, geralmente, por *ramo acústico* e *ramo óptico*. O ramo acústico possui os modos acústicos longitudinais (MAL) e transversais (MAT). Da mesma forma, o ramo óptico decompõe-se nos modos óptico longitudinais (MOL) e transversais (MOT). Voltar-se-á a este assunto no final desta subsecção.

Considere-se um cristal cúbico constituído por átomos de massa m_A situados num dado conjunto de planos e por átomos de massa m_B situados em planos intermediários aos planos de átomos A . Não é necessário que os átomos sejam diferentes, porém ou as constantes de força ou as massas deverão ser diferentes se os dois átomos da base não forem equivalentes. Assume-se que o parâmetro da rede na direcção perpendicular aos planos da rede considerados é a e que as ondas se propagam numa direcção para a qual cada plano considerado contém um único tipo de átomos. Estas condições são asseguradas na direcção [111] para estruturas do tipo NaCl e na direcção [100] em estruturas do tipo CsCl.

O modelo de estudo consiste num cristal unidimensional diatómico composto por átomos de duas espécies A e B , supondo, para simplificar, que o motivo cristalino consiste em um átomo da espécie B situado no centro da célula unitária definida pelas posições dos átomos da espécie A , Figura 5.10.

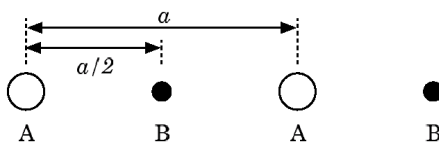


Figura 5.10: Cadeia diatómica unidimensional: uma estrutura cristalina diatómica, com massas m_A e m_B ligadas pela constante de força C entre planos adjacentes. O deslocamento dos átomos A_n são representados por $u_n^A(t)$ e dos átomos B_n por $u_n^B(t)$. A periodicidade da rede é a .

Admite-se que os átomos podem apenas oscilar com deslocamentos longitudinais em torno das posições de equilíbrio definidas pela rede cristalina (rede+motivo). Para simplificar a linguagem, identificam-se as diversas posições dos átomos através de um número inteiro n que toma valores de $n = 0$ até $n = N$,

onde N é o número total de átomos de cada espécie. As posições de equilíbrio dos dois átomos que constituem a n -ésima célula unitária são dadas por:

$$\begin{aligned} X_n^A &= na \\ X_n^B &= \left(n + \frac{1}{2}\right) a, \end{aligned}$$

onde a é o comprimento da célula unitária. A origem do sistema de coordenadas coincide com a posição de equilíbrio do átomo A da zero-ésima célula unitária. Os deslocamentos dos átomos A e B da n -ésima célula unitária são designados, respectivamente, por $u_n^A(t)$ e $u_n^B(t)$, Figura 5.11.

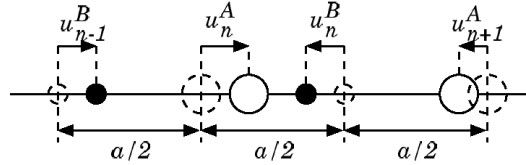


Figura 5.11: Deslocamentos atômicos numa cadeia biatômica unidimensional.

No estudo que se segue analisa-se o movimento dos átomos de cada espécie química, admitindo-se a validade da aproximação elástica e supondo, para simplificar, que os parâmetros distância de equilíbrio $a/2$ e constante elástica C são idênticos para as ligações A-B e B-A, e que $m_A > m_B$.¹⁷

Considerando-se apenas as interações entre vizinhos mais próximos, a força que actua no átomo A da n -ésima célula unitária é dada por:

$$F_n^A = m_A \frac{d^2 u_n^A}{dt^2} = C(u_{n-1}^B - 2u_n^A + u_n^B), \quad (5.89)$$

ao passo que a expressão da força que actua no átomo de espécie B da mesma célula tem a forma:

$$F_n^B = m_B \frac{d^2 u_n^B}{dt^2} = C(u_n^A - 2u_n^B + u_{n+1}^A). \quad (5.90)$$

Estas expressões são apenas duas das equações de um sistema de $2N$ equações diferenciais acopladas, cuja resolução explícita não é, na prática, viável, devido ao elevado número de equações necessárias para um sistema típico (N é, tipicamente, da ordem de $\approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$).

Um forma viável de tratar o sistema é admitir soluções na forma de sobreposições de ondas monocromáticas ou modos normais:

$$u_n^A(t) = \sum_k c_k^A e^{i(kX_n^A - \omega_k t)}, \quad (5.91)$$

$$u_n^B(t) = \sum_k c_k^B e^{i(kX_n^B - \omega_k t)}, \quad (5.92)$$

onde os coeficientes de amplitude dos movimentos dos átomos da espécie A, c_k^A não são, necessariamente, iguais aos dos átomos da espécie B, c_k^B . Note-se, também, que, como no caso monoatômico, o índice k não representa um índice inteiro. Os desenvolvimentos em série 5.91 e 5.92 devem ser interpretados como a soma para todos os valores possíveis do número de onda k , sendo o conjunto dos valores de k possíveis definidos mais a adiante.

¹⁷Estas suposições não são necessárias para a presente discussão, embora simplifiquem o formalismo e a análise.

Substituindo os desenvolvimentos 5.91 e 5.92 nas equações 5.89 e 5.90, obtém-se:

$$\sum_k e^{i(kna - \omega_k t)} \left(-m_A \omega_k^2 c_k^A + 2C \left[c_k^A - c_k^B \frac{e^{i(ka/2)} + e^{-i(ka/2)}}{2} \right] \right) = 0,$$

$$\sum_k e^{i(kna - \omega_k t)} \left(-m_B \omega_k^2 c_k^B + 2C \left[c_k^B - c_k^A \frac{e^{i(ka/2)} + e^{-i(ka/2)}}{2} \right] \right) = 0.$$

Dada a independência linear das funções $\exp[i(kna - \omega_k t)]$, o sistema só admite soluções não triviais, em qualquer instante t , se os factores dentro dos parêntesis forem identicamente nulos, qualquer que seja t , i.e.:

$$-m_A \omega_k^2 c_k^A + 2C \left[c_k^A - c_k^B \frac{e^{i(ka/2)} + e^{-i(ka/2)}}{2} \right] = 0,$$

$$-m_B \omega_k^2 c_k^B + 2C \left[c_k^B - c_k^A \frac{e^{i(ka/2)} + e^{-i(ka/2)}}{2} \right] = 0.$$

Usando a igualdade $e^{i(ka/2)} + e^{-i(ka/2)} = 2 \cos \frac{ka}{2}$, as equações anteriores podem reescrever-se como:

$$+ (2C - m_A \omega_k^2) c_k^A - \left(2C \cos \frac{ka}{2} \right) c_k^B = 0, \quad (5.93)$$

$$- \left(2C \cos \frac{ka}{2} \right) c_k^A + (2C - m_B \omega_k^2) c_k^B = 0. \quad (5.94)$$

Assim, para cada modo vibracional com vector de onda k , o sistema de $2N$ equações diferenciais acopladas das equações 5.89 e 5.90 pode ser substituído por um conjunto de N sistemas de duas equações algébricas homogéneas, como o representado acima.

Da Álgebra Linear resulta que os sistemas de equações algébricas homogéneas só tem soluções não triviais, ou seja, soluções tais que $c_k^{A,B} \neq 0$, se o determinante da matriz formada pelos coeficientes do sistema se anular, isto é:

$$\begin{vmatrix} 2C - m_A \omega_k^2 & -2C \cos \frac{ka}{2} \\ -2C \cos \frac{ka}{2} & 2C - m_B \omega_k^2 \end{vmatrix} = 0,$$

ou seja, se:

$$m_A m_B \omega_k^4 - 2C(m_A + m_B) \omega_k^2 + 4C^2 \left(1 - \cos^2 \frac{ka}{2} \right) = 0,$$

ou ainda, recorrendo à igualdade fundamental da trigonometria, obtém-se:

$$m_A m_B \omega_k^4 - 2C(m_A + m_B) \omega_k^2 + 4C^2 \sin^2 \frac{ka}{2} = 0. \quad (5.95)$$

A equação 5.95 é de segundo grau, em ω_k^2 , admitindo duas soluções:

$$\omega_k^2 = C \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^2 - \frac{4}{m_A m_B} \sin^2 \frac{ka}{2}} \quad (5.96)$$

As soluções da equação 5.96 podem ser ambas reais, identicamente nulas ou ambas complexas. Um modo com ω_k imaginário é instável: um cristal oscilando num modo com frequência angular imaginária sofre uma deformação espontânea para uma estrutura estável; por outro lado, se a frequência ω_k for negativa, a amplitude de oscilação decai exponencialmente para zero. Verifica-se, portanto, que para cada valor de k há, em geral, duas frequências ω_k possíveis, cujas representações gráficas estão esboçadas na Figura 5.12: a solução que se anula para $k = 0$ define o **ramo acústico**, a outra, que apresenta um

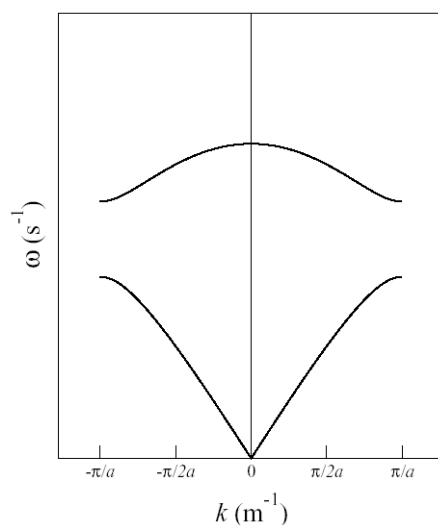


Figura 5.12: Relações de dispersão para os dois modos vibracionais possíveis, ambos longitudinais, de uma cadeia diatômica linear. A curva que tem um máximo para $k = 0$ refere-se aos modos do *ramo óptico*, *modos ópticos*, a outra refere-se aos modos do *ramo acústico*, *modos acústicos*.

máximo para $k = 0$, designa-se por **ramo óptico**. A existência de dois comportamentos vibracionais distintos, com relações de dispersão diferentes, é uma característica dos cristais diatômicos.

Note-se que no ramo óptico $\omega(k)$ é, aproximadamente, constante, enquanto que no ramo acústico, $\omega(k)$ varia desde de zero até um valor máximo, inferior ao mínimo do ramo óptico. Verifica-se, portanto, que existe uma gama de frequências compreendidas entre $\omega_{ac,max}$ e $\omega_{op,min}$ para as quais não existem soluções reais. As ondas com frequências neste intervalo não se propagam na rede diatômica, i.e., a rede funciona como um *filtro mecânico rejeita banda*. Frequências superiores ao máximo do ramo óptico também não se propagam no cristal, i.e., não são permitidas. Portanto, o sólido actua também como um filtro mecânico passa baixo.

Modos acústicos e modos ópticos

No caso geral, se existirem s átomos por célula primitiva, ocorrem $3s$ ramos na relação de dispersão: 3 ramos acústicos e $3s-3$ ramos ópticos. Por exemplo, o NaCl e o germânio apresentam seis ramos: um MAL, um MOL, dois MAT e dois MOT.

A enumeração dos ramos é função do número de graus de liberdade dos átomos. Considerando um cristal com N células primitivas e s átomos por célula primitiva, existem sN átomos. Cada átomo possui três graus de liberdade, um para cada uma das três direcções ortogonais, perfazendo um total de $3sN$ graus de liberdade para o cristal. O número de valores de k permitidos num ramo é, portanto, N para uma zona de Brillouin. Assim, o ramo acústico longitudinal e os dois ramos acústicos transversais possuem um total de $3N$ modos, respondendo, então, por $3N$ do número total de graus de liberdade do sistema. Os restantes $(3s - 3)N$ graus de liberdade são acomodados pelos ramos ópticos.

Constante de força

A constante de força C relaciona-se com o módulo de Young Υ (equação 5.3) e com o parâmetro da rede a . (Rever subsecção 5.3.3.) Partindo das equações 5.16 e 5.17 e usando um cálculo grosseiro, verifica-se que $C \sim \Upsilon \cdot a$.

Admitindo que $u_{r+1} - u_r \ll a$, pode-se aproximar a relação 5.16 pela expressão:

$$\epsilon(x, t) = \frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{r+1} - u_r}{a}. \quad (5.97)$$

Nestas condições a equação 5.17 toma a forma:

$$\sigma(x, t) = \frac{F_{\perp}}{Area} = \frac{F_{\perp}}{a^2} \approx -\Upsilon \frac{u_{r+1} - u_r}{a}. \quad (5.98)$$

Resolvendo a equação 5.98 em ordem a F_{\perp} , obtém-se:

$$F_{\perp} \approx -\Upsilon \cdot a (u_{r+1} - u_r). \quad (5.99)$$

Tendo em conta que $F_{\perp} \approx -C (u_{r+1} - u_r)$, resulta $C \approx \Upsilon a$. Para o NaCl obtém-se $C \approx 2,435 \times 10^{10} \times 5,6 \times 10^{-10} \sim 13,6 \text{ Nm}^{-1}$.

Exercício

Considere uma cadeia diatómica, por exemplo de NaCl, com $R_0 = a/2 = 0,281 \text{ nm}$, $m_{Na} = 3,82 \times 10^{-26} \text{ kg}$ e $m_{Cl} = 5,89 \times 10^{-26} \text{ kg}$.

a) Supondo que a interacção entre átomos é electrostática e assumindo que apenas os vizinhos mais próximos interagem, mostre que a constante de força C entre iões de carga oposta, na aproximação elástica, i.e., considerando que a amplitude das oscilações é muito menor que a distância de equilíbrio entre átomos, é: $C \approx \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_0^3} = 20 \text{ Jm}^{-2}$.

b) Determine ω_{min} e ω_{max} para cada ramo do espectro de vibração do sólido. (Sol: $\omega_{ac,min} = 0 \text{ rad s}^{-1}$, $\omega_{ac,max} = 2,65 \times 10^{13} \text{ rad s}^{-1}$, $\omega_{op,min} = 3,29 \times 10^{13} \text{ rad s}^{-1}$ e $\omega_{op,max} = 4,23 \times 10^{13} \text{ rad s}^{-1}$.)

Ter em atenção que as estimativas dos valores das grandezas acima são grosseiras, tendo em conta, por exemplo, que a interacção electrostática, ao contrário do assumido, é de longo alcance.

5.3.6 Absorção de energia electromagnética por cristais iónicos

Na análise das vibrações de uma cadeia diatómica não foi feita qualquer restrição acerca das características dos átomos. Se se assumir que as partículas da rede correspondem a iões de cargas opostas, é possível excitar um movimento do tipo em que os iões vibram em oposição de fase na direcção transversal em consequência da aplicação de um campo electromagnético ao sistema (os iões de carga oposta vibram na direcção perpendicular à cadeia linear com sentidos de movimento contrários).

Em determinadas condições, o campo electromagnético incidente no cristal iónico pode ser fortemente absorvido (absorção ressonante) se a frequência do campo electromagnético coincide com a frequência de um modo próprio de vibração do cristal da cadeia linear, i.e., se a distribuição espacial (comprimento de onda) do campo electromagnético for idêntica à da configuração espacial dos iões (comprimento de onda

de um modo próprio da rede).¹⁸ Relembrar que a relação de dispersão para o campo electromagnético é $\omega_{cE} = ck_{cE}$, onde c representa a velocidade da radiação electromagnética no meio em análise e \vec{k}_{cE} é o vector de onda do campo eléctrico.

Da análise dos ramos da relação de dispersão, pode concluir-se que o ramo acústico não satisfaz os requisitos expostos acima porque, da comparação da relação de dispersão do ramo óptico na condição de grande comprimento de onda, $\omega_{ac} = vk_{ac}$, com a expressão correspondente para o campo eléctrico, $\omega_{cE} = ck_{cE}$, facilmente se conclui da impossibilidade da igualdade $\omega_{ac} = \omega_{cE}$, visto que $v \ll c$.¹⁹ A única solução possível encontra-se na região do modo óptico correspondente a $k \approx 0$. Portanto, a condição de ressonância exige que $\omega_{cE} \approx \sqrt{2C \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)}$. Para os valores típicos das massas dos iões e do parâmetro C , a radiação do campo eléctrico situa-se na região do **infravermelho**. O valor do parâmetro C pode ser estimado a partir da relação de dispersão, ver secção 5.3.3, ou usando a teoria de Física dos Meios Contínuos.

Exercício

Uma amostra de NaCl absorve, fortemente, radiação de comprimento de onda $61 \mu\text{m}$.

- explique esta absorção ?
- tomando em consideração a relação de dispersão para um cristal diatómico,

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - 4 \frac{\sin^2(ka)}{mM}},$$

estime o valor:

- da constante de força no material.
- da velocidade de propagação das ondas sonoras.
- do módulo de Young do material.

5.4 Quantização da energia de vibração da rede cristalina

Como referido, as vibrações dos átomos numa rede cristalina podem ser modeladas como uma rede de osciladores harmónicos e o movimento de vibração dos átomos pode ser descrita em termos de modos normais de oscilação. Cada modo especifica um movimento correlacionado de átomos.

Em 1900, Planck verificou que o espectro de radiação térmica emitida pelos chamados corpos negros, corpos que absorvem toda a radiação electromagnética que neles incide, pode ser descrito com exactidão supondo que, na interacção entre a matéria e o campo electromagnético, só pode haver transferência de energia em quantidades múltiplas da unidade básica $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação electromagnética envolvida no processo.²⁰ O quantum de energia electromagnética foi baptizado com o nome *fotão*. Esta suposição era, na altura, completamente injustificável e foi considerada

¹⁸A ressonância corresponde à condição em que a amplitude de um sistema vibrante aumenta acentuadamente sob a acção de uma força alternada excitadora, sendo transferida energia do exterior para o sistema.

¹⁹O parâmetro v corresponde à velocidade do som no meio que é da ordem de 10^3 ms^{-1} , enquanto que $c \approx 3 \times 10^8/n \text{ ms}^{-1}$, onde n representa o índice de refração do meio. Numa primeira aproximação pode-se assumir $n = 1$.

²⁰“O resultado da discussão destas questões parece ser a aceitação geral da insuficiência da *electrodinâmica* clássica para descrever o comportamento de sistemas de dimensões atómicas. [...] parece necessário introduzir nessas leis uma quantidade estranha à *electrodinâmica* clássica - a constante de Planck, ou, como muitas vezes é designada, o *quantum* elementar de acção”, Niels Bohr, Abril de 1913.

como um mero truque de “engenharia algébrica” por quase toda a comunidade científica, incluindo o próprio Planck, porque parecia indicar que a radiação electromagnética seria constituída por partículas.

O debate sobre a natureza da luz, onda ou partícula, prolongava-se desde os tempos de Newton, partidário do carácter corpuscular, e de Huyghens, que apoiava a descrição ondulatória, e tinha, aparentemente, sido resolvido, experimentalmente, já no século XVIII, pelos trabalhos de Young e de Fresnel, a favor da hipótese ondulatória. O “truque” de Planck viria assim, caso fosse aceite como a descrição de algo real, reacender, de novo, o debate. Por esta razão, os físicos acreditavam na elaboração, mais tarde ou mais cedo, de um tratamento clássico do corpo negro no qual a hipótese de Planck não fosse necessária, ou que seria devidamente justificada no contexto da teoria ondulatória da radiação. Um dos poucos físicos que não partilhavam esta opinião era Albert Einstein.

Segundo Einstein, a radiação electromagnética é de facto constituída por partículas, fotões, com massa em repouso nula e com energia dada por $h\nu$, de acordo com a hipótese de Planck. No entanto, o carácter ondulatório da luz não é eliminado, até porque na própria expressão da energia, $\varepsilon = h\nu$, está presente a frequência, ν , que é um parâmetro tipicamente ondulatório. Einstein compatibilizou estes aspectos, aparentemente contraditórios, interpretando estatisticamente o campo, ou função de onda, da radiação. Concretamente, Einstein propôs que a *intensidade*, característica ondulatória da radiação, numa região do espaço é proporcional ao número de fotões nela presente.

Com esta descrição da radiação, Einstein explicou, quantitativamente, os resultados das experiências sobre o efeito fotoeléctrico em 1905. Apesar deste sucesso, continuou relativamente isolado na defesa do carácter realista da hipótese de Planck, até Compton expor os seus trabalhos sobre a dispersão de electrões pela radiação (1922), e de Broglie propor a famosa relação $\lambda = h/p$ (1924), sendo a questão “encerrada” a favor de Einstein.

Para dar mais consistência à hipótese de Planck, Einstein tentou aplicá-la noutros domínios, nomeadamente na determinação da capacidade calorífica dos sólidos. Assim, considera-se que, tal como o campo electromagnético, também o campo dos deslocamentos, vibrações, dos constituintes de um sólido está quantizado, no sentido em que as trocas de energia mecânica entre os seus constituintes só são possíveis em quantidades múltiplas de $\hbar\omega$, onde ω é a frequência angular das oscilações com que estão animados e $\hbar = h/2\pi$ representa a constante de Planck reduzida.

Como referido anteriormente, as vibrações dos átomos numa rede cristalina podem ser modeladas como uma rede de osciladores harmónicos e o movimento de vibração dos átomos pode ser descrita em termos de modos normais de oscilação. Cada modo especifica um movimento correlacionado de átomos. Da teoria quântica resulta que a energia de um oscilador harmónico está quantizada, isto é, possui um dos seguintes valores próprios:

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (5.100)$$

onde n é um inteiro que representa o número quântico associado ao estado do oscilador: $n = 0$ representa o estado de mais baixa energia ou estado fundamental, $n = 1$ corresponde ao primeiro estado excitado, etc..

Esta suposição parece indicar a existência de uma partícula, que foi designa por **fonão**, com ener-

gia $\hbar\omega$, que é trocada entre os constituintes do sólido, aumentando ou diminuindo a energia das suas oscilações. De acordo com esta hipótese, a energia mecânica de cada átomo já não pode ser considerada uma variável contínua, antes tomando valores de um conjunto discreto, distanciados entre si de $\hbar\omega = h\nu$, Figura 5.13.

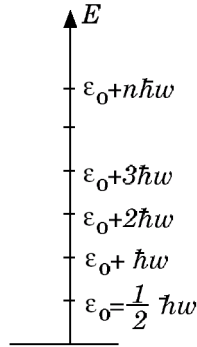


Figura 5.13: Níveis de energia de um oscilador quântico com frequência ω .

O valor mínimo da energia, representado na Figura 5.13 por ϵ_0 , obtém-se facilmente através da análise quântica do oscilador harmónico, e é dado por:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (5.101)$$

Esta quantidade é designada por *energia do ponto zero*.

É de esperar, portanto, que a energia associada às vibrações da rede cristalina também esteja quantizada, e, de facto, verifica-se que a energia dos modos normais de vibração dos sólidos é dada por:

$$\epsilon_p = \left(n_p + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_p, \quad (5.102)$$

onde o índice p identifica o modo, n_p representa o número de quanta de energia associado ao modo p ou seja o número de fonões do modo p , e $\hbar\omega_p$ corresponde ao quantum de energia do modo p . O termo $\hbar\omega_p/2$ corresponde à energia do ponto zero do modo p . O número quântico de excitação médio de um oscilador ou seja o número médio de fonões num modo, à temperatura T , $\langle n \rangle$, é dado por:²¹

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (5.103)$$

5.4.1 Fonão: o quantum da energia de vibração da rede

Da teoria quântica resulta que a energia de um oscilador harmónico está quantizada, isto é, a energia tem os seguintes valores próprios:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (5.104)$$

onde n é um inteiro que representa o número quântico associado ao estado do oscilador: $n = 0$ identifica o estado de mais baixa energia ou estado fundamental ou estado zero de energia; $n = 1$ corresponde ao primeiro estado excitado, etc..

²¹Ver mais à frente.

É de esperar que a energia associada às vibrações da rede também esteja quantizada, e, de facto, verifica-se que a energia dos modos normais de vibração dos sólidos é dada por:

$$E_p = \left(n_p + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_p, \quad (5.105)$$

onde o índice p identifica o modo, n_p representa os quanta de energia associados ao modo p (também designado ocupação do modo), e $\hbar \omega_p$ corresponde ao quantum de energia do modo p . O termo $\hbar \omega_p/2$ corresponde à energia do ponto zero do modo p . Uma vez que a energia de cada modo está quantizada, só pode ocorrer transferência de energia entre modos em porções múltiplas do quantum de energia $\hbar \omega$. Este quantum de energia de vibração de um cristal designa-se por *fonão*,²² por analogia com o *fotão*, que é o quantum de energia da radiação electromagnética.

Ter em atenção que os fonões associados a diferentes modos de vibração possuem diferentes energias. Como no caso do fotão, o conceito de fonão têm uma aplicação mais geral que apenas *quantum de energia*. De facto o fonão corresponde ao quantum de vibração elástica de uma rede cristalina, i.e., o fonão comporta-se como a partícula mensageira do campo de energia mecânica do cristal. Na equação 5.105, o parâmetro n_p representa o número de fonões ou ocupação do modo p .

A amplitude de vibração ou descolamento associado a um dado modo depende do número de fonões que o modo possui. Seja o deslocamento $u_p(k, t) = \Re u_0 e^{i(kx - \omega t)} = u_0 \cos kx \sin \omega t$ de um elemento de volume da sua posição de equilíbrio no cristal. Num oscilador harmónico, uma parte da energia é cinética e a outra é potencial. Quando se considera a média temporal, metade é energia cinética e a outra metade é potencial. A energia cinética média de um cristal com volume V é dada por:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \rho V \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \rho V u_0^2 \langle \cos kx \rangle^2 \omega^2 \langle \sin \omega t \rangle^2 = \frac{1}{8} \rho V \omega^2 u_0^2, \quad (5.106)$$

onde ρ é a densidade mássica do sólido. Assim, considerando a quantização de energia do sólido, obtém-se:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{8} \rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (5.107)$$

Resolvendo a equação 5.107 em ordem a u_0 , resulta:

$$u_0^2 = 4 \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\rho V \omega}. \quad (5.108)$$

Assim, quanto maior a energia e, portanto, a ocupação n de um modo, maior é a amplitude do desvio dos átomos relativamente à posição de equilíbrio. Estima-se que a amplitude máxima de vibração de um átomo num sólido, que ocorre próximo do ponto de fusão do sólido, é da ordem de 10% da distância inter-atómica.

5.4.2 Momento linear dos fonões

Como no caso dos fotões ou dos electrões, também o fonão possui um momento $\vec{p} = \hbar \vec{q}$, onde \vec{q} representa o vector de onda do fonão ou vector de onda do modo, até agora representado por \vec{k} .²³ A quantidade

²²Partícula mensageira do campo de energia mecânica do cristal.

²³De forma a destringar os vários vectores de onda associados a diferentes partículas, de agora em diante representa-se o vector de onda do fonão pelo símbolo \vec{q} .

$\vec{p} = \hbar\vec{q}$ designa-se *momento linear do fonão no cristal* ou simplesmente *momento linear do cristal*; \vec{q} é também muitas vezes designado *vector de onda do cristal*.

Um fonão com vector de onda \vec{q} pode interagir com «partículas» tais como fotões, neutrões e electrões, como se possuísse momento linear $\hbar\vec{q}$. De facto, o fonão comporta-se como se se tratasse de uma partícula material. E, portanto, o momento e a energia do fonão têm que ser tidos em conta nas leis de conservação, da mesma forma que o momento e a energia das outras partículas conhecidas.²⁴ Ver Kittel, página 100.

Exercício

Sabendo que uma amostra de NaCl absorve, fortemente, radiação electromagnética de comprimento de onda $61 \mu\text{m}$, determine o momento linear, o vector de onda e o comprimento de onda dos fonões criados pela absorção da radiação.

5.4.3 Espalhamento inelástico de partículas num sólido

Aquando do estudo do espalhamento elástico de fotões de raios-X em cristais, verificou-se que a regra de selecção para os vectores de onda é dada por:²⁵

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}. \quad (5.109)$$

Neste processo, a energia do sistema conserva-se (o processo é elástico). Contudo, a conservação de momento linear exige que o cristal recue com momento $-\hbar\vec{G}$, que quase nunca é considerado.²⁶ Porém, muitas vezes o espalhamento é inelástico, “exigindo” a criação (emissão) ou aniquilação (absorção) de um fonão. Se o processo implicar a criação (emissão) de um fonão, têm-se:

$$\vec{k}' + \vec{q} = \vec{k} + \vec{G}. \quad (5.110)$$

Se o espalhamento ocorrer com a absorção (aniquilação) de um fonão, a conservação de momento toma a forma:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} + \vec{q}. \quad (5.111)$$

Assim, a regra de selecção para os vectores de onda no caso do espalhamento inelástico é dada por:

$$\vec{k}' \pm \vec{q} = \vec{k} + \vec{G}, \quad (5.112)$$

onde o sinal + se refer à criação e o sinal - indica a aniquilação de fonões, respectivamente. Relembrar que, em geral, o vector \vec{G} é escolhido de forma que \vec{q} esteja situado na primeira zona de Brillouin.

Por outro lado, é também necessário verificar a conservação de energia no processo. Considerando, por exemplo, neutrões, a energia cinética dos neutrões incidentes e espalhados é dada, respectivamente,

²⁴De facto, a primeira “observação” de fonões ocorreu em experiências de espalhamento inelástico de neutrões.

²⁵A expressão *regra de selecção* traduz a escolha de determinadas entidades (neste caso vector de onda) em detrimento de outras, sendo comum em Mecânica Quântica. Nos cristais existem regras de selecção dos vectores de onda para as transições permitidas entre determinados estados quânticos.

²⁶Recordar que, num sistema isolado, qualquer processo físico satisfaz a conservação de momento linear e de energia do sistema.

por $E_c = p^2/2m_n = \hbar^2 k^2/2m_n$ e $E'_c = p'^2/2m_n = \hbar^2 k'^2/2m_n$. A regra de selecção para os vectores de onda no caso do espalhamento inelástico, quanto à energia, toma a forma:

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \pm \hbar\omega. \quad (5.113)$$

As expressões 5.112 e 5.113 correspondem às regras de selecção para os vectores de onda do cristal \vec{q} . Em geral, muitos processos físicos apresentam regras de selecção semelhantes a estas para as transições entre determinados estados quânticos.

A absorção da radiação electromagnética por um cristal pode ser interpretada usando a teoria corpuscular: a absorção de um fóton dá origem à criação de um fonão. Convém lembrar que no processo o momento linear permanece constante, i.e., o vector de onda do fóton incidente, k_{fot} , é igual ao vector de onda do fonão criado ($k_{fot} \approx k_{fon}$). A energia é conservada no processo já que a absorção só ocorre se $\omega_{fot} \approx \omega_{fon}$. Uma vez que a energia de um fóton é, em geral, significativamente superior à energia dos modos do ramo acústico e o momento linear do fóton é várias ordens de grandeza inferior a $k = 2\pi/a$, a absorção ressonante de fótons pelo cristal excita apenas modos do ramo óptico.

5.4.4 Efeito de Raman

O efeito de Raman corresponde à difusão de radiação electromagnética em resultado da interacção de fótons com os fonões dos modos do(s) ramo(s) óptico(s) dos cristais.

Quando luz quase monocromática é difundida por uma substância, o feixe resultante é constituído essencialmente por luz da mesma frequência. É possível todavia detectar componentes adicionais, muito pouco intensas e com frequências inferiores ou superiores à frequência original (bandas laterais). Este efeito é conhecido como efeito Raman espontâneo, e foi previsto em 1923 por Adolf Smekal e observado experimentalmente por Raman em 1928.

A diferença entre a frequência das bandas laterais e a frequência incidente é uma característica do material - o que sugere aplicações no domínio da espectroscopia. Contudo, os aspectos práticos promissores do efeito de Raman só suscitaram grande interesse a partir de 1960, com o advento dos lasers (fontes de radiação muito intensas),²⁷ e a espectroscopia Raman transformou-se numa técnica de análise poderosa e imprescindível em qualquer laboratório de espectroscopia.

5.5 Densidade de modos de vibração

A energia de um sólido em equilíbrio térmico, representado por um dado agrupamento de osciladores harmónicos com diferentes frequências próprias, é dada por:

$$U = \sum_k n_k \hbar\omega_k, \quad (5.114)$$

onde n_k representa a população do modo com frequência ω_k , i.e., o número de osciladores com frequência ω_k .

²⁷Laser: dispositivo gerador de um feixe de radiações visíveis ou de frequências vizinhas, coerente, monocromático e de elevadíssima intensidade (Pal. formada pelas iniciais da expressão inglesa light amplification by stimulated emission of radiation, «amplificação de luz por meio de emissão estimulada de radiação»)

Uma vez que, em geral, o número de fonões é muito elevado e o intervalo de frequências possíveis é finito, é frequente substituir na relação 5.114 o somatório por um integral. Assumindo que o cristal possui $D(\omega)d\omega$ modos de vibração no intervalo de frequências entre ω e $\omega + d\omega$, a energia do cristal pode ser escrita como:

$$U = \int D(\omega)n(\omega, T)\hbar\omega d\omega, \quad (5.115)$$

onde $D(\omega)$ representa a *função densidade de modos* do cristal com frequência ω . Como se verificará mais adiante, a função densidade de estados $D(\omega)$ é de primordial importância em Física do Estado Sólido. A função $D(\omega)$ representa o número de modos por intervalo unitário de frequência ($dn/d\omega$). De forma semelhante a função $D(k)$ representa o número de modos por intervalo unitário de vector de onda (dn/dk).

Se a lei de Hooke for aplicável, os modos normais de vibração de uma rede são independentes. Portanto, a energia de um modo da rede depende apenas da energia e do número de fonões no modo, sendo independente da ocupação dos outros modos da rede. No equilíbrio térmico à temperatura T , o número de ocupação de um dado modo ou o número médio de osciladores harmónicos num dado estado quântico, i.e., o número quântico de excitação médio de um oscilador harmónicos, $\langle n(\omega, T) \rangle$,²⁸ é dado pela *distribuição de Bose-Einstein*:

$$\langle n(\omega, T) \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (5.116)$$

5.5.1 Densidade de modos de vibração a uma dimensão

Pretende-se determinar o número de modos ou estados possíveis no “espaço- k ” por unidade de vector k , $D(k)$, ou número de modos por intervalo unitário de frequência $D(\omega)$.

Considere-se uma cadeia linear de átomos ilimitada representada como uma configuração de osciladores harmónicos e que as soluções sejam periódicas num intervalo de comprimento L muito maior que a separação a entre elementos consecutivos, de modo que $u(sa) = u(sa + L)$: *método de condições de contorno periódicas*. Isto é, considera-se a porção da rede unidimensional de comprimento contendo $N + 1$ partículas separadas de uma distância a , e assume-se que $u_{s=0} = u_{s=N}$, os deslocamentos dos modos normais, tanto para deslocamentos longitudinais quanto para deslocamentos transversais, são da forma $u_s = e^{iks_a}$.

Das secções anteriores resulta que a imposição de condições fronteira $u(sa) = u(sa + L)$ restringe fortemente o vector de onda das soluções da equação de onda: apenas são permitidos os valores de k que satisfazem a relação (ver também 5.26)

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.117)$$

De acordo com a relação 5.117, a separação entre modos de vibração contíguos, ou seja, entre vectores de onda vizinhos, é $\delta k = 2\pi/L$. O número de modos dn no intervalo dk é:

$$dn = \frac{dk}{\delta k} = \frac{L}{2\pi}dk. \quad (5.118)$$

²⁸Onde $\langle \dots \rangle$ representa a média no equilíbrio térmico.

A equação 5.118 permite determinar o número de modos de vibração, dn , existentes no intervalo de frequência dk . A grandeza $D(k) = dn/dk$ corresponde à *função densidade de modos de vibração* ou *função densidade de estados*. No caso de uma cadeia monoatômica linear unidimensional, a função densidade de modos de vibração é dada por:

$$D(k) = \frac{L}{2\pi}. \quad (5.119)$$

Por outro lado, usando a relação de dispersão 5.32, restringindo - para já e por simplicidade - o estudo para valores do comprimento de onda grandes, a expressão 5.118 também pode ser expressa em termos da frequência ω , dado que

$$dk = \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} d\omega = \frac{1}{v_g} d\omega, \quad (5.120)$$

obtendo-se, então,

$$dn = \frac{L}{2\pi v_g} d\omega. \quad (5.121)$$

O resultado deve ser multiplicado por 2, já que a cada valor de ω correspondem dois valores de k , dados por $k = \pm\omega/v_g$, resultando:

$$dn = \frac{L}{\pi v_g} d\omega. \quad (5.122)$$

A equação 5.122 permite determinar o número de modos de vibração, dn , existentes no intervalo de frequência $d\omega$. A grandeza $D(\omega) = dn/d\omega$ corresponde à *função densidade de modos de vibração* ou *função densidade de estados*. No caso de uma cadeia monoatômica linear unidimensional, a função densidade de modos de vibração é dada por:

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi v_g}. \quad (5.123)$$

5.5.2 Vibrações num cristal tridimensional

Segue-se, agora, o estudo, menos detalhado que nos casos anteriores, das vibrações num cristal tridimensional. Antes de continuar convém analisar com mais detalhe as características de ondas planas monocromáticas num meio cristalino tridimensional.

A expressão geral de uma onda plana num meio 3D é:

$$\vec{u}_{n,\vec{k}}(t) = \vec{A} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega t)}, \quad (5.124)$$

onde \vec{R}_n representa a posição de equilíbrio do n -ésimo átomo. A função de onda é, em geral, uma grandeza vectorial cujas componentes, calculadas no ponto correspondente à posição de equilíbrio de um dado átomo, são as componentes do desvio desse átomo relativamente à sua posição de equilíbrio.

Seja um sólido de volume $V = L_x L_y L_z = N_a a N_b b N_c c$, onde a , b e c representam os módulos dos vectores da rede directa e N_a , N_b e N_c o número de células unitárias em cada uma das três direcções fundamentais. O sólido contém um número total de $N_a N_b N_c$ células unitárias e, no caso monoatômico com um átomo por célula, igual número de átomos. As condições fronteira periódicas para este sólido

são:

$$\begin{aligned}\vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_n-\omega t)} &= \vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot[\vec{R}_n+N_a\vec{a}]-\omega t)} \\ &= \vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot[\vec{R}_n+N_b\vec{b}]-\omega t)} \\ &= \vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot[\vec{R}_n+N_c\vec{c}]-\omega t)},\end{aligned}\quad (5.125)$$

de que resultam as relações de quantização:

$$\vec{k}\cdot\vec{a} = \frac{2\pi}{N_a}n_a, \text{ ou } k_x = \frac{2\pi}{L_x}n_a, \text{ com } n_a = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.126)$$

$$\vec{k}\cdot\vec{b} = \frac{2\pi}{N_b}n_b, \text{ ou } k_y = \frac{2\pi}{L_y}n_b, \text{ com } n_b = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.127)$$

$$\vec{k}\cdot\vec{c} = \frac{2\pi}{N_c}n_c, \text{ ou } k_z = \frac{2\pi}{L_z}n_c, \text{ com } n_c = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (5.128)$$

que são satisfeitas se:

$$\vec{k} = \frac{1}{N_a}\vec{A} + \frac{1}{N_b}\vec{B} + \frac{1}{N_c}\vec{C}, \quad (5.129)$$

onde \vec{A} , \vec{B} e \vec{C} são vectores paralelos aos vectores fundamentais da rede recíproca do cristal em estudo, definidos nas equações 3.7-3.9. Os vectores de onda permitidos num cristal monoatômico são, portanto, vectores de uma rede relacionada com a rede recíproca desse cristal, mas em que os vectores fundamentais são \vec{A}/N_a , \vec{B}/N_b e \vec{C}/N_c .

Note-se que duas ondas planas com vectores de onda \vec{k} e \vec{k}' , cuja diferença é um vector da rede recíproca, são equivalentes, no sentido em que os deslocamentos atômicos associados são os mesmos. De forma a mostrar que assim é, considere-se um modo de vibração com um vector de propagação $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, onde \vec{G} é um vector da rede recíproca. A expressão do deslocamento do n -ésimo átomo é dada por:

$$\vec{u}_{n,\vec{k}'}(t) = \vec{A}e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{R}_n-\omega t)} = \vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_n+\vec{G}\cdot\vec{R}_n-\omega t)} = \vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_n-\omega t)} = \vec{u}_{n,\vec{k}}(t), \quad (5.130)$$

porque $\vec{G}\cdot\vec{R}_n$ é sempre um múltiplo de 2π .²⁹ Assim, verifica-se que à infinidade de vectores de onda \vec{k} dados pela equação 5.129 não corresponde uma infinidade de modos de vibração fisicamente distintos. Por exemplo, e apesar de corresponderem a diferentes soluções da equação 5.129, os vectores de onda

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \frac{\vec{A}}{N_a}, \\ \vec{k}' &= \frac{N_a+1}{N_a}\vec{A} + \vec{B},\end{aligned}$$

correspondem a modos de vibração idênticos. Quando se escrevem os deslocamentos atômicos como combinação linear de ondas planas monocromáticas, deve-se ter em atenção este facto e evitar este tipo de sobreposições nos desenvolvimentos. Tal consegue-se considerando-se apenas vectores de onda \vec{k} no interior de uma única célula unitária primitiva da rede recíproca, sendo a escolha mais usual a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca (ver Secção 2.1.1), ou seja, a primeira zona de Brillouin (ver secção 3.3.6). Esta restrição à primeira zona de Brillouin fica assegurada se se considerar, na combinação linear

²⁹Recordar que \vec{R}_n é, em geral, da forma $\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, com n_1 , n_2 e n_3 inteiros.

da equação 5.129, inteiros n_a , n_b e n_c limitados aos intervalos:

$$\begin{aligned} n_a &=] -\frac{1}{2}N_a, \frac{1}{2}N_a], \\ n_b &=] -\frac{1}{2}N_b, \frac{1}{2}N_b], \\ n_c &=] -\frac{1}{2}N_c, \frac{1}{2}N_c]. \end{aligned}$$

Os números inteiros n_a , n_b , e n_c podem, então, tomar um número total de valores de N_a , N_b , e N_c , respectivamente, o que implica a possível existência de um total de $N_a N_b N_c$ vectores de propagação, exactamente igual ao número total de átomos no sólido, que é considerado monoatômico. Uma vez que existem três polarizações de vibração para cada vector de onda, uma longitudinal e duas transversais, o número total de modos de vibração é igual ao número de graus de liberdade no sólido, $3N_a N_b N_c$.

Note-se que as ondas planas monocromáticas apresentadas na equação 5.124 são solução das equações de onda se forem satisfeitas determinadas relações de dispersão, que não foram deduzidas, e que, em geral, consistem em expressões mais ou menos complexas que relacionam a frequência ω e o vector de onda \vec{k} . Contudo, na aproximação de grandes comprimentos de onda, um cristal pode ser tratado como um meio contínuo, homogéneo e isotrópico, de forma que nessa aproximação, se obtêm relações de dispersão semelhantes às já apresentadas.

Porém, numa análise mais rigorosa em que se considerem vibrações com comprimentos de onda comparáveis às distâncias inter-atômicas, o cristal comporta-se como um meio altamente anisotrópico e não homogéneo. Neste caso, a velocidade de propagação de uma onda plana, para além de depender do módulo do vector de onda, como no caso unidimensional, depende também da polarização da onda. E, em geral, as situações relevantes não se reduzem às das vibrações longitudinais e transversais, e, ainda, da direcção do vector de onda. A dedução das relações de dispersão num cristal tridimensional é, em geral, um problema complexo, e que não tem, geralmente, solução analítica.

5.5.3 Densidade de modos de vibração a três dimensões

Considere-se, agora, o caso tridimensional, no limite de grandes comprimentos de onda, em que o comportamento dos cristais é semelhante ao dos meios contínuos.

Seja um sólido com forma paralelepípedica, como o da Secção 5.2.4, com dimensões L_x , L_y e L_z . As condições fronteira periódicas para este sólido resultam nas condições de quantização apresentadas nas equações 5.45-5.47 ou 5.126-5.128, segundo as quais os vectores de onda \vec{k} permitidos formam um rede *cristalina* definida pelos vectores apresentados nas equações 5.48-5.50 (ver equação 5.129).

Esta rede cristalina é idêntica à rede recíproca, e tem células unitárias primitivas recíprocas com volume $(2\pi)^3/V$, onde $V = L_x L_y L_z$ é o volume do sólido considerado. Assim, cada ponto desta rede, ou seja, cada vector de onda \vec{k} , tem disponível o “volume” do espaço- k :

$$\delta k^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (5.131)$$

Numa esfera de raio k no espaço k^3 , cujo volume é $4\pi k^3/3$, existem n modos, i.e., n vectores \vec{k}

permitidos, com n dado por:

$$n = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} k^3. \quad (5.132)$$

Diferenciando a equação 5.132 em ordem a k , obtém-se o número de vectores de onda com módulo compreendido entre k e $k + dk$, correspondendo, no plano $k_x k_y$, à zona sombreada na Figura 5.14 no espaço k^2 .

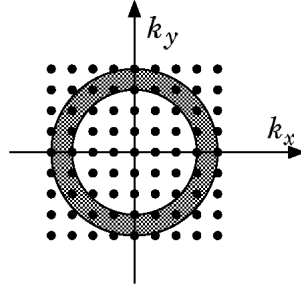


Figura 5.14: Caso 2D: na região a sombreado o vector de onda \vec{k} tem módulo compreendido entre k e $k + dk$. No caso 3D, a região correspondente seria uma superfície esférica com vector de onda \vec{k} tem módulo compreendido entre k e $k + dk$.

O número de vectores \vec{k} com $k \in [k, k + dk]$, dn , é, portanto:

$$dn = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

Usando a relação de dispersão para um meio contínuo, equação 5.32, obtém-se:

$$dn = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_g^2} \frac{d\omega}{v_g},$$

A densidade de modos de vibração para um meio 3D é:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_g^3}. \quad (5.133)$$

Na expressão 5.133 considera-se que a cada valor do vector de onda \vec{k} corresponde apenas um modo de vibração e a uma polarização. Porém, e, em geral, os deslocamentos atómicos são grandezas vectoriais, e, portanto, a função de onda $\vec{u}_{p,\vec{k}}(\vec{R}, t)$ também o é. E as componentes do vector deslocamento, $\vec{u}_{p,\vec{k}}(\vec{R}, t)$, calculadas no ponto correspondente à posição de equilíbrio de um dado átomo p , são as componentes do deslocamento desse átomo relativamente à sua posição de equilíbrio. É necessário, portanto, considerarem-se as três polarizações possíveis: a *polarização longitudinal* e as duas *polarizações transversais*, Figura 5.15. Tendo em linha de conta as três polarizações independentes, a equação 5.133 complica-se um pouco. Pode-se demonstrar, que se as três polarizações apresentam a mesma velocidade de grupo, a densidade de modos é tripla da dada por 5.133, isto é:

$$D(\omega) = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_g^3} \quad (5.134)$$

Note-se, no entanto, que para se obter a densidade de modos de vibração, equação 5.133, se considerou a relação de dispersão, equação 5.32, que é válida, apenas, para grandes comprimentos de onda, assumindo o meio isotrópico, de tal forma que a frequência angular da vibração depende apenas do comprimento

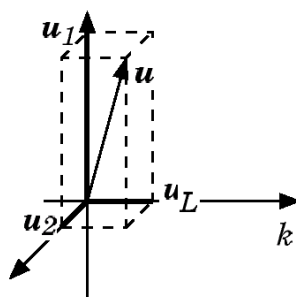


Figura 5.15: As três polarizações de uma onda plana monocromática \vec{u} possíveis, associadas ao deslocamento de um átomo da sua posição de equilíbrio: a polarização longitudinal \vec{u}_L e as duas polarizações transversais \vec{u}_1 e \vec{u}_2 .

de onda, e não da direcção de propagação da onda. De facto, muitos cristais não apresentam esta propriedade. Contudo, e mesmo assim, a equação 5.133 é uma aproximação muito razoável para a densidade de modos de vibração numa dada polarização, desde que não se considerem comprimentos de onda comparáveis à distância interatómica. Por outro lado e, como foi referido, as ondas transversais e longitudinais têm, em princípio, mesmo em meios homogéneos, velocidades de propagação diferentes, o que reforça ainda mais a conclusão que a relação 5.134 não é, em geral, válida.

Para se obter a densidade de modos de vibração em meios cristalinos, deve-se considerar a relação de dispersão válida em cristais, ou seja, algo que esteja mais próximo da expressão 5.80 que da equação 5.32. A adopção da relação de dispersão 5.80 deve ser feita com muito cuidado, pois todo o formalismo assume o meio como isotrópico. É necessário ter sempre presente que um sólido só se pode considerar isotrópico caso se despreze a sua estrutura cristalina.

5.6 Propriedades térmicas da rede

O propósito deste capítulo é introduzir os conceitos fundamentais necessários para entender as propriedades térmicas da matéria condensada. Estas características dos materiais são dependentes da temperatura porque a energia dos modos de vibração e a ocupação dos diferentes estados de energia pelos electrões são função da temperatura.

Assim, neste capítulo, são estudadas a dependência da capacidade calorífica e da condutividade térmica dos materiais com a temperatura. Nestas notas segue-se a ordem cronológica, e de crescente rigor, do desenvolvimento dos vários modelos das propriedades térmicas da matéria condensada.

5.6.1 Energia da rede cristalina

A energia interna da rede cristalina U inclui as interacções entre todas as partículas, nomeadamente, a energia de vibração da rede, a energia dos electrões na rede (energia electrónica), a energia magnética, etc., o que torna a sua determinação difícil. A importância da contribuição de cada uma destas componentes depende das características do material em análise. Por exemplo, nos dieléctricos a energia electrónica é desprezável, ao contrário do que acontece nos condutores, onde é uma componente muito importante, especialmente a baixas temperaturas.

Imagine-se uma rede cristalina em contacto com um reservatório térmico à temperatura absoluta T . De acordo com a mecânica estatística, a probabilidade de o cristal estar num estado de energia U é proporcional ao factor de Boltzmann, i.e., a $e^{-U/k_B T}$, onde k_B representa a constante Boltzmann. Quanto mais elevada for a temperatura, maior é a probabilidade de o sólido ocupar estados de energia superiores. Felizmente, do ponto de vista da termodinâmica, a energia do sólido pode ser aproximada pela soma de contribuições independentes, uma para cada modo normal, outra para cada estado electrónico, etc.. Como consequência, não é necessário considerar o sólido como um todo, podendo tratar-se cada modo de vibração, cada estado electrónico, etc., como sistemas independentes em contacto com o reservatório. Será esta a aproximação usada para estudar as propriedades térmicas de um sólido. Começa-se por considerar apenas a energia associada aos modos normais de vibração dos sólidos dielétricos. A contribuição dos electrões para a energia dos cristais não-dielétricos será tida em conta no próximo capítulo.

Os dois primeiros princípios da Termodinâmica estabelecem a relação entre os processos de transferência de energia conhecidos como **calor** e como **trabalho** para qualquer sistema físico de que se conhece a função de estado.³⁰ O primeiro princípio da Termodinâmica é uma extensão da lei de conservação de energia mecânica de um sistema. Este princípio relaciona os processos de transferência de energia, na forma de calor e de trabalho mecânico, com a energia interna U de um sistema termodinâmico.³¹ A *energia interna de um sistema* corresponde à soma da energia cinética de todos os seus constituintes mais a soma de todas as energias potenciais de interacção entre estes constituintes. Ter em atenção que a energia interna não inclui a energia potencial resultante de interacções entre o sistema e a sua vizinhança ou o seu exterior. Matematicamente, considerando um processo infinitesimal, o primeiro princípio da Termodinâmica toma a forma:

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (5.135)$$

onde δW representa o trabalho mecânico elementar realizado por forças exteriores sobre o sistema e δQ é quantidade de energia elementar fornecida ao sistema sob a forma de energia térmica.³² A grandeza U representa a energia interna do sistema, i.e., a soma das energias cinéticas internas, em relação ao centro de massa do sistema, com as energias potenciais internas associadas à configuração dos constituintes do sistema. A relação 5.135 traduz a lei de conservação de energia para o caso de um sistema cujo centro de massa está em repouso ou se desloca a velocidade constante. No caso particular, mas muito comum, em que as forças exteriores actuam uniformemente ao longo de toda a fronteira do sistema, resulta, da definição de trabalho elementar, a relação:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = pSdr = pdV, \quad (5.136)$$

onde p representa a pressão, definida como a força perpendicular à fronteira do sistema por unidade de

³⁰Relembrar que, em geral, o *calor* e o *trabalho* não são funções de estado. O calor corresponde ao processo de transferência de energia induzido por diferenças de temperatura, i.e., o calor corresponde a energia em trânsito e, portanto, o vocábulo *calor* refere-se sempre a transferência de energia térmica.

³¹Ter presente que um sistema termodinâmico corresponde a um sistema que pode interagir, i.e., trocar energia, com a sua vizinhança pelo menos de duas formas, uma das quais é a transferência de energia térmica.

³²Os processos termodinâmicos podem ocorrer sem transferência de energia através de calor (transformações adiabáticas), a volume constante (transformações isocóricas), a pressão constante (transformações isobáricas), e a temperatura constante (transformações isotérmicas).

superfície, $p = F_{\perp}/S$. Pode-se, então, rescrever o primeiro princípio da Termodinâmica como:

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (5.137)$$

5.6.2 Capacidade calorífica da rede

À medida que a temperatura varia, vários processos de transferência de energia podem ocorrer. Por exemplo, o sólido pode realizar trabalho sobre a vizinhança. A magnetização ou a polarização eléctrica da amostra podem variar, produzindo alterações na energia armazenada no campo electromagnético. Consequentemente, cada material apresenta diferentes reacções a uma variação de temperatura. A resposta de uma substância à absorção de energia térmica em resultado de um aumento da temperatura é caracterizada pela função *capacidade calorífica* do material.

A capacidade calorífica C de uma substância é determinada, macroscopicamente, medindo a quantidade de energia térmica ΔQ absorvida pela matéria, quando a sua temperatura é aumentada de uma quantidade pequena ΔT :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (5.138)$$

Mais rigorosamente, a capacidade calorífica de um corpo é, por definição, a razão $\delta Q/dT$ da quantidade infinitesimal de energia térmica absorvida pelo corpo, δQ , pelo incremento infinitesimal de temperatura dT produzido por essa energia. Em geral, a capacidade calorífica de um corpo será diferente conforme o corpo é aquecido a *volume* ou a *pressão* constante. Define-se capacidade calorífica de um dado sistema a volume constante, C_V , como a razão entre a quantidade de energia térmica, δQ , necessária para produzir um aumento de temperatura dT e o próprio aumento de temperatura dT , quando a transferência de energia para o sistema ocorre a volume constante:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V. \quad (5.139)$$

De forma análoga, a capacidade calorífica a pressão constante define-se como:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P, \quad (5.140)$$

onde os índices identificam a quantidade mantida constante durante o aumento de temperatura.

Uma vez que é difícil manter o volume de uma amostra constante, enquanto se aumenta a temperatura, C_V não é, geralmente, medido. Por outro lado, dado que as frequências dos modos normais e a energia dos electrões depende das distâncias interatómicas, C_p é difícil de determinar teoricamente. Como consequência, a capacidade calorífica a pressão constante C_P é determinada experimentalmente, enquanto que a capacidade calorífica a volume constante C_V é calculada. Pode-se mostrar que os dois termos estão relacionados entre si pela relação:³³

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 BVT, \quad (5.141)$$

onde α representa o coeficiente de expansão linear, V o volume e B o módulo de compressibilidade da substância. A expressão 5.141 é, muitas vezes, usada para comparar os resultados experimentais com os

³³Ver por exemplo, *Heat and Thermodynamics*, M. W. Zemansky, McGraw-Hill.

teóricos. Para a maioria dos sólidos a diferença entre C_P e C_V é, normalmente, pequena e quase sempre pode ser desprezada, particularmente, a temperaturas inferiores à temperatura ambiente. De facto, a expressão *capacidade calorífica*, quando não especificada, refere-se, quase sempre, à capacidade calorífica a volume constante. Dado que para a grande maioria dos sólidos, a alteração de volume dV associada a pequenas variações de temperatura dT , é desprezável, e tendo em conta a relação do primeiro princípio da termodinâmica, Equação 5.137, $dU = \delta Q$, obtém-se:

$$C_V \equiv C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (5.142)$$

É, portanto, possível determinar a capacidade calorífica de um sólido a volume constante, se se conhecer a sua energia interna em função da temperatura absoluta. Dado que o volume da amostra é constante, a frequência dos modos normais não se altera, variando apenas a energia por modo normal, i.e., o número de fônons num dado modo. A capacidade calorífica pode ser entendida como uma medida do número de graus de liberdade de um sistema constituído por N entidades. É deste número que depende a maior ou menor capacidade que o sistema apresenta para absorver energia.

Nas secções seguintes serão apresentados vários modelos que permitem calcular a energia interna de um sólido. A precisão e a validade de cada modelo será testada e inferida comparando os valores previstos para a capacidade calorífica com os valores obtidos experimentalmente.

Segue-se uma descrição resumida dos principais resultados experimentais da capacidade calorífica.

Resultados experimentais

A Figura 5.16 representa a curva experimental característica da variação da capacidade calorífica a volume constante, C_V , com a temperatura absoluta T , para a maioria dos sólidos.

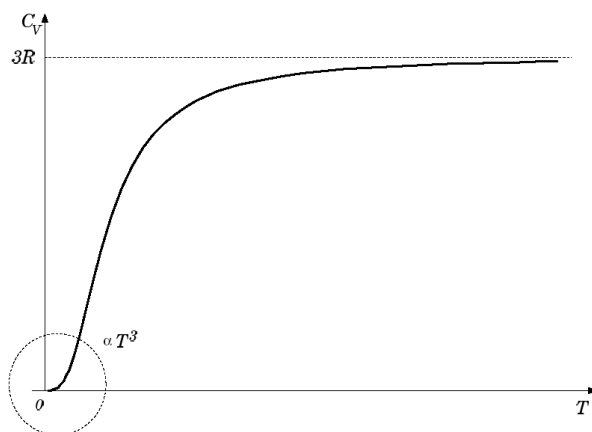


Figura 5.16: Capacidade calorífica dos sólidos em função da temperatura.

Esta curva traduz um comportamento sistemático da capacidade calorífica, observado nos sólidos, embora os seus detalhes difiram de substância para substância:

- Para temperaturas elevadas (iguais ou superiores à temperatura ambiente, ≥ 300 K), a capacidade calorífica a volume constante por mole é praticamente independente da temperatura T , tomando o valor

$3Nk_B = 3R \text{ mol}^{-1}$ ($\simeq 25 \text{ J mol}^{-1}$) para todos os sólidos.³⁴ Este resultado traduz a **lei de Dulong e Petit**, e é válido até à temperatura de fusão do sólido.

- À medida que a temperatura diminui, a capacidade calorífica decresce rapidamente, tendendo para zero à medida que $T \rightarrow 0$. Nos sólidos isoladores C_V decresce com T^3 e nos metais com T . Nos supercondutores diminui mais rapidamente.

- Nos sólidos com momentos magnéticos não nulos, observa-se uma contribuição importante para C_V , nas vizinhanças da temperatura a que ocorre a ordenação dos momentos magnéticos atômicos.³⁵ Por razões idênticas, a ordenação dos momentos magnéticos nucleares, a temperaturas inferiores a 0,1 K, origina muitas vezes uma elevada influência no valor da capacidade calorífica do sólido. O mesmo ocorre para os supercondutores em torno da temperatura de transição.

A capacidade calorífica molar de uma substância pode ser entendida como a quantidade de energia térmica que é necessária fornecer para elevar a temperatura de uma mole dessa substância em 1 °C ou 1 K. Como foi referido, se o processo de aquecimento for feito a volume constante, o trabalho realizado é nulo, e, portanto, a energia térmica transferida para o sistema é igual à variação da sua energia interna dU . Assim, a capacidade calorífica, a volume constante, C_V é dada por

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (5.143)$$

Em resumo, a capacidade calorífica dos sólidos apresenta uma dependência da temperatura característica, representada na Figura 5.16: anula-se no zero absoluto de temperatura (0 K \approx -273 °C), e para temperaturas significativamente inferiores à temperatura ambiente, varia com ao cubo da temperatura: $C_V \propto T^3$. Para valores de T superiores, a capacidade calorífica é praticamente constante e igual a $3R$, para todos os sólidos. A constância da capacidade calorífica a altas temperaturas designa-se por **lei de Dulong e Petit**.

A seguir determina-se o comportamento da capacidade calorífica a partir de modelos do sólido sucessivamente mais completos.

5.6.3 Modelo clássico para a capacidade calorífica da rede

De acordo com o modelo do sólido usado no último capítulo, uma estrutura cristalina consiste num conjunto de átomos que podem oscilar em torno de posições de equilíbrio que definem a rede cristalina do sólido. Admitindo que os deslocamentos, relativamente à posição de equilíbrio, são considerados pequenos quando comparados com as distâncias interatómicas, pode-se assumir que as interações entre átomos vizinhos são do tipo força elástica. Note-se que, para além de átomos “presos” às suas posições de equilíbrio, os sólidos podem conter também electrões quase livres no seu interior, de acordo com o modelo clássico dos metais (como se verá mais adiante). Esta possibilidade introduz um termo adicional na análise a desenvolver, que, por enquanto, não será tomada em linha de conta. Assim, o que se segue é

³⁴ R é a constante dos gases ideais, com o valor $R=8,3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. R satisfaz a seguinte relação com a constante de Boltzmann $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J s}$, e o número de Avogrado, N_A : $R = kN_A$.

³⁵Relembrar que a transição de um estado desordenado para um estado mais ordenado é sempre acompanhada de uma diminuição da entropia do sistema.

válido apenas para sólidos *dielétricos*. A análise da capacidade calorífica dos condutores será abordado no próximo capítulo destas notas.

Considere-se, então, que cada átomo se comporta como um oscilador harmónico tridimensional. É conhecido que um oscilador harmónico tridimensional se pode decompor em três osciladores unidimensionais independentes, i.e., um sólido com N átomos pode ser tratado como um conjunto de $3N$ osciladores harmónicos unidimensionais. Assumindo o sólido em equilíbrio termodinâmico, todos os osciladores possuem a mesma energia média $\langle \varepsilon \rangle$. A energia total do sólido é, então, dada por:

$$U = 3N\langle \varepsilon \rangle. \quad (5.144)$$

A energia de cada oscilador, ε , pode ser calculada recorrendo à física estatística. A probabilidade de um oscilador harmónico unidimensional, em equilíbrio termodinâmico com a sua vizinhança à temperatura T , estar num estado com energia compreendida entre os valores ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ é dada pela lei de Boltzmann:

$$dP(\varepsilon) = f(\varepsilon)d\varepsilon = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon, \quad (5.145)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e A é um parâmetro de normalização, que deve ser ajustada por forma a que a soma das probabilidades seja unitária, i.e.:

$$\int_0^\infty dP(\varepsilon) = 1. \quad (5.146)$$

O valor expectável da energia do oscilador no sólido é dado por:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int f(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon = \frac{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \varepsilon d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon}. \quad (5.147)$$

Este integral é resolvido, facilmente, por partes, obtendo-se:

$$\langle \varepsilon \rangle = k_B T. \quad (5.148)$$

Substituindo este valor na equação 5.144, a energia interna total do sólido toma a forma:

$$U = 3Nk_B T. \quad (5.149)$$

Derivando a energia interna do sólido em ordem à temperatura, obtém-se, a partir da equação 5.143, a capacidade calorífica. Considerando uma mole de átomos, a *capacidade calorífica molar* é dada por:

$$C_V = 3Nk_B = 3R. \quad (5.150)$$

A equação 5.150 traduz a lei de Dulong e Petit.

Da expressão 5.150 pode concluir-se que, segundo o modelo clássico dos sólidos, a capacidade calorífica não depende da temperatura. Este resultado não reproduz as medidas experimentais a baixas temperaturas. Este facto foi, durante algum tempo, *argumento de peso contra a hipótese atómica da matéria*, até que, em 1907, Einstein propôs um tratamento diferente, em que a energia de vibração da rede cristalina

está “quantizada”, de forma semelhante à quantização da energia do campo electromagnético. Em analogia com o termo “fotão”, que se refere aos quanta do campo electromagnético, designam-se por “fonões” os quanta das oscilações mecânicas nos sólidos.

Na análise que se segue, refina-se o modelo clássico, introduzindo-se o conceito de quantização e considerando agora o sólido equivalente a um sistema formado por $3N$ osciladores independentes, em equilíbrio termodinâmico à temperatura T .

5.6.4 Modelo de Einstein para a capacidade calorífica da rede

Assim, a energia de cada modo está quantizada e só pode ser transferida entre modos em porções múltiplas do quantum de energia. Este quantum de energia de vibração de um cristal designa-se, como se referiu, por *fonão*, por analogia com o *fotão*, que é o quantum de energia da radiação electromagnética. O termo fonão têm uma aplicação mais geral do que apenas quantum de energia, correspondendo ao quantum de vibração elástica de uma rede cristalina, i.e., o fonão comporta-se como a partícula mensageira do campo de energia mecânica do cristal. Ter em atenção que os fonões associados a diferentes modos de vibração possuem diferentes energias (da mesma forma que a cada cor corresponde um fotão de uma dada energia).

De que forma esta hipótese altera a descrição clássica do sólido?

Assume-se que todos estes osciladores têm a mesma frequência ω e, portanto, a mesma energia, que é identificada com o valor expectável da energia de um oscilador quântico.

A energia total do sólido é, de acordo com a equação 5.144,

$$U = 3N\langle\varepsilon\rangle \quad (5.151)$$

A diferença principal entre o tratamento clássico e o modelo de Einstein consiste no cálculo da energia média $\langle\varepsilon\rangle$ do oscilador. Como a variável ε é, nesta abordagem, **discreta**, i.e., $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, este cálculo não pode ser levado a cabo usando a equação 5.147.

Continuando a aceitar a distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann, resulta, neste caso, que a probabilidade de um oscilador possuir a energia ε_n , com $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, é:

$$P(\varepsilon_n) = B e^{-\beta\varepsilon_n}, \quad (5.152)$$

onde se usa a notação, usual em física estatística, $\beta = (k_B T)^{-1}$. O parâmetro B é a constante de normalização escolhida de maneira a garantir que a soma de todas as probabilidades é 1:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(\varepsilon_n) = \sum_{n=0}^{\infty} B e^{-\beta\varepsilon_n} = 1, \quad (5.153)$$

e, portanto, resulta:

$$B = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}}. \quad (5.154)$$

O valor numérico de B não é um resultado particularmente interessante, mas pode ser determinado: partindo da expressão da energia, equações 5.104 ou 5.102, com $\omega = \omega_p$, o somatório no denominador

da equação 5.154 pode ser escrito como:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n, \quad (5.155)$$

e o somatório no lado direito desta igualdade é uma série geométrica de razão

$$x = e^{-\beta\hbar\omega} < 1,$$

sendo, portanto, a série da relação 5.155 convergente, cujo valor é igual a

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (5.156)$$

Substituindo 5.156 em 5.154, obtém-se:

$$B = \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^{-1}. \quad (5.157)$$

Retomando o cálculo da energia total do sólido $U = 3N\langle\varepsilon\rangle$, a probabilidade de encontrar um oscilador quântico no n -ésimo nível de energia ε_n é, então, dada por:

$$P(\varepsilon_n) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}}. \quad (5.158)$$

O valor médio da energia é calculado usando a definição de valor expectável de uma variável aleatória:³⁶

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum P(\varepsilon_n)\varepsilon_n. \quad (5.159)$$

Substituindo a equação 5.158 na expressão 5.159 obtém-se:

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}\varepsilon_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}}, \quad (5.160)$$

Note que o lado direito da equação 5.160 é o simétrico da derivada, em ordem a β , de

$$\ln \sum e^{-\beta\varepsilon_n},$$

e, portanto, pode-se escrever:

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \sum e^{-\beta\varepsilon_n}, \quad (5.161)$$

e o somatório que serve de argumento ao logaritmo é igual ao lado direito da expressão 5.156. Resulta, então,

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right]. \quad (5.162)$$

Efectuando a derivada em ordem a β , obtém-se

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \langle n \rangle \hbar\omega. \quad (5.163)$$

Pode-se, portanto, concluir que a energia interna do sólido é, usando a equação 5.151, dada por:

$$U = 3N \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right). \quad (5.164)$$

³⁶Comparar com a relação 5.147.

A capacidade calorífica obtida, derivando a expressão 5.164 em ordem à temperatura T , toma a forma:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = \frac{3N}{k_B T^2} (\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (5.165)$$

Introduzindo a *temperatura de Einstein*, θ_E ,³⁷ definida como $\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$, e assumindo que o número de átomos N é igual ao número de Avogrado N_A , a expressão da capacidade calorífica toma, então, a forma:

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}. \quad (5.166)$$

É evidente que o comportamento desta função a altas temperaturas coincide com o resultado clássico: $(C_V)_{\rightarrow\infty} \rightarrow 3R$. O limite para baixas temperaturas está também de acordo com a experiência: $(C_V)_{\rightarrow 0} \rightarrow 0$. Estes resultados podem ser verificados analiticamente. Quando $T \rightarrow \infty$, $\theta_E/T \rightarrow 0$, o argumento das exponenciais é, então, pequeno e estas podem, por isso, ser substituídas pelos seus desenvolvimentos em série de Taylor, mantendo apenas os dois termos mais significativos:

$$e^{\theta_E/T} \simeq 1 + \frac{\theta_E}{T}.$$

Obtendo-se, então, no limite quando $T \rightarrow \infty$, o resultado da lei de Dulong e Petit:

$$C_V \simeq 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \left[\left(\frac{T}{\theta_E} \right)^2 + \frac{T}{\theta_E} \right] \simeq 3R + 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \simeq 3R.$$

No limite oposto, em que $T \rightarrow 0$, o argumento das exponenciais, θ_E/T , é muito grande, sendo o também o valor das exponenciais. Pode-se, então, desprezar a unidade no denominador da relação 5.166, resultando:

$$C_V \simeq 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}. \quad (5.167)$$

À medida que T se aproxima de zero, θ_E/T cresce, e a exponencial tende para zero. A diminuição do valor da exponencial “vence” o crescimento do termo $(\theta_E/T)^2$ e o limite do produto é zero.

Estes resultados estão em «melhor» acordo com os valores experimentais que o modelo clássico, apoiando assim as ideias quânticas de Einstein e da atomicidade da matéria. No entanto, o comportamento da capacidade calorífica para baixas temperaturas, expresso pela equação 5.167, não verifica a proporcionalidade, observada experimentalmente, com o cubo da temperatura: $C_V \propto T^3$. A origem desta discrepância reside na suposição que os $3N$ osciladores têm todos a mesma frequência ω , ou seja, os osciladores são considerados independentes. Se se incluir a possibilidade de correlação nos movimentos dos osciladores, isto é, admitindo *modos colectivos* de movimento, esta discrepância é resolvida. Este é o ponto de partida para o modelo de Debye, que se introduz a seguir.

Apesar das suas limitações, o modelo de Einstein é muitas vezes usado para descrever a capacidade calorífica devida aos fonões do ramo óptico da relação de dispersão, uma vez que se pode considerar, numa primeira aproximação, que os modos neste ramo têm todos a mesma frequência (ver, por exemplo, exercício 91 e 92 dos problemas propostos).

³⁷Para a maioria dos sólidos $90 \text{ K} < \theta_E < 300 \text{ K}$: por exemplo, para o chumbo $\theta_E \sim 95 \text{ K}$. Uma excepção é o caso do diamante para o qual $\theta_E \sim 1850 \text{ K}$.

5.6.5 Modelo de Debye para a capacidade calorífica da rede

No modelo de Einstein supõe-se que cada átomo oscila independentemente dos restantes. Cada um destes átomos encontra-se em equilíbrio térmico à temperatura $T = (k_B\beta)^{-1}$ com a sua vizinhança e, portanto, é natural supor que todos tenham o mesmo tipo de movimento, e logo a mesma frequência. Contudo, os movimentos dos átomos num cristal não são necessariamente independentes. De facto, o movimento de um átomo afecta o dos seus vizinhos, que, por sua vez, perturba o de outros átomos, até que por fim todos os átomos são influenciados. O modelo de Einstein é assim uma aproximação, aceitável ou não, conforme o problema em análise e o rigor pretendido.

Considere-se agora uma análise dos “movimentos colectivos” do cristal com maior generalidade. Um exemplo de movimentos colectivos é o dos deslocamentos relacionados com a propagação do som nos cristais, referido na secção 5.2. Os formalismos aí apresentados podem ser aplicados aqui, usando, mais uma vez, os desenvolvimentos em série de Fourier dos desvios sofridos por cada átomo, assumindo os movimentos atómicos como sobreposição de ondas monocromáticas, de frequência ω e vector de onda \vec{k} , que satisfazem a relação de dispersão das ondas acústicas em meios contínuos isotrópicos, i.e., $\omega = v|\vec{k}|$.

Com estes pressupostos, a energia interna de um cristal não é dada por $U = 3N\bar{\varepsilon}(\omega)$, como no modelo de Einstein, uma vez que poderão co-existir vários modos e, portanto, várias frequências. Assim, no cálculo da energia interna de um cristal é necessário considerar a energia de cada um dos modos de vibração presentes no desenvolvimento em série de Fourier dos deslocamentos atómicos. Tendo em conta que cada modo de vibração, com uma dada frequência, tem a mesma energia média que um oscilador harmónico quântico unidimensional que oscile com a mesma frequência (equação 5.163), a energia interna de um sólido pode, então, ser calculada usando a expressão:

$$U = \sum_{\omega_i} n_i \bar{\varepsilon}(\omega_i), \quad (5.168)$$

onde n_i representa o número de ondas planas monocromáticas de frequência ω_i presentes no desenvolvimento em série de Fourier dos deslocamentos atómicos, e $\bar{\varepsilon}(\omega_i)$ é a energia associada à onda, dada pela equação 5.163. Contudo, as frequências permitidas formam, agora, um conjunto discreto e daí o somatório na expressão 5.168, de acordo com a análise anterior. Porém, em cristais típicos as frequências permitidas estão tão próximas umas das outras que se pode, para efeitos de cálculos, substituir o somatório na equação 5.168 por um integral. O número de frequências ω pode ser calculado recorrendo à função densidade de modos de vibração, $D(\omega)$. A energia U de um cristal à temperatura T é, então, dada por:

$$U = \int_0^{\omega_D} D(\omega) \bar{\varepsilon}(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} D(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega, \quad (5.169)$$

onde ω_D é a *frequência de Debye*, um parâmetro a determinar mais adiante. O limite superior de integração ω_D deve ser finito, pois substituindo $D(\omega)$ e $\bar{\varepsilon}(\omega)$ pelas expressões 5.134 e 5.163, respectivamente, obtém-se em 5.169 um integral que, com $\omega_D \rightarrow \infty$, é divergente.

Para determinar ω_D , o limite superior do integral na relação 5.169, considera-se que um cristal com N átomos corresponde a um sistema com $3N$ graus de liberdade, que são as $3N$ componentes das posições de todos os átomos que o formam. Tendo em conta que o número de modos de vibração usados numa

descrição dos deslocamentos atômicos, o mais detalhada possível, deve ser igual a $3N$, as quantidades n_i satisfazem a relação

$$\sum_{\omega_i} n_i = 3N, \quad (5.170)$$

onde n_i tem o significado que lhe foi atribuído na expressão 5.168.

A frequência de Debye, ω_D , que aparece na relação 5.169 é determinada de forma a assegurar que o número de graus de liberdade macroscópicos, número de ondas planas permitidas ou modos permitidos, é igual ao número de graus de liberdade microscópicos, o triplo do número de átomos. Substituindo o somatório da relação 5.170 por um integral, como na passagem da expressão 5.168 para a equação 5.169, obtém-se

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N. \quad (5.171)$$

Substituindo na relação 5.171 a expressão da densidade de modos de vibração deduzida na Secção 5.5, equação 5.134, a frequência de Debye é dada por:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 \frac{N}{V}. \quad (5.172)$$

Retomando o cálculo da energia interna do cristal, a substituição da densidade de estados $D(\omega)$, equação 5.134, e da energia média em função de ω , equação 5.164, na expressão 5.169, assumindo que a velocidade dos fonões é independente da polarização, resulta em:

$$U = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \omega^2 d\omega = 3 \frac{V}{2\pi^2 v^3} \left[\int_0^{\omega_D} \frac{1}{2} \hbar\omega^3 d\omega + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \right]. \quad (5.173)$$

O primeiro integral da equação 5.173, $\hbar\omega^3/2$, não depende da temperatura, e, por isso, não contribui para a capacidade calorífica. O termo da energia interna dependente da temperatura $U_{f(T)}$ é dado por:

$$U_{f(T)} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega. \quad (5.174)$$

A capacidade calorífica é a derivada de $U_{f(T)}$ em ordem à temperatura T . Derivando a expressão 5.174 em ordem a T obtém-se:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \\ &= - \frac{3V}{2\pi^2 v^3 k_B} \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} d\omega. \end{aligned} \quad (5.175)$$

Definindo o parâmetro $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$, designado *temperatura de Debye*,³⁸ resulta, usando a equação 5.172, a igualdade

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} = 9N \hbar^3 k_B^{-3} \theta_D^{-3}. \quad (5.176)$$

A expressão para C_V toma, então, a forma

$$C_V = 9N \frac{\hbar^3}{k_B^3} \frac{1}{\theta_D^3} \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} d\omega. \quad (5.177)$$

³⁸Valores de θ_D de algumas substâncias: diamante 2230 K, grafite 420 K, alumínio 428 K, césio 38 K, germânio 370 K, ouro 165 K, prata 225 K.

Fazendo a substituição $\omega = x/(\beta\hbar)$ e $x_D = \hbar\omega_D\beta = \theta_D/T$, obtém-se:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (5.178)$$

Usando a relação entre as constantes de Boltzmann k_B , dos gases perfeitos R e o número de Avogrado N_A , a relação 5.178 toma a forma:

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (5.179)$$

A expressão 5.179 descreve bem aos resultados experimentais. Em particular, o seu comportamento assintótico, nos limites $T \rightarrow \infty$ e $T \rightarrow 0$, concorda com a experiência. Com efeito, no limite $T \rightarrow \infty$, o limite superior do integral da equação 5.179, $x_D = \theta_D/T$, tende para zero. Da mesma forma, o argumento das exponenciais da relação 5.179, $x [= \hbar\omega(k_B T)^{-1}]$, tende para zero, i.e., $x \ll 1$, e pode-se, por isso, usar o desenvolvimento $e^x \simeq 1 + x$. Nesta aproximação, obtém-se a expressão:

$$C_V \simeq 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2(x+1)dx \simeq 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx, \quad (5.180)$$

válida no limite $\theta_D/T \rightarrow 0$. Resolvendo o integral, resulta:

$$C_V \simeq 3R, \quad (5.181)$$

como esperado.

No caso oposto, em que $T \rightarrow 0$, tendo em conta que o termo da energia interna dependente da temperatura $U_{f(T)}$, equação 5.174, é dado por

$$U_{f(T)} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (5.182)$$

e que o limite superior do integral na relação 5.182 tende para infinito,³⁹ pode, então, escrever-se:

$$U_{f(T)} = \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3V(k_B T)^4 \pi^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3 15}, \quad (5.183)$$

e, portanto, a capacidade calorífica para $T \ll \theta_D$ é dada por:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \simeq 12 \frac{\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \quad (5.184)$$

Isto é, para baixas temperaturas a capacidade calorífica é proporcional a T^3 , o que está em acordo com o observado experimentalmente.

A Figura 5.17 apresenta as curvas da capacidade calorífica em função da «temperatura normalizada», T/θ_E (para o modelo de Einstein) e T/θ_D (para o modelo de Debye).

Comentário

A teoria de Debye prevê que o termo preponderante para a capacidade calorífica dos sólidos dielétricos para temperaturas suficientemente baixas é proporcional a T^3 . Como referido, este resultado é observado

³⁹ $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ e $\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$.

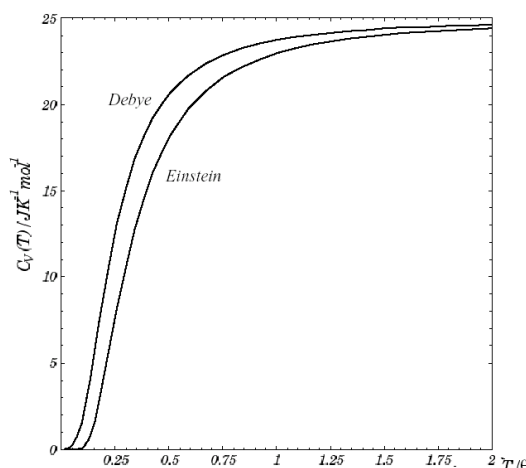


Figura 5.17: Gráfico da capacidade calorífica dos sólidos em função de $T/\theta_{E,D}$, segundo os tratamentos de Einstein e de Debye.

experimentalmente para a maioria dos dielétricos, com surpreendente exceção dos vidros e de alguns sólidos amorfos (GeO_2 , Se, Pirex, etc.), para os quais o termo dominante varia linearmente com T .

Apesar de mais convincente, o modelo de Debye é, contudo, uma aproximação. Com efeito, a relação de dispersão usada na expressão 5.169 não é válida para cristais reais, pelo menos para pequenos comprimentos de onda. Porém, um tratamento mais rigoroso do modelo de Debye ultrapassa o nível destas notas.

5.7 Fluxo de energia térmica num sólido

A condução de energia térmica é um exemplo de um processo geral em que uma dada quantidade de uma grandeza (massa, energia, carga, etc.), se conserva num sistema, embora seja transferida de uma região do sistema para outra, de forma a que o sistema recupere o equilíbrio.

É conhecido da termodinâmica que se temperatura em duas regiões de um sólido for respectivamente, T_1 e T_2 , com $T_1 < T_2$, há transferência de energia térmica de uma região para a outra. Nos isoladores, os fonões são os responsáveis pela transferência de energia. Nos metais, para além dos fonões, há também a contribuição dos electrões livres (a discutir no capítulo seguinte).

A experiência mostra que o *fluxo de energia térmica*, i.e., energia transferida por unidade de tempo e de área, J_Q , de uma região de uma amostra filiforme e de secção constante de um sólido é proporcional ao gradiente da temperatura na amostra, i.e.:

$$J_Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (5.185)$$

onde χ representa a *condutividade térmica* do sólido. A expressão 5.185 é característica de *processos aleatórios*.

5.7.1 Condutividade térmica

Do ponto de vista térmico pode afirmar-se que um sólido, a uma dada temperatura, se comporta como um *gás de fonões*, i.e., em qualquer parte do sólido há fonões que se movem aleatoriamente em todas as

direcções, como as moléculas de um gás. O processo de condução pode ser entendido da seguinte forma: na região de temperatura superior, os átomos vibram mais, o que corresponde a dizer que nesta região há maior número de fonões. A diferença de temperaturas provoca a “transferência” de fonões para a região de menor energia, até ser atingido o equilíbrio térmico.

A natureza aleatória do processo de condutividade térmica faz com que surja na expressão do fluxo de energia térmica o gradiente de temperatura e o livre percurso médio do agente responsável pela transferência, neste caso fonões. De facto, da teoria cinética dos gases, deduz-se que a condutividade térmica é dada por:

$$\chi = \frac{1}{3} C_V v l, \quad (5.186)$$

onde C_V corresponde à componente da capacidade calorífica do sólido devida aos fonões, v à velocidade média dos fonões e l ao livre percurso médio dos fonões. Note-se que v e l são os valores médios em relação a todos os modos de vibração possíveis do sólido. Esta expressão foi inicialmente usada por Debye para descrever a condutividade térmica em dieléctricos sólidos.

Os cristais dieléctricos podem apresentar condutividades térmicas tão elevadas quanto a dos metais. A safira sintética (Al_2O_3) possui um dos valores mais elevados para a condutividade, $\sim 200 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 30 K (a condutividade máxima do cobre é $100 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$). O gálio metálico possui uma condutividade de $845 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1,8 K.⁴⁰ A título de exemplo, indicam-se a seguir os valores da condutividade térmica e do livre percurso médio de alguns materiais a 20 K: SiO_2 (quartz) $760 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $7,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$; NaCl $45 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $2,3 \times 10^{-4} \text{ cm}$; Si $4200 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $4,1 \times 10^{-2} \text{ cm}$; Ge $1300 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $4,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$. Para $T = 273 \text{ K}$: SiO_2 (quartz) $14 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $9,7 \text{ nm}$; NaCl $6,4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $6,7 \text{ nm}$; Si $150 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e 43 nm ; Ge $70 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e 33 nm .

Em geral, a condutividade térmica χ depende da temperatura, fundamentalmente através das grandezas l e C_V . A velocidade v é, praticamente, independente da temperatura. O livre percurso médio corresponde à distância que o fonão percorre entre duas colisões consecutivas e o seu valor depende do tipo de colisões que podem ocorrer no sólido: i) colisão fonão-fonão; ii) colisão fonão-imperfeição do cristal (impurezas, deslocações, etc.); iii) colisão fonão-superfície do sólido (imperfeição superficial).

Colisão fonão-fonão e Processos *umklapp*

As interacções fonão-fonão são anarmónicas. Se se admitir a hipótese harmónica, os fonões são independentes, não interagindo entre si. Porém, a temperaturas elevadas a amplitude dos deslocamentos dos átomos em torno da posição de equilíbrio é suficientemente grande para que a lei de Hooke deixa de ser válida. Neste caso, é necessário considerar uma contribuição anarmónica para a energia potencial do sólido. Os fonões interagem entre si e a interacção é referenciada dizendo que sofrem espalhamento/dispersão (“scattering”). Em consequência de processos deste tipo, o livre percurso médio varia com T^{-1} ($l \propto T^{-1}$), i.e., quanto mais elevada for a temperatura T , maior é o número de fonões que participam em colisões e, portanto, menor é l .

Em geral, os processos de espalhamento envolvendo três fonões da forma $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3$, nos casos em

⁴⁰A contribuição electrónica para a condutividade térmica dos metais será analisada no próximo capítulo.

que o momento linear total dos três fonões se conserva, não contribuem para estabelecer o equilíbrio térmico. Contudo, os processos que envolvem três fonões da forma $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$, onde \vec{G} é um vector da rede recíproca, contribuem para a resistividade térmica do cristal. Isto é, a conservação de momento linear num cristal não implica que a variação do vector de onda tem de ser igual a zero, podendo ser igual a um vector da rede recíproca.⁴¹ Os processos de colisão para os quais $\vec{G} \neq \vec{0}$ denominam-se *processos umklapp*, expressão alemã que corresponde a “atirando sobre”. Estes processos são também designados *processos tipo U*. Os processos de colisão com $\vec{G} = \vec{0}$ são denominados *processos normais* ou *processos tipo N*. Tanto o processo umklapp como o processo normal conservam a energia.

Para temperaturas elevadas, i.e., $T > \theta_D$, todos os fonões são excitados porque $k_B T > \hbar\omega_{max} = \hbar\omega_D$. Neste caso, uma fracção substancial de todas as colisões de fonões será do tipo U, com a esperada variação de momento linear na colisão. Sejam dois fonões \vec{q}_1 e \vec{q}_2 . A energia dos fonões necessária para que ocorra o processo umklapp é da ordem de $\frac{1}{2}k_B\theta_D$, porque cada um dos fonões \vec{q}_1 e \vec{q}_2 deve ter vector de onda da ordem de $\frac{1}{2}\vec{G}$, a fim de que a colisão $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$ seja possível. Se os valores dos vectores de onda forem ambos pequenos, e, portanto, pouco energéticos, não existe nenhum modo de obter, em resultado da colisão, um terceiro fonão com vector de onda pertencente à primeira zona de Brillouin. Para baixas temperaturas, o número de fonões com energia $\frac{1}{2}k_B\theta_D$ é proporcional a $e^{-\theta_D\hbar\omega_D/2T}$ (factor de Boltzmann). Portanto, o parâmetro l na relação 5.186 corresponde apenas ao livre percurso médio para colisões umklapp entre fonões, e não às colisões normais entre fonões.

Imperfeições

Os defeitos da rede cristalina destroem parcialmente a sua periodicidade. Só numa rede perfeita é possível a propagação de ondas sem serem afectadas pela presença da rede, i.e., só numa rede perfeita podem existir fonões independentes. Numa rede real, os fonões interactuam com os defeitos da rede, sofrendo o efeito de processos de dispersão. Para temperaturas inferiores a 10 K, apenas são gerados fonões de baixa energia (elevado comprimento de onda), e é pouco provável que eles sejam dispersados pelos defeitos usuais em cristais. Assim, a baixa temperatura nem a interacção fonão-fonão nem a interacção fonão-imperfeição são responsáveis pela redução do livre percurso médio dos fonões ou pela sua dependência com a temperatura. O único processo relevante é a dispersão dos fonões pela superfície do cristal, cujas dimensões são, em geral, da ordem de grandeza do comprimento de onda associado aos fonões de baixa energia. Neste caso, o livre percurso médio é da ordem de grandeza das dimensões do cristal e, portanto, independente da temperatura.

Em resumo, pode concluir-se que a *baixas temperaturas* a variação de χ com a temperatura é *determinada fundamentalmente pelo C_V* , logo $\chi \propto T^3$. A temperaturas elevadas l varia com T^{-1} e, portanto, $\chi \propto T^{-1}$.

⁴¹Relembrar que o único fonão \vec{q} com significado físico encontra-se na primeira zona de Brillouin, de modo que qualquer \vec{q} mais longo produzido numa colisão deve ser reflectido para a primeira zona por meio da soma de um vector \vec{G} .

5.7.2 Caso de estudo: circuitos integrados

Os circuitos integrados de muito alta integração são o coração de muitos equipamentos modernos, incluindo computadores, sistemas Hi-Fi, sistemas de injeção dos carros, etc.. O seu uso generalizado põe novos e interessantes problemas em relação à transferência de energia térmica (calor). Parte da energia eléctrica fornecida aos dispositivos é dissipada em calor, por efeito de Joule. Se os chips ou circuitos aquecerem demasiado, o seu funcionamento torna-se instável ou podem mesmo ser destruídos. A temperatura do chip estabiliza quando as perdas por condução igualam a produção de calor. Manter a temperatura dos chips dentro dos limites toleráveis é, portanto, de vital importância.

Nos circuitos de microelectrónica, milhares ou mesmo milhões de componentes electrónicos, tais como transístores e díodos, são integrados em chips de silício com apenas alguns milímetros de lado. A potência dissipada nos modernos circuitos VLSI (“very large scale integration”) pode atingir 40 W cm^{-2} , que é um valor relativamente elevado.⁴² Ter em conta, por exemplo, que as placas de cerâmica do “space shuttle” quando reentra na atmosfera terrestre dissipam aproximadamente 100 W cm^{-2} .

Para um circuito integrado encapsulado em plástico a temperatura máxima de operação é cerca de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. No caso de encapsulamento cerâmico pode atingir os $120 \text{ }^\circ\text{C}$. A taxa a que a energia deve ser extraída do chip, Q_{ext} , é aproximadamente, proporcional à diferença de temperaturas do chip e do meio ambiente, $T_{chip} - T_{viz}$: $Q_{ext} = (T_{chip} - T_{amb})/R_{Ter}$. Em geral, o parâmetro R_{Ter} , *resistência térmica*, depende da forma e do tamanho do circuito integrado. No regime estacionário, o calor extraído Q_{ext} iguala a potência dissipada P_{dis} no circuito, e, portanto, a temperatura do circuito T_{cir} é dada por:

$$T_{cir} = T_{amb} + R_{Ter}P_{dis}. \quad (5.187)$$

Os valores de R_{Ter} para a maioria dos encapsulamentos de circuitos integrados, em contacto com o ar em repouso, varia de 30 K/W a 70 K/W . Se, por exemplo, um circuito integrado num invólucro de plástico de 40 bornes , com $R_{Ter}=62 \text{ K/W}$, dissipar um watt de potência eléctrica a sua temperatura irá subir cerca de $62 \text{ }^\circ\text{C}$ acima da temperatura ambiente (ver, por exemplo, o intervalo de temperaturas de operação indicado pelo fabricante do seu telemóvel ou outro equipamento electrónico).

Uma forma de melhorar a eficiência de extracção de *calor* de um circuito é renovar constantemente o ar em contacto com o invólucro do circuito. Fazendo circular o ar a uma taxa de $20 \text{ m}^3/\text{min}$, o valor de R_{Ter} , para o invólucro e o circuito, pode ser reduzido para cerca de 10 K/W . Trata-se de uma redução bastante significativa, embora muitas vezes insuficiente para os dispositivos de maior exigência. Outras técnicas de arrefecimento têm sido estudadas e muito trabalho de investigação e engenharia decorre para minimizar o aquecimento dos circuitos electrónicos.

Para além da questão do sobreaquecimento dos circuitos, há também que contar com os problemas que surgem associadas ao *stress* térmico devido aos diferentes coeficientes de expansão dos vários materiais em contacto, neste caso o chip de silício, GaAs, InP, e o plástico ou a cerâmica do invólucro.

⁴²Por exemplo, uma lâmpada de 60 W com uma área de 120 cm^2 , em regime estacionário, dissipa por unidade de área tipicamente 0.5 W cm^{-2} .

5.8 Expansão térmica dos sólidos

No estudo das vibrações da rede cristalina realizado até aqui considerou a expansão em série da energia potencial contendo apenas os termos quadráticos em relação aos desvios interatômicos relativamente às posições de equilíbrio. Esta análise é, geralmente, designada por análise harmónica.⁴³ Contudo, mesmo sendo bastante produtiva, a análise harmónica não permite explicar, por exemplo:

- a dilatação térmica dos materiais;
- o equilíbrio térmico, após uma perturbação localizada;⁴⁴
- a diferença entre as constantes adiabática e isotérmica;
- a dependência da pressão e da temperatura do valor das *constantes elásticas*.

Abordam-se agora, apenas, a dilatação térmica dos materiais e a transferência de energia entre os modos normais. Os outros aspectos serão analisados mais tarde.

É conhecido que a maioria dos materiais expande-se quando a sua temperatura aumenta. É comum a existência de um hiato entre as diversas placas dos tabuleiros das pontes ou nos carris das linhas de caminho de ferro, etc., de forma a permitir a sua expansão. Sabe-se, ainda, que uma garrafa de água completamente cheia e bem fechada parte quando é aquecida. Contudo, muitas vezes é possível libertar uma peça de metal entalada após entornar água quente sobre ela.

5.8.1 Expansão térmica da rede cristalina

Até agora, os sólidos foram modelados como sendo formados por um agrupamento de osciladores harmónicos independentes. Pode parecer, à primeira vista, que se se aumentar a temperatura T de um sólido, o valor da amplitude das oscilações dos seus átomos irá crescer, aumentando, conseqüentemente, as distâncias interatômicas e os parâmetros da rede cristalina, o que originaria a expansão térmica da rede. Contudo, pode mostrar-se que, sendo a interacção entre átomos do tipo harmónico, $F = Cu$, a posição média de cada átomo não depende da temperatura, qualquer que seja a amplitude das oscilações.

Experimentalmente, verifica-se que a maioria dos cristais funde quando a amplitude das oscilações é da ordem de 10% do parâmetro da rede cristalina, o que pode ser considerado como o valor máximo da amplitude de oscilação. Por outro lado, a rede cristalina apenas sofre uma expansão da ordem de 1% quando a sua temperatura se eleva de 0 K até ao ponto de fusão. Isto é, a expansão térmica representa apenas 10% da amplitude máxima das vibrações, não sendo, portanto, razoável supor que é o aumento da amplitude de vibração que está na origem da expansão térmica.

Para explicar o fenómeno da expansão térmica é necessário admitir a existência de termos anarmónicos na energia potencial de interacção interatômica U , o que equivale, em rigor, a abandonar a hipótese da aproximação harmónica. Isto é, agora considera-se o sólido como sendo formado por um conjunto de osciladores não totalmente harmónicos. Portanto, a dilatação térmica pode ser compreendida considerando-se osciladores clássicos separados por uma distância média, em que os termos anarmónicos da energia potencial são tidos em conta.

⁴³Rever a secção 5.3.2.

⁴⁴Que como se verá mais tarde, só é possível se ocorrer transferência de energia entre os vários modos normais do cristal.

Toma-se, agora, a energia potencial dos átomos na configuração correspondente a um desvio u das suas posições de equilíbrio, como sendo dada por:

$$U(u) = U(0) + Cu^2 - Gu^3 - Fu^4 \quad (5.188)$$

onde C , G e f são coeficientes positivos.⁴⁵ O termo em u^3 representa a assimetria da repulsão mútua entre os átomos. Este termo contribui para aumentar o declive do ramo esquerdo da parábola e diminuir o do lado direito, o que representa uma acentuação do efeito repulsivo dos núcleos vizinhos. O termo u^4 torna mais “plana” a parte inferior da parábola, reduzindo assim a energia necessária para provocar um dado deslocamento, i.e., o enfraquecimento energético das oscilações de maior amplitude.

A relação 5.188 é uma aproximação mais razoável para o potencial de interacção no cristal do que a expressão 5.51. Ter em atenção que, em geral, o mínimo de energia potencial de interacção para o parâmetro da rede não corresponde a uma mínimo absoluto, embora seja uma aproximação bastante satisfatória para pequenas amplitudes de oscilação.⁴⁶

É possível calcular o desvio médio $\langle u \rangle$ relativamente à posição de equilíbrio usando a distribuição de Boltzmann, $e^{-\beta U(u)}$ com $\beta = (k_B T)^{-1}$, que representa o peso estatístico para os valores possíveis de u de acordo com as suas probabilidades termodinâmicas:

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(u)} u du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(u)} du}. \quad (5.189)$$

Quando os deslocamentos são tais que os termos anarmónicos da energia são pequenos, em comparação com a energia térmica $k_B T$, pode efectuar-se a seguinte aproximação no numerador:

$$e^{-\beta U(u)} = e^{-\beta C u^2} [1 + \beta G u^3 + \beta F u^4], \quad (5.190)$$

enquanto que para o denominador é legítimo desprezar o termo $[1 + \beta G u^3 + \beta F u^4]$, em face de $e^{-\beta C u^2}$.

Assim, quando os deslocamentos são tais que os termos anarmónicos da energia são pequenos, em comparação com a energia térmica $k_B T$, obtém-se o resultado clássico:

$$\langle u \rangle \simeq \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta C u^2} [u + \beta G u^4 + \beta F u^5] du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta C u^2} du} = \frac{3G}{4C^2} k_B T. \quad (5.191)$$

Verifica-se, assim, que o desvio médio e a separação entre átomos e, portanto, a constante de rede do cristal aumenta com a temperatura. Como consequência as dimensões de um sólido variam com a temperatura.

O coeficiente de dilatação térmica linear ou expansão térmica linear, α , que é dado por

$$\alpha = \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial T} = \frac{3G}{4C^2} k_B, \quad (5.192)$$

é independente da temperatura, na aproximação usada.

Note-se que não foi considerada a quantização da energia dos osciladores, que foram considerados clássicos. Contudo, a altas temperaturas (>273 K) obter-se-ia o mesmo resultado para o desvio médio. Porém, a baixa temperatura ($\ll 273$ K), verificar-se-ia que, embora $\langle u \rangle$ continue a depender da temperatura, não varia linearmente, e α tende para zero com a temperatura.

⁴⁵Ver Figura 5.5. Exercício: esboce a função $U(u)$.

⁴⁶Rever o conceito de *alteração de fase* de uma substância.

5.8.2 Expansão linear

Seja uma barra de comprimento L_0 à temperatura T_0 . Um aumento de temperatura ΔT dá origem a uma variação de comprimento ΔL . Verifica-se, experimentalmente, que se a variação de temperatura ΔT não for muito elevada ($\lesssim 100$ K), ΔL é directamente proporcional a ΔT , regime de expansão linear. A variação de comprimento é também proporcional a L_0 . A expansão longitudinal do sólido pode-se escrever como:

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T. \quad (5.193)$$

Portanto, o comprimento do sólido após o aumento da temperatura é dado por:

$$L(T) = L_0 + \Delta L = L_0 + \alpha L_0 \Delta T = L_0(1 + \alpha \Delta T). \quad (5.194)$$

Como referido, para a maioria dos sólidos, à temperatura ambiente, pode-se considerar α constante. Contudo, há que ter em atenção que, em geral, α depende da temperatura. Segue-se o valor do coeficiente de expansão para alguns materiais. Alumínio: $2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; latão: $2,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; cobre: $1,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; vidro: $0,4\text{-}0,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; aço: $1,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; quartzo fundido: $0,04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Como se verifica, em geral, os valores típicos de α são muito pequenos. Assumindo uma variação de temperatura de 100 K, a variação fraccional do comprimento $\Delta L/L_0$ é somente da ordem de 1/1000 para os materiais acima.

5.8.3 Expansão volumétrica

Em consequência da expansão linear, ocorre também uma variação de volume quando há alteração da temperatura de um sólido. Em geral, um aumento de temperatura origina um incremento de volume quer nos sólidos quer nos líquidos.

Se se considerar uma variação de temperatura pequena ($\lesssim 100$ K) a alteração de volume é, no regime de expansão linear, dada por:

$$\Delta V = \gamma V_0 \Delta T. \quad (5.195)$$

O parâmetro γ denomina-se *coeficiente de expansão volumétrica*, e caracteriza a expansão volumétrica de um dado material. Em geral, γ varia com a temperatura.

Para os sólidos existe uma relação simples entre os coeficientes de expansão linear α e volumétrica γ . Pode-se mostrar que:

$$\gamma = 3\alpha. \quad (5.196)$$

Segue-se o valor da coeficiente de expansão volumétrica para alguns líquidos (o coeficiente γ para os sólidos pode ser obtido a partir do coeficiente de expansão linear). Etanol: $75 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; mercúrio: $18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; glicerina: $49 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Ter em atenção que o coeficiente de expansão volumétrica dos líquidos é muito superior ao dos sólidos.

Questão

Até à proibição do uso pela União Europeia, os termómetros comuns usavam mercúrio. Acha que estes termómetros funcionariam se o coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio e do vidro fosse o idêntico? Porque?

5.8.4 Curiosidade: a expansão térmica da água

A água é uma das substâncias mais abundantes e importantes na Terra, sendo o constituinte principal dos seres vivos. Vários especialistas em relações internacionais consideram que muita da tensão internacional neste século a ela estará associada.

À temperatura ambiente, a água é um líquido claro e transparente. Em camadas não muito espessas é incolor, mas em camadas espessas têm cor verde-azulada. Contudo, as propriedades da água são muito diferentes da grande maioria das substâncias com estrutura química idêntica, sendo estas diferenças responsáveis por muitas das características do mundo físico e biológico. Como referido na secção 4.6, algumas das propriedades da água são devidas às forças de hidrogénio ou ligações de hidrogénio.⁴⁷

Exemplos são os valores da temperatura de solidificação e de ebulição da água. Se a água se comportasse como outras substâncias idênticas (por exemplo, o H_2Te , o H_2Se e o H_2S), as temperaturas de fusão e de ebulição seriam da ordem de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e de $-80\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Isto é, os valores experimentais são, respectivamente, $100\text{ }^\circ\text{C}$ e $180\text{ }^\circ\text{C}$ superiores ao esperado. Este comportamento anormal é também observado no fluoreto de hidrogénio e no amoníaco, que apresentam desvios análogos, embora menores.

Outro exemplo é a variação da densidade da água líquida com a temperatura. Um fenómeno relacionado com este é o aumento de volume quando a água solidifica. Ao contrário da maioria das substâncias, que diminuem de volume quando a temperatura decresce e, portanto, a sua densidade aumenta, a densidade da água atinge o valor máximo a $4\text{ }^\circ\text{C}$, $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. À pressão normal, o volume de uma dada quantidade de água diminui se a temperatura aumentar no intervalo de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $4\text{ }^\circ\text{C}$. Neste intervalo o coeficiente de expansão volumétrica da água é negativo. Para temperaturas superiores a $4\text{ }^\circ\text{C}$, a água expande-se quando é aquecida. Contrariamente à maioria das substâncias, a água também se expande quando passa ao estado sólido, razão pela qual o gelo flutua. Este comportamento permite a sobrevivência dos seres vivos nos lagos, como se descreve, resumidamente, a seguir.

O comportamento anómalo da água tem importantes efeitos na vida vegetal e animal dentro de água. A água de um lago arrefece da superfície para o fundo. Acima dos $4\text{ }^\circ\text{C}$, a água mais fria da superfície desloca-se para o fundo porque é mais densa, sendo substituída, à superfície, pela água do fundo. Quando a temperatura à superfície desce abaixo de $4\text{ }^\circ\text{C}$, a água da superfície é menos densa do que a água *mais quente* do fundo, e, portanto, o fluxo de água da superfície para baixo termina. E, assim, a água da superfície permanece mais fria do que a do fundo. Quando ocorre a congelação à superfície, o gelo formado flutua porque é menos denso do que a água. Portanto, um lago congela da superfície para o fundo. De facto, a água do fundo permanece a $4\text{ }^\circ\text{C}$ até que o lago inteiro congele.

Se a água se comportasse como a maioria das substâncias, contraindo-se continuamente no arrefecimento e no congelamento, os lagos congelariam a partir do fundo. A circulação da água, devido à diferença de densidades, deslocaria continuamente a água quente do fundo para a superfície, aumentando a eficiência do processo de congelação e toda a água dos lagos passaria ao estado sólido muito mais rapidamente. Este facto destruiria toda a vida vegetal e animal que não suporta a congelação. Se a água não tivesse este comportamento é bem provável que a evolução dos seres vivos tivesse tomado um

⁴⁷Rever secção 4.6.

rumo significativamente diferente.

5.9 Nota Final

Neste capítulo analisa-se a dinâmica e propriedades da rede cristalina. O modelo simplista dos sólidos, que se baseia na hipótese da imobilidade atômica é abandonado. Na nova descrição considera-se que as posições definidas pela rede são as posições de equilíbrio dos átomos que lhes correspondem, sendo possíveis pequenos deslocamentos em torno destas posições, que são contrariados pelas forças interatômicas responsáveis pela coesão do sólido.

Começou-se por estudar o comportamento dos sólidos na aproximação contínua, seguindo-se a análise dos meios cristalinos usando modelos de cadeias lineares unidimensionais, monoatômicas e diatómicas. Os resultados obtidos são boas aproximações dos que se obteriam para sólidos tridimensionais.

Analisaram-se também algumas das propriedades térmicas da rede cristalina. A capacidade calorífica molar de uma substância, i.e., o calor necessário para elevar a temperatura de uma mole dessa substância em 1 °C, foi tratado segundo várias aproximações. Seguiu-se o estudo da condutividade térmica e a aplicação ao caso dos circuitos integrados. O capítulo é concluído com a análise da expansão térmica dos materiais.

Capítulo 6

Electrões livres e gás de Fermi nos sólidos

Numa teoria que fornece resultados como estes, deve existir uma grande parte de verdade.

H. A. Loretz

Quase todas as propriedades dos cristais dependem, directa ou indirectamente, das características das distribuições electrónicas dos átomos que formam os materiais. De todos os cristais, os metais têm uma importância crucial. Entre as muitas propriedades características dos metais, podem-se referir: o baixo ponto de fusão, as elevadas condutividades eléctrica e térmica, a elevada massa por unidade de volume, a resistência estrutural e a reflectividade óptica. Estas propriedades parecem indicar que os electrões de valência dos átomos que constituem os metais se deslocam distâncias no interior do cristal muito superiores às separações interatómicas típicas, sem serem afectados pela rede do cristal, i.e., os electrões de valência dos constituintes do metal tendem a comportar-se de forma semelhante às moléculas de um gás num volume fechado: *gás de electrões*.

Neste capítulo descrevem-se alguns dos modelos simples que explicam razoavelmente as propriedades dos electrões nos cristais metálicos. O modelo clássico interpreta as propriedades dos metais em termos do movimento de electrões livres. A teoria clássica teve vários sucessos notáveis, principalmente na dedução da lei de Ohm local e na obtenção da relação entre as condutividades eléctrica e térmica. No entanto, a teoria clássica falha, por exemplo, na explicação da capacidade calorífica e da susceptibilidade magnética dos electrões de condução. A teoria quântica reformula o modelo do gás de electrões, adoptando a estatística de Fermi-Dirac.

6.1 Modelo clássico do gás de electrões livres

Como referido aquando do estudo da ligação metálica, a coesão dos sólidos metálicos é assegurada pelo *gás de electrões quase livres* formado pelos electrões de valência deslocalizados dos constituintes do metal. Estes electrões deslocalizados são designados **electrões de condução**. De facto, pode entender-se boa parte das propriedades físicas de muitos metais, particularmente dos metais simples, em termos do modelo de um *gás de electrões livres* formado pelos electrões de condução. Diversas experiências parecem indicar que os electrões de condução nos metais se podem mover livremente entre regiões separadas de distâncias

milhares de vezes superiores aos diâmetros atômicos, sem que sejam desviados por colisões com outros electrões nem com os iões da rede. Em materiais de elevado grau de pureza, a baixas temperaturas, o livre percurso médio pode ser equivalente a mais de 10^8 distâncias interatómicas, i.e., superior a 1 cm. Porque é que alguma matéria condensada é tão transparente aos electrões de condução?

Os modelos de Drude (1900) e de Lorentz (1905) permitem explicar este facto. Os dois modelos são muito semelhantes e a grande diferença entre eles consiste num pormenor técnico do tratamento estatístico. Doravante estes dois modelos serão designados como modelo de Drude-Lorentz. O modelo de **Drude-Lorentz** ou modelo clássico do gás de electrões livres trata os electrões deslocalizados do cristal como um gás de electrões livres em equilíbrio termodinâmico com a sua vizinhança, os iões metálicos nos pontos da rede cristalina. O termo *livres* corresponde ao facto de se assumir que a energia potencial dos electrões de condução do cristal é constante. Relembrando que, em geral, a energia potencial de um sistema se define a menos de uma constante, pode-se arbitrar, portanto, que a energia potencial do gás de electrões livres no cristal é nula. Isto corresponde a dizer que a energia total de um gás de electrões no interior de um metal é apenas de origem cinética. Em resumo, neste modelo assume-se também que a energia potencial do gás de electrões no exterior do cristal é infinita, impedindo os electrões de abandonarem o cristal, onde a sua energia potencial é nula.

O modelo de Drude-Lorentz corresponde à descrição clássica de um gás de electrões livres. Neste modelo, o gás de electrões no interior do cristal assemelha-se ao modelo de um gás perfeito na Termodinâmica. Contudo, neste gás o número de partículas por unidade de volume, i.e., a densidade de partículas do gás de electrões num metal típico é, em geral, muito superior, tipicamente da ordem de 10^{22} electrões por cm^3 . Há ainda que ter em conta que os electrões do gás, para além de poderem colidir entre si, podem sofrer colisões com os iões que formam o cristal. Porém, o modelo assume que as interacções dos electrões com outros electrões livres e com os cernes dos átomos que formam a rede cristalina são tais e de tal forma distribuídas que, em média, se anulam, i.e., embora os electrões interajam uns com os outros e com os iões da rede é razoável afirmar que as diversas interacções estão mais ou menos distribuídas em todas as direcções e, portanto, se cancelam globalmente, sendo nula a sua resultante.

Usando a Física Estatística é possível calcular a energia total do gás de electrões, o que permite estimar algumas das propriedades dos metais como, por exemplo, o comportamento da capacidade calorífica com a temperatura, as condutividades térmica e eléctrica ou o módulo de compressibilidade. Como sempre em Física, a comparação das previsões dos modelos com os resultados experimentais serve para avaliar a validade das teorias. Esta aproximação, apesar de claramente grosseira permite, como se verá, compreender muitos resultados experimentais, pelo menos a nível qualitativo.

6.1.1 Condutividade eléctrica, lei de Ohm local e densidade de corrente

Na situação de equilíbrio térmico e na ausência de campo eléctrico aplicado, o modelo do gás de electrões livres prevê, pelo princípio de equipartição de energia, que a energia cinética média dos electrões é:

$$\langle \varepsilon_C \rangle = \frac{1}{2} m_e v_t^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (6.1)$$

onde v_t representa a média dos valores do módulo da velocidade dos electrões de origem térmica.

À temperatura $T \neq 0$ e na ausência de campo, a energia cinética média dos electrões corresponde apenas ao movimento caótico de agitação térmica, i.e., a média dos módulos das velocidades dos electrões que compõem a nuvem condutora do metal é dada por: $v_t = \sqrt{3k_B T/m_e}$, e para $T \simeq 300$ K, $v_t \sim 10^5$ m/s. Ter presente que o sentido de movimento de cada electrão é totalmente aleatório e, por isso, a média vectorial das velocidades dos electrões \vec{v}_t é nula. Contudo, a aplicação de uma diferença de potencial constante induz no material um campo eléctrico que origina uma corrente eléctrica no sentido do campo. Como a corrente eléctrica corresponde a cargas em movimento direccionado resulta, portanto, que na presença de um campo eléctrico constante o vector velocidade dos electrões apresenta uma componente não nula na direcção do campo aplicado. Verificar-se-á adiante, que a aplicação de campos eléctricos não muito elevados praticamente não altera a média dos módulos das velocidades dos electrões que compõem a nuvem condutora do metal, podendo continuar a tomar-se, numa primeira aproximação, a média dos módulos das velocidades na presença de campo igual a $v_t = \sqrt{3k_B T/m_e}$.

É conhecido da Física Básica que aplicando uma diferença de potencial entre os extremos A e B de uma amostra de um metal, $V_{AB} = V_A - V_B$, Figura 6.1, a amostra é percorrida por uma intensidade de corrente eléctrica I ,¹ directamente proporcional à diferença de potencial ou tensão aplicada V_{AB} . Este resultado corresponde à **lei de Ohm** e é, geralmente, enunciado da seguinte forma: a diferença de potencial entre as extremidades de um material condutor é proporcional à intensidade de corrente eléctrica que atravessa qualquer secção recta da substância:

$$V_{AB} = V_A - V_B = R_{AB} \cdot I, \tag{6.2}$$

onde o factor de proporcionalidade R_{AB} é constante a uma dada temperatura.

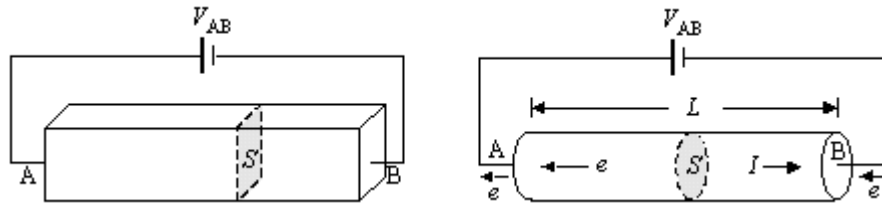


Figura 6.1: Amostras condutoras a cujas extremidades é aplicada uma diferença de potencial V_{AB} .

O parâmetro R_{AB} é uma característica da amostra, das suas propriedades intrínsecas e da geometria, e é uma medida da oposição do material à passagem de corrente eléctrica, sendo por isso designada **resistência eléctrica** da amostra. Para o caso de um fio metálico homogéneo de comprimento L e de secção recta S , Figura 6.1, R_{AB} é dada por:

$$R_{AB} = \rho \frac{L}{S}, \tag{6.3}$$

onde ρ representa a **resistividade eléctrica** do material de que o fio é feito (característica da substância).

A resistividade eléctrica corresponde ao inverso da **condutividade eléctrica** σ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \tag{6.4}$$

¹Relembrar que $I = \frac{dq}{dt}$.

A condutividade é uma propriedade intrínseca do material: uma substância como, por exemplo, o cobre apresenta elevada condutividade e, portanto, baixa resistividade, sendo um bom condutor de corrente eléctrica, mesmo que uma amostra desse material, por exemplo, um fio muito longo ou muito fino, apresente uma resistência eléctrica de valor muito elevado. A condutividade eléctrica do material depende da temperatura da substância, diminuindo com o aumento de temperatura. Na Tabela 6.1 apresenta a condutividade eléctrica, em Scm^{-1} de algumas substâncias a 100 K e a 293 K.

Substância	100 K	295 K	Substância	100 K	295 K
prata	$3,9 \times 10^6$	$6,2 \times 10^5$	cobre	$2,9 \times 10^6$	$5,9 \times 10^5$
ouro	$1,6 \times 10^6$	$4,6 \times 10^5$	alumínio	$2,1 \times 10^6$	$3,7 \times 10^5$
tungsténio	$9,8 \times 10^5$	$1,9 \times 10^5$	ferro	$8,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$

Tabela 6.1: Condutividade eléctrica, em Scm^{-1} , de várias substâncias.

Define-se **densidade de corrente eléctrica** J como a intensidade de corrente eléctrica por unidade de área de secção recta do material.² Da definição de J e usando as relações 6.1, 6.3 e 6.4, obtém-se:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{V_{AB}}{L} \right) = \sigma E, \quad (6.5)$$

onde E representa a magnitude do campo eléctrico em cada ponto do condutor em resultado da diferença de potencial V_{AB} aplicada. A expressão $J = \sigma E$ é a *forma local da lei de Ohm*, que no caso geral toma a forma $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, i.e., a densidade de corrente eléctrica \vec{J} é uma grandeza vectorial e a condutividade eléctrica σ é uma grandeza tensorial. Ter em atenção que o campo eléctrico, sendo conservativo, tem o sentido dos potenciais decrescentes.

Considere-se novamente o condutor filiforme de comprimento L e secção recta S , referido anteriormente, a cujos extremos se aplica a diferença de potencial V_{AB} , Figura 6.2. A quantidade de carga Δq que atravessa qualquer secção recta do condutor no intervalo de tempo Δt está contida no volume ΔV dado por $\Delta V = S\Delta L = S v_d \Delta t$, onde v_d representa a **velocidade média de arrastamento** dos electrões no material. Se n representar a concentração electrónica, i.e., o número de electrões por unidade de volume, obtém-se: $\Delta q = -en\Delta V$, donde se conclui que a densidade de corrente no sistema em análise pode ser escrito como:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{\Delta q}{S\Delta t} = -en v_d. \quad (6.6)$$

Da equivalência das expressões 6.5 e 6.6, resulta que:

$$v_d = -\frac{\sigma}{ne} E. \quad (6.7)$$

Da relação 6.7 conclui-se que no modelo em consideração a velocidade de arrastamento dos electrões é proporcional ao campo eléctrico aplicado e, portanto, à força eléctrica associada ao campo eléctrico externo que actua nos electrões. À primeira vista, pode-se pensar que existe uma contradição entre este resultado e a segunda lei de Newton da dinâmica (a resultante das forças que actua numa partícula é proporcional à aceleração da partícula).³ Esta contradição é contudo aparente.⁴

²Em geral, a densidade de corrente eléctrica é uma grandeza vectorial.

³Ter presente que o gás de electrões livres discutido até aqui é tratado segundo a Física Clássica.

⁴Situações semelhantes ocorrem com frequência na Natureza. É capaz de identificar algumas?

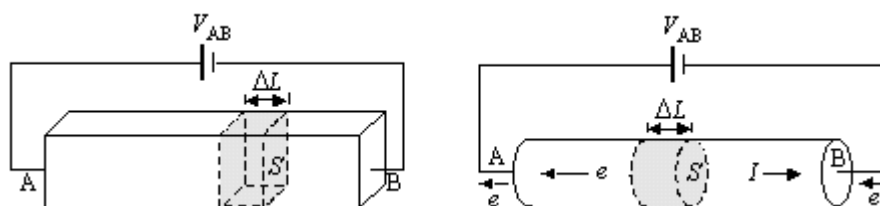


Figura 6.2: A quantidade de carga Δq que atravessa qualquer secção recta S do condutor no intervalo de tempo Δt está contida no volume $\Delta V = S\Delta L = Sv_d\Delta t$.

A aplicação de uma diferença de potencial constante entre os extremos de um condutor filiforme, resultando no estabelecimento de um campo eléctrico no interior do condutor, faz com que a velocidade média dos electrões apresenta agora uma componente orientada na direcção do campo. Esta componente designa-se por *velocidade de arrastamento dos electrões*. Assumindo um campo eléctrico de 1 V/m, resulta uma velocidade de arrastamento da ordem de $\sim 10^{-3}$ m/s para um metal típico. Notar que $v_t/v_d \approx 10^{-8}$, i.e., a aplicação de um campo eléctrico num condutor em equilíbrio térmico praticamente não altera o valor médio do módulo da velocidade média dos electrões livres.

6.1.2 Influência da rede no movimento dos electrões livres e lei de Joule

Como se referiu, o movimento dos electrões de origem térmica não se traduz, portanto, na produção de uma corrente eléctrica mensurável. Porém, a situação altera-se quando é estabelecido um campo eléctrico \vec{E} no interior do material, pois cada electrão passa a ser actuado por uma força eléctrica com a mesma direcção do campo, mas de sentido contrário, com módulo eE .⁵

A segunda lei de Newton da dinâmica estabelece que a resultante das forças que actuam numa partícula é igual à taxa temporal da variação do momento linear da partícula: $\sum \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$. Nos casos em que a massa da partícula não varia, a segunda lei da dinâmica toma a forma: $\sum \vec{F} = m\vec{a}$. Como referido anteriormente, a aplicação de uma diferença de potencial num cristal dá origem ao estabelecimento de um campo eléctrico no seu interior \vec{E} . Da electrodinâmica resulta que a força que actua nos electrões é dada por: $\vec{F} = m_e\vec{a} = -e\vec{E}$, onde m_e é a massa em repouso do electrão e e representa o módulo da carga do electrão. Numa análise unidimensional a expressão da força toma a forma: $F = m_e a = -eE$. Assumindo a diferença de potencial constante, resulta que: $a = -eE/m_e = \text{constante}$. A velocidade de arrastamento obtém-se integrando a aceleração em ordem ao tempo, resultando: $v_d = v_0 + at = v_0 - eEt/m_e$. Verifica-se, portanto, que a velocidade de arrastamento aumentaria linearmente com o tempo. Este resultado está em desacordo com a experiência. Os resultados experimentais mostram que a velocidade média de arrastamento é constante no tempo.

Os electrões da nuvem electrónica formada pelos electrões livres dos sólidos metálicos podem por vezes colidir com outros electrões e com os iões do metal, transferindo-lhes parte da energia cinética adquirida em resultado do trabalho realizado pelo campo eléctrico. Portanto, o movimento do electrão é uniformemente acelerado, com aceleração $a = -eE/m_e$, apenas entre duas colisões consecutivas. As colisões tendem a restaurar a distribuição aleatória das velocidades dos electrões. O modelo de Drude-Lorentz

⁵Ao nível atómico, as forças são sempre conservativas, i.e., podem ser obtidas a partir do gradiente de um potencial.

permite explicar este facto. Apesar do carácter acelerador do campo eléctrico aplicado, os electrões são retardados principalmente devido às colisões com os iões da rede. Este facto é idêntico ao efeito de resistência ao movimento de um corpo num fluido. A uma dimensão, o fenómeno é representado matematicamente, considerando uma força que se opõe ao movimento. Neste caso, a expressão da resultante das forças que actuam no electrão toma a forma:

$$\sum F = -eE - \frac{m_e}{\tau} v_d, \quad (6.8)$$

onde τ representa o intervalo de tempo médio entre duas colisões sucessivas. Pode, portanto, escrever-se que

$$m_e \frac{dv_d}{dt} = -eE - \frac{m_e}{\tau} v_d. \quad (6.9)$$

As soluções estacionárias, $v_d = \text{constante}$, são as que concordam com os resultados experimentais; admitindo $v_d = \text{constante}$ obtém-se,

$$v_d = -\frac{e\tau}{m_e} E. \quad (6.10)$$

Em equilíbrio, a situação é equivalente aos electrões da nuvem electrónica de condução apresentarem um movimento colectivo com uma velocidade média dada por 6.10, que corresponde ao deslocamento electrónico responsável pela corrente I . Comparando a relação 6.10 com a equação 6.7, resulta que:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (6.11)$$

Isto é, resulta do modelo de Drude-Lorentz que a condutividade eléctrica é directamente proporcional ao tempo de vida médio entre colisões τ e à concentração de electrões de condução n .

O *livre percurso médio dos electrões*, Λ , entre duas colisões, é dado por $\Lambda = v_t\tau$. Nos metais, o intervalo de tempo entre colisões (também designado por *tempo de relaxação* ou *tempo de vida médio*) é da ordem de dezenas de fentosegundos. Durante um intervalo de tempo tão pequeno, a variação no módulo da velocidade dos electrões devida à acção do campo eléctrico com valor típico da ordem de alguns volt por metro, é quase desprezável. Pode-se, portanto, concluir que o valor do módulo da velocidade dos electrões é, em média, o determinado pelo *princípio de equipartição de energia*, $v_t \sim 10^5$ m/s. Assumindo, o intervalo de tempo médio entre colisões da ordem de $\tau \sim 10^{-14}$ s, a temperatura de 300 K, os electrões percorrem uma distância da ordem de 10×10^{-9} m. Este resultado apoia a suposição de Drude de que os electrões sofrem colisões com os iões da rede.⁶

Tendo em conta que v_t diminui com a temperatura e assumindo que o livre percurso médio dos electrões Λ não depende fortemente da temperatura, o tempo de relaxação, $\tau = \Lambda/v_t$, aumenta com a diminuição da temperatura. Pode-se, ainda, escrever a condutividade eléctrica como:

$$\sigma = \frac{ne^2\Lambda}{\sqrt{3m_e k_B T}}. \quad (6.12)$$

Quais os termos da relação 6.12 que podem contribuir para a variação da condutividade com a temperatura?

⁶A distância interatómica num cristal típico é da ordem de 0,2 nm.

- Um aumento de temperatura provoca a expansão térmica do cristal, o que tende a fazer diminuir a concentração n de portadores de carga livres.⁷ No entanto, o aumento de volume é pequeno, sendo a sua contribuição para a variação da condutividade desprezável.

- Como referido na secção 5.8.1, um aumento de temperatura provoca o crescimento da amplitude de vibração dos iões em torno das posições de equilíbrio. O aumento de temperatura faz com que os electrões de condução se movam entre átomos que vibram com amplitude crescente e, portanto, a probabilidade de colisão é tanto mais elevada quanto maior for a temperatura. Este facto faz com que o tempo de vida médio entre colisões decresça com a temperatura, diminuindo, conseqüentemente, a condutividade eléctrica. O livre percurso médio do cobre, a 300 K e a 4 K, é tipicamente 3×10^{-6} cm e 0,3 cm, respectivamente. Relembrar que a distância interátomos num cristal é da ordem de 0,2 nm. É difícil compreender estes valores para o livre percurso médio usando este modelo.

Tendo em conta que a condutividade eléctrica é directamente proporcional à concentração de portadores de carga, poder-se-ia concluir que os metais de elementos divalentes e trivalentes são melhores condutores que os de elementos monovalentes. Contudo, os metais que apresentam condutividade mais elevada são monovalentes (prata, cobre, ouro, etc.).

Lei de Joule

Seja $n(t)$ o número de electrões por unidade de volume no instante t que ainda não colidiram. A probabilidade de um electrão não ter ainda colidido é dada por: $dn(t)/n(t) = -\alpha dt$. Assim, $n(t)$ é dado por $n(t) = n(0)e^{-\alpha t}$. Pode-se também definir o tempo de vida médio dos electrões entre colisões τ como $\tau = 1/\alpha$.

A energia cinética média de um electrão é dada por

$$\langle \varepsilon_C \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v_d^2 \cdot \frac{dn(t)}{n(0)} = \int_0^\infty \frac{1}{2} m \left(\frac{eE}{m_e} t \right)^2 e^{-\alpha t} dt = \frac{e^2 E^2}{m_e} \tau^2. \quad (6.13)$$

O fluxo de energia, energia dissipada média entre choques, é dado por:

$$\frac{dW}{dV dt} = \frac{n \langle \varepsilon_C \rangle}{\tau} = \sigma E^2. \quad (6.14)$$

A relação 6.14 corresponde à forma local da *lei de Joule*, que macroscopicamente toma a forma $P = V \cdot I = R_{AB} \cdot I^2$.

6.1.3 Efeito de impurezas

A resistividade eléctrica de muitos metais é dominada, à temperatura ambiente, pelas colisões dos electrões de condução com os fonões da rede. Porém, a baixa temperatura a importância das colisões dos electrões com fonões é bastante menor. A temperaturas substancialmente inferiores à temperatura ambiente, a resistividade é dominada por colisões com átomos de impurezas e com as imperfeições mecânicas da rede. Os defeitos na rede perturbam o movimento ordenado dos electrões, diminuindo σ e, portanto, aumentando ρ . Isto é, a concentração de impurezas ou de defeitos no cristal contribui para a diminuição

⁷A 295 K, as densidades electrónicas no ouro e no cobre são, respectivamente, $5,9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ e $8,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

do tempo de vida médio dos electrões entre choques. Ter em atenção que a concentração destas entidades não é, em geral, função da temperatura.

Dado que o efeito das colisões com os fonões (vibrações da rede) decresce drasticamente com a diminuição da temperatura, o efeito das impurezas é mais evidente a baixas temperaturas, situação em que é reduzida a influência das vibrações dos iões da rede no movimento dos electrões. As velocidades destas colisões são, em geral, independentes de modo que se o campo eléctrico se anula-se a distribuição de momento linear regressaria espontaneamente ao seu estado fundamental com o tempo de relaxação:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{fon}}} + \frac{1}{\tau_{\text{impu}}}. \quad (6.15)$$

A parcela devida às impurezas não depende da temperatura. Da mesma forma verifica-se, numa primeira aproximação, que:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_{\text{fon}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{impu}}}, \quad (6.16)$$

ou

$$\rho = \rho_{\text{fon}} + \rho_{\text{impu}}. \quad (6.17)$$

Em geral, a resistividade devida aos fonões ρ_{fon} é independente do número de defeitos quando a sua concentração é pequena. E, como referido, ρ_{impu} é praticamente independente da temperatura. Esta observação empírica é conhecida como **regra de Matthiessen**. A resistividade ρ_{fon} tende para zero à medida que a temperatura diminui e é a mesma para diferentes metais, embora ρ_{impu} possa variar de material para material. Quanto mais pura for a amostra menor é a resistividade ρ_{impu} . Contudo, convém referir que a regra de Matthiessen nem sempre é válida.

Verifica-se empiricamente que:

$$\rho_{\text{fon}} \propto \frac{T}{M\theta_R^2} f(T/\theta_R), \quad (6.18)$$

onde θ_R representa um parâmetro, a *temperatura resistiva* característica do material, cujo valor é próximo do da temperatura de Debye; $f(T/\theta_R)$ tende para 1 a altas temperaturas e é proporcional a $(T/\theta_R)^4$ para baixas temperaturas.

6.1.4 Capacidade calorífica dos metais

No quadro da descrição dos electrões de condução no interior do cristal como electrões livres, a energia de um sólido condutor pode ser aproximada por:

$$U_{\text{cristal}} = U_{\text{rede}} + U_{\text{el}}, \quad (6.19)$$

onde U_{rede} é a energia do cristal devida aos iões, que foi avaliada no capítulo anterior, e U_{el} corresponde à energia do gás de electrões de condução. No modelo clássico a expressão 6.19 tem uma forma simples porque se consideram os electrões como livres. A energia de interacção dos electrões com o cristal está incluída no termo U_{rede} , e o respectivo efeito observável é o de manter o gás de electrões confinado no interior do cristal. Isto é, pode-se considerar que a energia dos electrões de condução é puramente cinética uma vez que se consideram estes como partículas livres, embora confinadas ao volume do sólido.

De acordo com o teorema da equipartição da energia, a energia média de um conjunto de Z electrões de condução é pois: $3Zk_B T/2$. Considerando um sólido com N átomos, em que cada átomo fornece p electrões para a ligação metálica. Resulta, então, que $Z = Np$, e a energia média da nuvem electrónica formada pelos electrões de condução é dada por:

$$U_{el} = \frac{3}{2} p N k_B T. \quad (6.20)$$

A capacidade calorífica do metal a volume constante, C_V , é, portanto,

$$C_V = C_{V,rede} + C_{V,el} = C_{V,rede} + \frac{3}{2} p N k_B. \quad (6.21)$$

A elevadas temperaturas, $C_V = 3R$.⁸ Relembrando que $R = Nk_B$, a capacidade calorífica molar do metal a alta temperatura é:

$$C_V = 3 \left(1 + \frac{p}{2} \right) R. \quad (6.22)$$

Pode, portanto, concluir-se, de acordo com modelo clássico do gás de electrões livres, que a capacidade calorífica a alta temperatura para os metais monovalentes e bivalentes é, respectivamente, $\frac{9}{2}R$ e $6R$. Estes resultados estão em flagrante desacordo com as medidas experimentais. De facto, a capacidade calorífica dos metais a alta temperatura satisfaz a lei de Dulong e Petit, ou seja é igual a $3R$. Mais adiante verificar-se-á que esta deficiência do modelo pode ser resolvida tratando o gás de electrões livres como um sistema quântico.

6.1.5 Movimento dos electrões livres sob influência de um campo magnético

Como referido anteriormente um electrão de condução move-se no interior do cristal com a velocidade de origem térmica \vec{v}_t . Quando um metal é colocado numa região onde existe um campo magnético, cujo vector indução magnética é \vec{B} , o movimento dos electrões de condução é alterado devido à força de Lorentz: $\vec{F} = -e\vec{v}_t \times \vec{B}$.

Ressonância do ciclotrão

Sob influência de um campo magnético o electrão fica sujeito à acção da força de Lorentz: $\vec{F} = -e\vec{v}_t \times \vec{B}$. Dado que esta força é sempre perpendicular à velocidade \vec{v}_t , o electrão tende a executar um movimento circular no interior do cristal, Figura 6.3.

Assumindo que \vec{B} é perpendicular a \vec{v}_t , $F = -ev_t B = -m_e v_t^2 / R$, onde R é o raio da trajectória. A frequência angular ω do movimento circular do electrão, também designada “**frequência do ciclotrão**”, é dada por:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e}. \quad (6.23)$$

A frequência do movimento dos electrões pode ser experimentalmente medida fazendo incidir um sinal electromagnético de frequência variável. Realizando um varrimento em frequência do sinal electromagnético, verifica-se que o sinal é fortemente absorvido quando a frequência do campo electromagnético

⁸Rever capítulo anterior.

ω_{EM} coincide, i.e., é ressonante com a frequência do ciclotrão dos electrões no metal ω_c . Outra possibilidade é fazer incidir um campo electromagnético quase monocromático, variando-se o valor do campo magnético a que a amostra está sujeita. Desta forma varia-se a frequência do ciclotrão, verificando-se uma forte absorção do sinal electromagnético quando $\omega_c \simeq \omega_{EM}$.

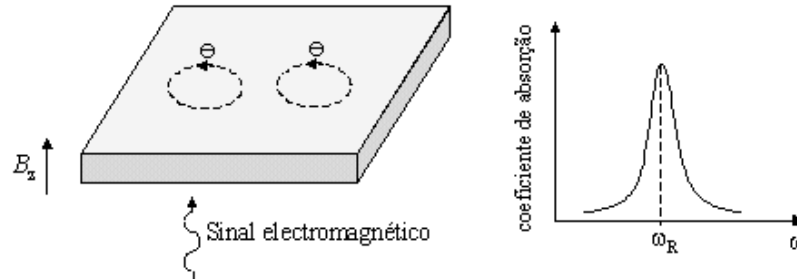


Figura 6.3: Amostra condutora sob a influência de um campo magnético e coeficiente de absorção do sinal electromagnético em função da frequência angular ω do sinal.

Num caso geral de um material condutor qualquer conhecendo-se os valores do campo magnético aplicado e da carga eléctrica e do portador de carga, pode-se determinar a massa do portador de carga.

Efeito de Hall

Considere-se uma amostra metálica de forma paralelepípeda sujeita a uma diferença de potencial (ddp) constante V_{AB} aplicada entre as duas extremidades mais afastadas A e B. Como referido, a ddp cria um campo eléctrico $\vec{E} = E\hat{u}_x$ constante em todos os pontos do material, o que origina uma corrente eléctrica, de acordo com a lei de Ohm. Se para além do campo eléctrico, se aplicar um campo magnético $\vec{B} = B\hat{u}_z$ perpendicular a $\vec{E} = E\hat{u}_x$, os portadores de carga que na ausência de \vec{B} se movem com velocidade de arrastamento \vec{v}_d , ficam sujeitos simultaneamente ao efeito dos dois campos. O campo eléctrico $\vec{E} = E\hat{u}_x$ dá origem à densidade de corrente $\vec{J} = J\hat{u}_x$. A aplicação do campo magnético $\vec{B} = B\hat{u}_z$ faz com que os electrões fiquem sujeitos à força de Lorentz: $\vec{F} = -e\vec{v}_d \times \vec{B} = -ev_d B\hat{u}_y$, cujo módulo é $F = ev_d B$.

Sob influência da força de Lorentz os electrões para além de se moverem no sentido negativo do eixo dos xx sob acção do campo eléctrico deslocam-se também no sentido negativo do eixo dos yy, criando nesta direcção uma ddp que dá origem a um “novo” campo eléctrico no sentido negativo do eixo dos yy, **campo de Hall**, \vec{E}_H , que tende a opor-se à acumulação de cargas negativas na região da amostra correspondente ao sentido negativo do eixo dos yy, Figura 6.4a). Ter em conta que na região da amostra correspondente ao sentido positivo do eixo dos yy há um deficit de cargas livres (electrões), criando-se uma região espacial de carga positiva efectiva (iões da rede).

O campo eléctrico de Hall é o campo desenvolvido através das duas faces do condutor (ou semiconductor), na direcção $\vec{J} \times \vec{B}$, quando uma corrente \vec{J} flui através de uma região do metal sob a acção de um campo magnético cujo vector indução é \vec{B} . O desvio na direcção yy é produzido pelo campo magnético. Os electrões acumulam-se sobre uma face da barra e um excesso de iões positivos estabelece-se na face oposta, até que o campo eléctrico transversal E_H , campo de Hall, cancela a força devida ao campo magnético.

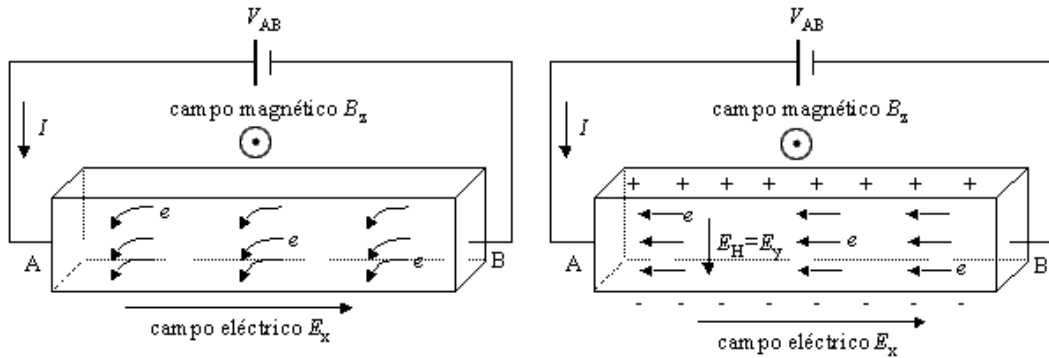


Figura 6.4: Diagrama esquemático para explicar o efeito de Hall: uma amostra em forma de barra com secção recta constante é colocada numa região onde existe um campo magnético B_z perpendicular ao plano do papel, sendo aplicada uma diferença de potencial entre os extremos mais afastados da barra V_{AB} , que produz uma corrente com densidade J_x .

A *transferência* de electrões na direcção perpendicular ao campo eléctrico aplicado cessa quando a força eléctrica devido ao campo eléctrico de Hall equilibra a força de Lorentz, i.e., quando $eE_H = ev_dB$, Figura 6.4b). Portanto, o campo de Hall é dado por:

$$E_H = v_d B. \tag{6.24}$$

Escrevendo v_d em termos da densidade de corrente, $v_d = -J/en$, na expressão 6.25 obtém-se:

$$E_H = -\frac{1}{ne} JB = R_H JB. \tag{6.25}$$

A grandeza $R_H = -1/ne$ designa-se *parâmetro de Hall* e é proporcional ao inverso da concentração de portadores de carga responsáveis pela corrente. Em geral, R_H tem valor negativo no caso dos portadores de carga serem negativos.⁹ A medida de R_H fornece um modo de medir a concentração de portadores de carga. Assumindo uma amostra com espessura d_y e largura d_z , Figura 6.4, a diferença de potencial associada ao campo eléctrico de Hall, a **tensão de Hall** V_H é dada por:

$$V_H = E_H d_y = R_H \frac{I}{d_z} B. \tag{6.26}$$

Isto é, a corrente numa amostra colocada numa região onde existe um campo magnético produz uma diferença de potencial transversal V_H na direcção perpendicular simultaneamente ao campo e à corrente. A medida da tensão de Hall permite calcular a concentração de portadores de carga no material com bastante precisão. O sinal da tensão de Hall permite determinar o sinal dos portadores de carga maioritários.

O efeito de Hall tem várias aplicações. Uma das mais importantes é na medida de campos magnéticos (ver por exemplo trabalhos de Física Geral II). O sensor de Hall é, geralmente, constituído por uma pequena barra de um semiconductor conhecido, que é percorrido por uma corrente eléctrica. Quando colocado num campo magnético cuja intensidade se deseja medir, o valor da tensão “induzida” transversalmente no sensor fornece uma medida directa do campo.

⁹Contudo, há metais que apresentam valores de R_H positivos, como, por exemplo, o zinco e o cádmio, o que é difícil de compreender usando apenas o modelo do gás de electrões livres.

Apesar de ter sido descoberto há mais de um século, o efeito de Hall constitui ainda hoje uma técnica importante de investigação das propriedades de condução dos materiais. Foi com esta técnica que o alemão K. von Klitzing descobriu que, quando o movimento de electrões num semiconductor é confinado a duas dimensões, a tensão de Hall varia “em degraus” com o campo magnético. Este é um efeito quântico resultante da quantização dos níveis de energia de electrões sob a acção de um campo magnético. A descoberta do efeito de Hall quântico valeu a von Klitzing o Prémio Nobel da Física em 1985.

6.1.6 Falhas do modelo clássico

Como se referiu anteriormente, este modelo explica razoavelmente bem alguns resultados experimentais. Contudo, há um número considerável de resultados que não são convenientemente explicados pelo modelo clássico.

Os modelos clássicos do gás de electrões livres também não explicam a dependência da condutividade eléctrica σ com a temperatura. Por exemplo, a condutividade do cobre permanece praticamente constante, $\sim 10^9 \text{ Scm}^{-1}$, no intervalo de temperaturas de 1 K a 10 K, e enquanto que à temperatura ambiente a condutividade é da ordem de $\sim 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ (ver 6.1.). Usando apenas a expressão $\sigma = ne^2\tau/m_e$ não se pode explicar as reduções no valor da condutividade dos metais da ordem de 10^4 apenas devido ao aumento de temperatura. Por outro lado, a relação $\sigma = ne^2\tau/m_e$ parece indicar que os metais bivalentes e trivalentes, i.e., metais que fornecem por átomo 2 ou 3 electrões para o gás de electrões, deveriam ser melhores condutores de corrente eléctrica que os monovalentes. Contudo, os resultados experimentais estão em desacordo com a previsão do modelo clássico e, de facto, os metais que apresentam maior condutividade são monovalentes: Ag, Cu, e Au.

Os modelos clássicos do gás de electrões livres também não explicam as propriedades térmicas dos metais como, por exemplo, a variação da capacidade calorífica com a temperatura.¹⁰

Quanto ao comportamento de um gás de electrões livres sob acção de um campo magnético, a análise dos resultados das experiências de ressonância do ciclotrão usando os modelos clássicos permite concluir que os valores da massa dos portadores de carga livres obtidos são, muitas vezes, diferentes da massa do electrão livre em repouso. Por outro lado, os resultados de medições do coeficiente de Hall indicam muitas vezes valores positivos, o que está em franco desacordo com a hipótese de serem apenas os electrões, cargas negativas, os portadores de carga livres nos materiais. Este facto ocorre para metais como, por exemplo, o zinco e o cádmio.

6.2 Modelo quântico do gás de electrões livres

No modelo de Drude-Lorentz do gás de electrões livres os electrões são tratados como esferas rígidas idênticas. No entanto, apresentando os electrões um comportamento eminentemente quântico, este tratamento não é o mais apropriado. O modelo quântico trata o gás de electrões livres usando o formalismo da Mecânica Quântica. As principais diferenças relativamente ao modelo clássico têm origem nas particu-

¹⁰A capacidade calorífica traduz o número de graus de liberdade através dos quais um sólido pode trocar energia.

laridades estatísticas dos objectos quânticos em particular dos fermiões, classe de partículas que engloba os electrões. Os fermiões são partículas com momento angular intrínseco (ou *spin*) semi-inteiro (isto é, $1/2, 3/2, \text{etc.}$) e que satisfazem o Princípio de Exclusão de Pauli, segundo o qual dois fermiões idênticos não podem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico.¹¹ O Princípio de Exclusão de Pauli é incompatível com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, verificando-se que os fermiões satisfazem uma distribuição diferente (sendo a diferença particularmente notória a baixas temperaturas): a *distribuição de Fermi-Dirac*.

Como mencionado no capítulo 4, um cristal metálico consiste num arranjo periódico de iões positivos, imerso num “gás” de electrões livres. Em cristais, as ligações entre dois ou mais átomos resultam da diminuição de energia total do conjunto de átomos, em consequência das deformações das nuvens electrónicas desses átomos. Esta deformação é mais pronunciada nos estados electrónicos mais fracamente ligados a cada um dos átomos, os estados de valência, de tal forma que se pode dizer, numa primeira aproximação - cometendo um erro que, na esmagadora maioria das aplicações, é desprezável - que apenas estes estados participam na ligação. Contudo, e mesmo assim, nos metais a ligação envolve um grande número de átomos (10^{22} cm^{-3} ou mais) e a deformação das camadas exteriores da nuvem electrónica de cada átomo é particularmente pronunciada, ficando os electrões distribuídos por toda a extensão do cristal. Os electrões que ocupam estas camadas podem assim mover-se quase livremente ao longo de distâncias macroscópicas.

6.2.1 Descrição quântica dos estados dos electrões

Na teoria de Drude-Lorentz as propriedades electrónicas dos sólidos são descritas usando o modelo do gás electrões livres, que assume que os electrões do cerne do átomo *permanecem* associados ao respectivo átomo nativo, e os electrões livres são tratados como esferas rígidas idênticas. Numa descrição mais precisa, um sólido consiste num agregado de muitos átomos em que os respectivos electrões de valência são parcialmente ou totalmente partilhados, ficando os restantes sob a influência do átomo de origem. O conjunto formado pelo núcleo atómico e pelos electrões não partilhados corresponde ao átomo ionizado.

Um electrão num sólido é descrito quanticamente pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon' \Psi(\vec{r}), \quad (6.27)$$

onde $U(\vec{r})$ representa a energia potencial a que o electrão está sujeito, ε' corresponde ao valor da energia associada ao estado definido por $\Psi(\vec{r})$, e ∇ é o operador gradiente, que em coordenadas cartesianas toma a forma $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{u}_x + \frac{\partial}{\partial y} \hat{u}_y + \frac{\partial}{\partial z} \hat{u}_z$. Se as interacções entre os electrões de valência puderem ser ignoradas, $U(\vec{r})$ não depende de \vec{r} , i.e., $U(\vec{r}) = U_0$. Pode-se, portanto, reescrever a equação 6.27 como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) = (\varepsilon' - U_0) \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}). \quad (6.28)$$

A relação 6.28 é a tradução matemática da aproximação quântica de electrão-livre.

¹¹Note-se que se trata aqui de estados quânticos e não de níveis de energia. Se dois estados quânticos *diferentes* apresentam um mesmo valor de energia, então esse nível de energia pode ser ocupado por dois electrões.

Em geral, as soluções da equação 6.28 são da forma:

$$\Psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (6.29)$$

onde A é uma constante que é fixada pela normalização da função de onda:¹²

$$\int_V \Psi(\vec{r})^* \Psi(\vec{r}) dV \equiv 1 \quad (6.30)$$

$$|A|^2 \int_V e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} dV = 1 \quad (6.31)$$

$$|A|^2 V = 1, \quad (6.32)$$

donde resulta, tomando A real,

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (6.33)$$

Substituindo a relação 6.33 na equação 6.28, obtém-se a relação entre a energia dos electrões e o correspondente vector de onda \vec{k} :

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (6.34)$$

O módulo do vector de onda \vec{k} está relacionado com o período espacial da onda, i.e., com o comprimento de onda, pela relação $k = 2\pi/\lambda$. A grandeza $\varepsilon_{\vec{k}}$ corresponde aos valores próprios da energia do electrão no cristal com vector de onda \vec{k} .

Na Mecânica Quântica, o momento linear \vec{p} é representado pelo operador $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Para o estado $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, obtém-se: $\hat{p}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, de modo que o valor próprio do operador momento linear é $\hbar\vec{k}$. Assim, os valores próprios do momento $\hat{p}_{\vec{k}}$ do electrão são dados por:

$$\hat{p}_{\vec{k}}\Psi(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\left(\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\right) = \hbar\vec{k}\Psi(\vec{r}) \quad (6.35)$$

$$\hat{p}_{\vec{k}} = \hbar\vec{k}. \quad (6.36)$$

A *velocidade* de um electrão no estado $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é dada por

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\hat{p}_{\vec{k}}}{m_e} = \frac{\hbar\vec{k}}{m_e}. \quad (6.37)$$

A análise quântica de um metal puro permite concluir que as funções de onda dos electrões não são espalhadas por estruturas periódicas, e, portanto, o electrão não é desviado pelos iões da rede. Acresce ainda que só raramente um electrão de condução é espelhado por outro electrão de condução. Esta propriedade é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. No que se segue, a expressão “**gás de Fermi de electrões livres**” refere-se a um gás de electrões livres que não interagem entre si e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

6.2.2 Gás de Fermi de electrões livres a uma dimensão: poço de potencial

Considere-se um gás de electrões confinado numa região do espaço de largura W . Esta região é modelada por um poço de potencial de profundidade infinita e largura W na direcção xx . A função de onda $\psi(x)$

¹²Assumindo que a função $\Psi(\vec{r})$ se anula numa superfície fechada do espaço real, as soluções permitidas para a função de onda são ondas estacionárias.

que descreve um electrão nesta região é uma solução da equação de Schrödinger:

$$H\psi(x) = \varepsilon\psi(x), \quad (6.38)$$

onde ε representa a energia do electrão. A solução da equação de onda de um sistema com um só electrão designa-se por *orbital*. Desprezando-se a energia potencial, o hamiltoniano H é dado por $H = \frac{p^2}{2m_e}$. Segundo a teoria quântica o momento linear, a uma direcção, é representado pelo operador $-i\hbar\nabla = -\hbar\frac{d}{dx}$, de modo que a relação 6.38 toma a forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \varepsilon\psi(x). \quad (6.39)$$

As condições fronteira do sistema poço de potencial de profundidade infinita, i.e., barreiras infinitas, são: $\psi(0) = 0$ e $\psi(W) = 0$. Estas condições são satisfeitas se as soluções forem do tipo $\psi(x) = \psi_n(x) = A \sin(k_n x)$, com $k_n = \frac{\pi}{W}n$, onde n é um inteiro e A é uma constante. Substituindo $\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi}{W}n \cdot x\right)$ na equação 6.39 obtém-se:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\pi}{W}\right)^2 n^2. \quad (6.40)$$

O inteiro n representa o número quântico do estado de energia ε_n e corresponde ao número de meios comprimento de onda da função de onda associada ao electrão permitidos na região de largura W .

6.2.3 Gás de Fermi de electrões livres a três dimensões: caixa quântica

A três dimensões, a equação de Schrödinger para um electrão livre toma a forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (6.41)$$

A função de onda, solução geral da equação 6.41 é da forma:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}. \quad (6.42)$$

Se os electrões estiverem confinados numa região correspondente a um cubo de lado L ,¹³ as funções de onda $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ devem satisfazer condições de contorno periódicas, da mesma forma que no capítulo 5. Impondo que as funções de onda $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ tenham período espacial L em x , y e z , obtém-se:

$$\Psi_{\vec{k}}(x+L, y, z) = \Psi_{\vec{k}}(x, y, z), \Psi_{\vec{k}}(x, y+L, z) = \Psi_{\vec{k}}(x, y, z), \Psi_{\vec{k}}(x, y, z+L) = \Psi_{\vec{k}}(x, y, z). \quad (6.43)$$

Das expressões 6.43, pode-se concluir que os vectores de onda \vec{k} devem satisfazer as seguintes relações de quantização:

$$k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots, k_y = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (6.44)$$

Isto é, as componentes k_i do vector de onda \vec{k} são da forma $\frac{2\pi}{L}n_i$, onde n_i representa um inteiro, com $i = x, y, z$. As componentes de \vec{k} correspondem aos números quânticos do sistema, conjuntamente com os números quânticos m_s para o momento magnético de “spin”. Os vectores de onda \vec{k} definem, no espaço- \vec{k} , uma rede cúbica simples de parâmetro $2\pi/L$.

¹³Caixa quântica (“quantum box ou quantum dot”): numa primeira aproximação, considera-se a energia potencial nula dentro da caixa e infinita fora desta.

Os valores próprios da energia ε_k associados aos níveis de energia com vector de onda \vec{k} são dados por

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (6.45)$$

6.2.4 Estado fundamental de um gás de fermiões a zero kelvin

O estado fundamental do sistema formado por um gás de fermiões corresponde à configuração de menor energia. Para evitar eventuais confusões de nomenclatura convém esclarecer o significado da designação estado fundamental.

Cada electrão no gás de fermiões ocupa um dado estado individual, caracterizado por um dado vector de onda \vec{k} e uma dada orientação de spin m_s , estado esse a que corresponde uma certa energia $\varepsilon_{\vec{k},s}$. O conjunto dos electrões de valência num metal define o gás de fermiões de condução, que é caracterizado por estados, estados colectivos, no sentido em que as suas propriedades se podem determinar a partir dos estados individuais ocupados por cada um dos electrões que formam o gás. O estado fundamental do gás de electrões é aquele que, de entre todos os estados possíveis, apresenta o menor valor para a soma da energia dos estados colectivos permitidos. Logo, neste estado, todos os electrões que formam a nuvem de condução devem ocupar estados individuais com a menor energia possível. Do ponto de vista clássico, estes estados são aqueles em que os electrões se encontram imóveis e, portanto, apresentam o menor valor possível da sua energia cinética, ou seja, zero joule. No entanto, quanticamente esta situação não é possível. Com efeito, estando todos os electrões imóveis, todos apresentam vector de onda $\vec{k} = \vec{0}$. Ora, pelo princípio de exclusão de Pauli não é possível que mais de dois electrões apresentem o mesmo valor do vector de onda. O quadro clássico para o estado fundamental de um gás de electrões é pois, à luz da mecânica quântica, uma impossibilidade. Sendo assim, o estado fundamental de um gás de fermiões deve ser construído ocupando os electrões de condução estados quânticos individuais de energias progressivamente mais elevadas, começando pelos de menor energia, até que todos os electrões de condução estejam desta forma “alocados”. Uma vez que a energia dos estados electrónicos depende apenas do módulo do vector de onda, deve-se, nesta construção, preencher primeiro estados caracterizados por vectores de onda de menor módulo. Numa primeira aproximação, um dado valor de energia pode corresponder a mais do que uma orbital. Quando várias orbitais têm a mesma energia diz-se que as orbitais são **degeneradas**.

Caso unidimensional

No caso unidimensional, assumindo que existem N electrões na região do espaço de largura W , de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois electrões não podem ter todos os números quânticos iguais, ou seja cada orbital só pode ser ocupada por um único electrão. Isto é válido quer se trate de electrões em átomos, moléculas ou sólidos. Num sólido unidimensional, os números quânticos da orbital de um electrão de condução são n e m_s , onde n é qualquer inteiro positivo e $m_s = \pm \frac{1}{2}$, de acordo com a orientação do momento magnético de spin do electrão. Um par de orbitais designado pelo número n pode acomodar dois electrões, um com spin $\frac{1}{2}$ e outro com spin $-\frac{1}{2}$. Por exemplo, no caso de $N = 6$, então, no estado

fundamental do sistema, as orbitais preenchidas são: $n = 1$ e $m_s = +\frac{1}{2}$, $n = 1$ e $m_s = -\frac{1}{2}$; $n = 2$ e $m_s = +\frac{1}{2}$, $n = 2$ e $m_s = -\frac{1}{2}$; $n = 3$ e $m_s = +\frac{1}{2}$, $n = 3$ e $m_s = -\frac{1}{2}$; neste caso $n_F = 3$. Em geral, $n_F = N/2$.

No estado fundamental do sistema, o nível de energia preenchido mais elevado designa-se por **nível de Fermi**, n_F . A **energia de Fermi** ε_F corresponde à energia do nível preenchido mais elevado. De acordo com a relação 6.40, a uma dimensão a energia de Fermi é dada por:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 n_F^2. \quad (6.46)$$

Define-se a **temperatura de Fermi**, T_F , como $T_F = \varepsilon_F/k_B$. A temperatura de Fermi nada tem a ver com a temperatura do gás de electrões.

Caso tridimensional

No espaço tridimensional, no estado fundamental de um gás de electrões o conjunto dos estados electrónicos ocupados define, no espaço- \vec{k}^3 , uma região com a forma de uma esfera: todos os estados electrónicos com vector de onda de módulo k , menor que um certo limiar k_F , estão ocupados; os restantes, com $k > k_F$, apresentam-se desocupados. A esfera, que representa o estado fundamental de um gás de fermiões (neste caso, electrões de condução num metal) designa-se por **esfera de Fermi** e o respectivo raio corresponde ao **raio de Fermi**. A energia dos electrões que ocupam estados na superfície da esfera de Fermi designa-se **energia de Fermi**, que se relaciona, evidentemente, com o raio de Fermi k_F através de

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2. \quad (6.47)$$

A **temperatura de Fermi**, definida como $T_F = \varepsilon_F/k_B$, onde k_B é a constante de Boltzmann, corresponde ao valor da temperatura necessário para que um número apreciável de fermiões adquiram uma energia cinética comparável com a energia de Fermi.

6.2.5 Densidade de estados electrónicos

No estado fundamental de um sistema com N electrões livres, os estados electrónicos ocupados podem ser representados no espaço \vec{k} por pontos no interior de uma esfera e a energia correspondente aos estados na superfície da esfera de raio k_F é a energia de Fermi. É comum referir-se o volume da esfera como **esfera de Fermi**, e a correspondente superfície designa-se por **superfície de Fermi**. Os vectores de onda pertencentes à superfície da esfera (superfície de Fermi) possuem módulo tal que:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2. \quad (6.48)$$

A relação 6.45 permite concluir que existe um vector de onda permitido, i.e., três números quânticos distintos, n_x , n_y e n_z , por elemento de volume $(2\pi/L)^3$ no espaço \vec{k} . Portanto, numa esfera de volume $4\pi k_F^3/3$, o número total de estados permitidos é dado por:

$$N = 2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3, \quad (6.49)$$

onde o factor 2 surge devido aos dois valores permitidos para o número quântico m_s , para cada valor possível de \vec{k} . Portanto,

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}, \quad (6.50)$$

i.e., o módulo dos vectores de onda da superfície de Fermi só depende da concentração de partículas no sistema, neste caso electrões, e não da sua massa. Usando a relação 6.48, pode escrever-se a energia de Fermi como:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.51)$$

A energia de Fermi depende, portanto, da concentração de electrões $n = N/V$. O módulo da velocidade do electrão na superfície de Fermi é dado por:

$$v_F = \left(\frac{\hbar k_F}{m_e} \right) = \frac{\hbar}{m_e} \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}. \quad (6.52)$$

O número total de estados com energia menor ou igual a ε , N_ε , é dado por:

$$N_\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon \right)^{3/2}. \quad (6.53)$$

A densidade de estados electrónicos ou orbitais, $D(\varepsilon)$, i.e., o número de estados por unidade de intervalo de energia, é dada por

$$D(\varepsilon) \equiv \frac{dN_\varepsilon}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (6.54)$$

$$D(\varepsilon) \equiv \frac{dN_\varepsilon}{d\varepsilon} = \frac{3N_\varepsilon}{2\varepsilon}, \quad (6.55)$$

i.e., a menos de um factor da ordem da unidade, o número de estados por unidade de energia é igual à razão entre o número de electrões de condução e a energia.

As grandezas que caracterizam o estado fundamental de um gás de electrões podem ser calculados a partir do número de estados electrónicos (ou orbitais) por unidade de energia. O cálculo destas quantidades parte do facto de que o número de estados electrónicos no interior da esfera de Fermi é, por construção, igual ao número total de electrões de condução N . Usando a função densidade de estados esta igualdade traduz-se por

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.56)$$

onde N corresponde ao número total de electrões e o integral representa o número total de estados electrónicos ocupados. Substituindo na equação 6.56 a expressão 6.54, obtém-se para a densidade electrónica $n \equiv \frac{N}{V}$:

$$n = \frac{\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (6.57)$$

A relação 6.57, permite determinar o valor da energia de Fermi (supondo conhecido o valor da densidade electrónica), a partir do qual se calcula o valor de k_F , T_F , etc.. Para a maioria dos metais, a energia de Fermi apresenta valores da ordem de alguns eV (Cu 7 eV, Au 5,53 eV).

6.2.6 Distribuição de Fermi-Dirac

Num sistema não perturbado, a zero kelvin, todos os electrões se encontram “confinados” ao volume da esfera de Fermi, não havendo electrões com energia superior à energia de Fermi.

À temperatura $T > 0$ K e mesmo que o sistema não seja perturbado, alguns electrões deixam o volume da esfera de Fermi a zero kelvin, possuindo energia superior à energia de Fermi a zero absoluto. Assim, o estado fundamental do gás de electrões de condução só pode ser obtido experimentalmente à temperatura do zero absoluto (zero kelvin, ou muito próxima deste limite, uma vez que, à temperatura $T > 0$ K o número de fonões no metal pode ser elevado, e estes podem comunicar energia à nuvem electrónica, excitando alguns electrões para fora da esfera de Fermi.

Para um gás ideal de electrões em equilíbrio térmico à temperatura $T > 0$, a distribuição de Fermi-Dirac $f(\varepsilon)$ corresponde à probabilidade de um estado de energia ε estar ocupado:

$$f_T(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{k_B T}} + 1}. \quad (6.58)$$

A quantidade μ é, em geral, função da temperatura e denomina-se **potencial químico**. O seu valor é definido em função do número total de partículas no sistema. Na presença de um campo externo, ε e μ mudam de valor. O novo valor de μ denomina-se **potencial electroquímico**. Em geral, e, por exemplo, na física dos dispositivos semicondutores, o termo potencial químico é usado para o potencial electroquímico menos a energia potencial da partícula devida ao campo.

Como foi referido, o estado fundamental considerado na análise anterior corresponde ao estado do sistema no zero absoluto. A zero kelvin, todos os estados electrónicos com energia inferior ou igual à energia de Fermi, ε_F , estão ocupados. A densidade de probabilidade para que um estado de energia ε esteja ocupado é, para $T = 0$ K, à parte de uma constante de normalização,

$$f_{T=0 \text{ K}}(\varepsilon) = 1, \quad \text{se } \varepsilon \leq \varepsilon_F, \quad (6.59)$$

$$f_{T=0 \text{ K}}(\varepsilon) = 0, \quad \text{se } \varepsilon > \varepsilon_F, \quad (6.60)$$

isto é, a energia de Fermi representa o valor da energia do estado preenchido “mais elevado” no zero absoluto.

No zero absoluto $\mu = \varepsilon_F$, i.e., o potencial químico é igual à energia de Fermi. No limite $T \rightarrow 0$, a função $f(\varepsilon)$ varia descontinuamente do valor 1 para o valor 0 quando $\varepsilon = \varepsilon_F = \mu$. Qualquer que seja a temperatura T , $f(\varepsilon) = \frac{1}{2}$ se $\varepsilon = \mu$, i.e., o estado com energia igual ao potencial químico apresenta a probabilidade de ocupação de 50%. O valor de energia $\varepsilon = \mu$ designa-se por *nível de Fermi*, $\varepsilon_F = \mu$. Para energias elevadas, i.e., $\varepsilon - \mu \gg k_B T$, $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$ e, portanto, a distribuição de Fermi-Dirac toma a forma da *distribuição de Boltzmann*: $f(\varepsilon) \cong e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$.

À medida que a temperatura sobe a energia cinética de um gás de electrões aumenta: alguns níveis de energia desocupados no zero absoluto passam a ser ocupados e outros que estavam ocupados ficam vazios, Figura 6.5. À temperatura ambiente, e tendo em conta da discussão precedente pode concluir-se que quase todos os estados quânticos com energia $\varepsilon < \varepsilon_F$ estão ocupados. Apenas a fracção de estados ocupados na região de energia $[\varepsilon_F - k_B T, \varepsilon_F]$ decresce sensivelmente, aumentando em igual porção a fracção de estados ocupados na região de energia $[\varepsilon_F, \varepsilon_F + k_B T]$.

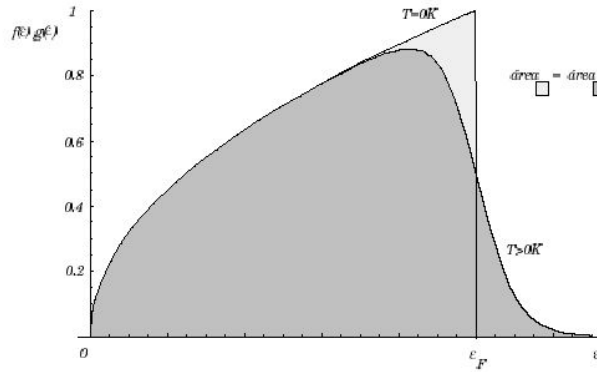


Figura 6.5: Representação gráfica normalizada de $f(\varepsilon)D(\varepsilon)$ para $T = 0$ K e $T > 0$ K. A área mais clara correspondente a energias inferiores a ε_F é igual à área correspondente aos estados com energia superior a ε_F .

Para temperaturas superiores ao zero absoluto, $T > 0$ K, os estados de energia imediatamente superiores à energia de Fermi são ocupados (relembrar que o nível de Fermi corresponde ao valor da energia do estado com 50% de probabilidade de ocupação). Este facto, vai implicar que o nível de Fermi baixe ligeiramente com o aumento de temperatura. Pode-se justificar esta variação constatando que a função de distribuição de Fermi-Dirac $f(\varepsilon)$ é assimétrica em ε_F para todas as temperaturas. Porém o valor da função densidade de estados $D(\varepsilon)$ aumenta com a energia e à medida que a temperatura sobe cresce a porção da população total dos fermiões que ocupa estados de maior energia. Como o número total de electrões se mantém constante, isto é, as áreas da Figura 6.5 têm de ser iguais, o nível ε_F para o qual $f(\varepsilon_F(T)) = 1/2$, desloca-se, com o aumento de temperatura, no sentido decrescente da energia.

Para se determinar a variação do nível de Fermi pode-se partir do cálculo do número total de electrões de condução que deve permanecer constante, independentemente da temperatura, e que se pode escrever do seguinte modo:

$$N = \left[\int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon \right]_{T=0 \text{ K}} = \left[\int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \right]_{T>0 \text{ K}}. \quad (6.61)$$

Do cálculo da expressão 6.61 resulta que a energia do nível de Fermi à temperatura T é dada por:

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (6.62)$$

6.2.7 Gás de Fermi à temperatura ambiente

O estado fundamental do gás de electrões de condução só pode ser obtido experimentalmente à temperatura do zero absoluto (zero kelvin, ou muito próxima deste limite, uma vez que, à temperatura $T > 0$ K o número de fónões no metal pode ser elevado, e estes podem comunicar energia à nuvem electrónica, excitando alguns electrões para fora da esfera de Fermi.

De acordo com o que se acabou de discutir, à temperatura T , diferente do zero absoluto, alguns átomos encontram-se em níveis de vibração excitados e podem, decaindo para estados vibracionais de menor energia, excitar electrões, aumentando assim a energia do gás de electrões. Este processo pode entender-se como a troca de um fonão entre o ião (que o emite) e o electrão de condução (que o absorve). A variação de energia sofrida pelo ião e pelo electrão é igual à energia do fonão. Supondo que neste

processo o ião decai para o nível energético fundamental, a energia do fonão emitido é exactamente igual à energia de excitação do estado inicial. Nesta hipótese a energia dos fonões é igual à energia de excitação dos iões que os emitiram, e, portanto, a energia média dos fonões é igual à energia média de vibração dos iões. Mas não há, à priori, qualquer razão para que todas as “desexcitações” atómicas se façam para o estado fundamental, de forma que se pode apenas afirmar que, a uma dada temperatura, a energia média dos fonões é da ordem de grandeza da energia média de vibração dos átomos, ou seja, $k_B\theta_E/[\exp(\theta_E/T) - 1]$, usando o modelo de Einstein, para simplificar a discussão. Mas, a temperatura de Einstein de muitas substâncias é da ordem de grandeza da temperatura ambiente, de forma que $\exp(\theta_E/T) - 1 \approx \exp(1) - 1 \approx 1$. A energia média dos fonões à temperatura ambiente é, então, cerca de $k_B T \approx 0,03$ eV, ou seja, da ordem de uma centésima parte da energia de Fermi.

Os cálculos efectuados são apenas uma estimativa grosseira, mas mostram claramente que as energias disponíveis para excitar os electrões são, à temperatura ambiente, uma fracção muito reduzida da energia de Fermi. Sendo assim, apenas os electrões que ocupam estados muito próximos da superfície de Fermi (aqueles cuja energia difere de ε_F por menos que $k_B T$) podem ser excitados, já que os restantes (profundamente “enterrados” na esfera de Fermi) iriam, após a excitação, ocupar estados já ocupados, o que não é possível, nos termos do princípio de exclusão de Pauli. À temperatura ambiente, a configuração da nuvem electrónica no espaço- k consiste ainda numa esfera (como a 0 K), mas que apresenta um ligeiro “esboramento” da sua superfície, sendo possível encontrar estados desocupados no seu interior e, em igual número, estados ocupados no exterior. Este facto marca a principal diferença relativamente ao tratamento clássico da nuvem electrónica, cujas consequências serão abordadas mais adiante.

6.3 Resultados do modelo do gás de Fermi

Os metais alcalinos (lítio, sódio, potássio, célio e rubídio) são metais *simples*. Outros metais *simples* são o Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl e Pb. Os electrões de condução em todos os metais comportam-se, muitas vezes, como electrões livres, com excepção do caso dos metais cujas camadas d e f se sobrepõem ou cujas energias estão próximas da banda de condução. Os electrões da camada d tendem a ficar mais localizados e menos móveis do que os electrões nas camadas s e p . Os metais nobres (cobre, prata, ouro), os metais de transição e os metais lantanídeos e actinídeos são metais complexos.¹⁴

6.3.1 Capacidade calorífica

A Mecânica Estatística Clássica prevê que a capacidade calorífica de uma partícula livre deve ser igual a $3k_B/2$. Se cada um dos N átomos de uma amostra de um metal fornecer um electrão para o gás de electrões de condução, a contribuição electrónica para a capacidade calorífica do sólido seria $3k_B N/2$. Contudo, à temperatura ambiente, verifica-se experimentalmente que a contribuição da nuvem electrónica

¹⁴Os electrões de condução num metal simples são provenientes dos electrões de valência dos átomos constituintes. Num átomo de sódio, o electrão de valência está num estado $3s$. No metal, este electrão torna-se um electrão de condução movendo-se através do cristal. Um cristal monovalente com N átomos terá N electrões de condução e N cernes iónicos. Os 10 electrões do cerne iónico Na^+ preencherão as camadas $1s$, $2s$ e $2p$. A distribuição dos electrões deste cerne é essencialmente a mesma tanto para o ião livre quanto para o ião no metal. Os cernes atómicos preenchem apenas 15% do volume de um cristal de sódio (ver por exemplo Figura 1.13). O raio do ião livre Na^+ é 0,098 nm, enquanto que a distância entre vizinhos mais próximos no metal é de 0,183 nm.

para a C_V do metal é da ordem de $3k_B/100$. Esta discrepância *incomodou* investigadores, como, por exemplo, Lorentz: como podem os electrões participar nos processos de condução eléctrica como se fossem livres e, ao mesmo tempo, não contribuírem para a capacidade calorífica?

De facto, após a introdução do Princípio de exclusão de Pauli e da distribuição de Fermi-Dirac, foi possível mostrar que a capacidade calorífica do gás de Fermi, para baixas temperaturas, é proporcional à temperatura absoluta, anulando-se no zero absoluto.

Método aproximado

Quando se aquece uma amostra a partir do zero absoluto, nem todos os electrões adquirem uma energia $\sim k_B T$, ao contrário do que prevê a Mecânica Estatística Clássica. Apenas os electrões com energia ε no intervalo $]\varepsilon_F - k_B T, \varepsilon_F + k_B T[$ podem ser excitados termicamente. Estes electrões adquirem uma energia da ordem de $k_B T$. Se N for o número total de electrões, a uma dada temperatura T , apenas uma fracção da ordem de T/T_F pode ser excitada termicamente, porque somente estes electrões possuem energia próxima de ε_F , a menos de $k_B T$. Cada um destes $N \cdot T/T_F$ electrões possui uma energia térmica da ordem de $k_B T$, de modo que a energia térmica electrónica total U_{el} é da ordem de:

$$U_{el} \approx \frac{NT}{T_F} k_B T. \quad (6.63)$$

Resulta, portanto, que a capacidade calorífica electrónica é dada por:

$$C_{V,el} = \left(\frac{\partial U_{el}}{\partial T} \right)_V \approx \frac{3}{2} N k_B \frac{T}{T_F}, \quad (6.64)$$

que concorda com os resultados experimentais. À temperatura ambiente, $C_{V,el}$ é da ordem de $0,01 N k_B$ ou inferior, para $T_F \sim 5 \times 10^4$ K.

Método “exacto”

A energia de um gás de fermiões à temperatura T é determinada usando a expressão:

$$U(T) = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (6.65)$$

obtendo-se, após um cálculo *extenso*,

$$U(T) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (6.66)$$

O incremento na energia total ΔU de um sistema com N electrões, quando é aquecido de 0 a T é dado por:

$$\Delta U(T) = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (6.67)$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi-Dirac e $D(\varepsilon)$ representa o número de estados por intervalo de energia.

Multiplicando o número de partículas

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.68)$$

por ε_F , obtém-se:

$$\varepsilon_F N = \varepsilon_F \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.69)$$

que é independente da temperatura. Derivando as equações 6.67 e 6.69:

$$C_{V,el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty D(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} \varepsilon d\varepsilon, \quad (6.70)$$

e

$$0 = \varepsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^\infty D(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} \varepsilon_F d\varepsilon, \quad (6.71)$$

e subtraindo a segunda da primeira, obtém-se para a capacidade calorífica electrónica:

$$C_{V,el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty D(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} (\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon. \quad (6.72)$$

Para baixas temperaturas, i.e., $k_B T / \varepsilon_F < 0,01$, a derivada toma valores significativos apenas para valores da energia próximos de ε_F , de modo que $D(\varepsilon) \approx D(\varepsilon_F)$, resultando

$$C_{V,el} \cong D(\varepsilon_F) \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial T} (\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon. \quad (6.73)$$

Numa aproximação de primeira ordem em T , pode-se substituir o potencial químico μ pela energia de Fermi ε_F definida como $\varepsilon_F = \mu(0)$. Neste caso,

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \frac{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}}{[e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T} + 1]^2}, \quad (6.74)$$

obtendo-se

$$C_{V,el} \cong \frac{1}{3} \pi^2 D(\varepsilon_F) k_B T. \quad (6.75)$$

Para um gás de electrões livres $D(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$, resultando

$$C_{V,el} \cong \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (6.76)$$

A capacidade calorífica electrónica para gases de electrões a duas dimensões e a três dimensões é também proporcional a T para temperaturas muito menores que T_F . Substituindo o número de electrões N na relação 6.76 pelo número de Avogadro, N_A , obtém-se a capacidade calorífica molar,

$$C_{V,el} = \frac{\pi^2}{2} N_A \frac{k_B^2 T}{\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F}. \quad (6.77)$$

O quociente entre temperatura ambiente e a temperatura de Fermi para os metais típicos tem valores entre 1/300 e 1/50, o que, como já se esperava, torna a contribuição dos electrões para a capacidade calorífica do metal bastante pequena, em conformidade com a lei de Dulong e Petit, e contraria o valor previsto pelo modelo clássico de Drude-Lorentz.

A baixa temperatura (~ 4 K) esta contribuição para a capacidade calorífica torna-se dominante em relação à contribuição das oscilações dos iões da rede cristalina. A relação “refinada” para a capacidade calorífica molar de um metal, a baixa temperatura, contém ambas as contribuições:

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{2} R \left(\frac{T}{T_F} \right) + \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (6.78)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye para o metal, secção 5.6.5, e T_F representa a temperatura de Fermi, dada por $T_F = \varepsilon_F/k_B$. Para temperaturas muito inferiores às temperaturas de Debye e de Fermi, a

capacidade calorífica dos metais, dada pela soma das contribuições electrónica e da rede, pode ser escrita na forma

$$C_V = \gamma T + \xi T^3, \quad (6.79)$$

onde γ e ξ são parâmetros característicos do material. O termo electrónico é linear em T e é dominante a muito baixas temperaturas. Muitas vezes é conveniente exprimir os resultados experimentais de C_V num gráfico $C/T = f(T^2)$:

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \xi T^2. \quad (6.80)$$

No gráfico $C/T = f(T^2)$, os pontos experimentais devem estar situados sobre uma recta com declive ξ e que intersecta o eixo das ordenadas no ponto γ .

É prática comum exprimir a razão entre os valores da capacidade calorífica electrónica experimental e calculado usando o modelo do electrão livre como a razão entre a massa efectiva térmica $m_{ef,t}$ e a massa do electrão em repouso m_e , onde $m_{ef,t}$ é definida pela relação:

$$\frac{m_{ef,t}}{m_e} = \frac{\gamma_{med}}{\gamma_{cal}}. \quad (6.81)$$

A diferença entre $m_{ef,t}$ e m_e resulta de três efeitos separados:

- a interacção dos electrões de condução com o potencial periódico da rede cristalina rígida. A massa “aparente” do electrão neste potencial denomina-se massa efectiva o electrão na banda de condução e será discutida mais tarde.

- a interacção dos electrões de condução com os fonões. Um electrão que tende a polarizar-se e a produzir distorções da rede na sua vizinhança, fazendo aumentar assim a massa efectiva do electrão.

- a interacção dos electrões de condução entre si. Um electrão que se move produz uma reacção inercial no gás electrónico circundante, fazendo deste modo aumentar a massa efectiva do electrão.

O facto de apenas alguns electrões serem excitados quando, partindo do estado fundamental, se aquece o gás de electrões de condução até à temperatura ambiente, tem, como deve ser evidente, um efeito determinante sobre a capacidade calorífica da nuvem electrónica. Com efeito, a energia total (da nuvem electrónica) não deve, neste aquecimento, aumentar tanto quanto o previsto usando o tratamento clássico, baseado na função de distribuição de Maxwell-Boltzmann. O número de electrões que ocupam estados excitados à temperatura ambiente representa uma fracção tão pequena do total, que a energia do gás de electrões de condução difere muito pouco da do estado fundamental do gás. A contribuição principal para a capacidade calorífica dos metais a temperaturas não excessivamente altas é, assim, dada pela rede de iões e, portanto, verifica-se, mesmo para metais, a lei de Dulong e Petit (ver o capítulo anterior).

6.3.2 Condutividade eléctrica

Nas secções anteriores chegou-se à conclusão que os electrões mais profundamente “enterrados” na esfera de Fermi estão “congelados”, no sentido em que não podem, à temperatura ambiente, sofrer excitações de origem térmica (de forma análoga aos electrões do cerne atómico). Verificou-se que, por esta razão, a nuvem electrónica contribui muito pouco para a capacidade calorífica dos metais.

Poder-se-ia pensar que este “congelamento” impede também a nuvem electrónica de contribuir para a condutividade eléctrica, já que, também aqui, é necessário que pelo menos alguns electrões sejam excitados. Com efeito, no estado fundamental e na ausência de campos eléctricos externos, a distribuição das velocidades electrónicas tem simetria esférica, ou seja, dado um qualquer electrão com velocidade \vec{v} (vector de onda \vec{k}), existe outro com velocidade $-\vec{v}$ (vector de onda $-\vec{k}$) cuja contribuição para a corrente eléctrica anula a do primeiro. Como, no estado fundamental, todos os electrões estão desta forma “emparelhados”, a corrente total é nula.

Para que se verifique condução eléctrica é pois necessário que (pelo menos) alguns electrões sofram uma transição para um estado “desemparelhado” no exterior da esfera de Fermi. Como o número de electrões em estados com energia superior à do nível de Fermi aumenta com a temperatura, pode-se pensar que também a condutividade eléctrica dos metais seria maior a temperaturas superiores, tomando valores muito baixos para temperaturas próximas do zero absoluto. Ora, esta conjectura contraria flagrantemente os resultados experimentais. A condutividade dos metais é, regra geral, uma função decrescente da temperatura.

Na discussão acima, assumiu-se que a população electrónica dos estados exteriores à esfera de Fermi tem apenas origem térmica, isto é, que apenas por absorção de energia vibracional da rede cristalina se podem promover transições electrónicas. Claro que este não é o único processo possível. Também são permitidas trocas de energia com um campo eléctrico externo. Estas transferências de origem eléctrica de energia contribuem determinantemente para a população de electrões em estados “desemparelhados”. Um campo eléctrico externo altera o estado de todos os electrões na nuvem de condução, comunicando-lhes uma aceleração oposta à direcção do campo (recorde-se que a carga dos electrões é negativa). Este efeito, conjugado com a possibilidade de colisões com a rede cristalina, com defeitos, com fonões, tem como resultado que cada electrão atinge uma velocidade limite, e a diferença (vectorial) entre este limite e a velocidade inicial é a mesma para todos os electrões.

Dada a relação entre as velocidades \vec{v} e os vectores de onda \vec{k} dos electrões, tudo se passa como se a esfera de Fermi, inicialmente centrada na origem do espaço- k , sofresse um deslocamento $\vec{\delta}$ na direcção oposta à do campo aplicado, Figura 6.6.

Se τ designar o tempo médio entre colisões, cada electrão vai sofrer uma modificação na sua velocidade da ordem de $-e\tau\vec{E}/m_e$, uma variação de momento linear $\vec{p} = m\vec{v}$ de $-e\vec{E}\tau$ e uma alteração de vector de onda $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ de $-e\vec{E}\tau/\hbar$, que deve ser, agora, o valor médio do vector de onda. Uma vez que todos os electrões vão sofrer esta transição de estado, o princípio de exclusão de Pauli não é violado.

A média das velocidades dos electrões deve agora ser $\langle \vec{v} \rangle = \hbar \langle \vec{k} \rangle / m_e$. A densidade de corrente $\vec{J} = -ne \langle \vec{v} \rangle$, é então:

$$\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E}, \quad (6.82)$$

onde n é o número de electrões de condução por unidade de volume. Comparando esta expressão com a forma local da lei de Ohm ($\vec{J} = \sigma \vec{E}$), a condutividade eléctrica toma a forma:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (6.83)$$

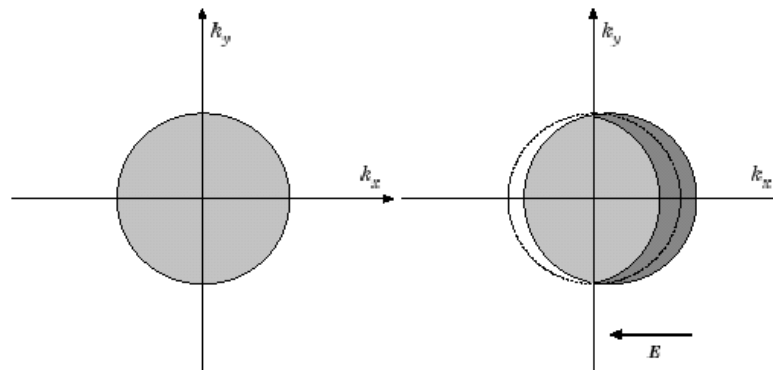


Figura 6.6: À esquerda, a esfera de Fermi na ausência de campo eléctrico. Os estados ocupados (zona sombreada) apresentam simetria esférica no espaço- k e, portanto, a velocidade média, tomada para todos os electrões, é nula. A Figura da direita mostra a esfera de Fermi quando se aplica um campo eléctrico. O conjunto dos estados presentes na zona cinzento-claro apresenta um valor médio da velocidade nulo, e os estados na região indicada a cinzento-escuro, que também estão ocupados, contribuem todos para a corrente eléctrica.

Este foi o resultado obtido no estudo clássico (ver a Secção 6.1.1). Apesar das diferenças importantes entre as duas abordagens ao problema da condução eléctrica, a expressão da condutividade como função das características do material, apresenta a mesma forma nas descrições clássica e quântica.

O livre percurso médio, Λ , dos electrões de condução é obtido multiplicando o módulo da sua velocidade média $\langle v \rangle$ pelo tempo médio entre colisões τ , $\Lambda = v\tau$. Na descrição quântica desenvolvida, os electrões apresentam valores muito díspares de velocidade. Com efeito, os electrões que estão próximos da superfície de Fermi ocupam estados com vectores de onda cujos módulos são muito superiores aos daqueles que estão nos estados mais interiores da esfera de Fermi e, portanto, os electrões num metal possuem diferentes valores para o livre percurso médio. Define-se *o livre percurso médio dos electrões de condução* como o livre percurso médio dos electrões nos estados de energia na vizinhança do nível de Fermi, $\Lambda = v_F\tau$. A velocidade dos electrões que ocupam estados próximos do nível de Fermi pode ser calculada a partir da densidade electrónica, n , obtendo-se $v_F = 1,6 \times 10^6$ m/s. Conhecendo a condutividade e a concentração de portadores pode-se determinar o tempo médio de vida entre colisões. Para o cobre, por exemplo, $\sigma = 5,8 \times 10^7$ S/m e $n = 8,4 \times 10^{28}$ m⁻³, de onde resulta $\tau = 2,5 \times 10^{-14}$ s, e o livre caminho médio para um electrão no nível de Fermi de um cristal de cobre é, então, da ordem de $\Lambda \approx 40$ nm, ou seja, cerca de 100 vezes as distâncias interatómicas típicas! Verifica-se que o *problema* do livre caminho médio de que enfermava o modelo clássico de electrões livres não é eliminado nesta descrição quântica. De facto, este problema não é ultrapassado senão quando se consideram as interacções dos electrões de condução com a rede cristalina.

6.3.3 Condutividade térmica dos metais

No capítulo 5.6, verificou-se que a condutividade térmica é dada por

$$\chi = \frac{1}{3} C_V v l, \quad (6.84)$$

onde v representa a velocidade média das partículas responsáveis pela transferência de energia térmica, C_V é a capacidade calorífica e l corresponde ao livre percurso médio das partículas.

A condutividade térmica de um gás de Fermi, usando $C_{V,el}$ e tendo em conta que $\varepsilon_F = \frac{1}{2}m_e v_F^2$, é dada por:

$$\chi = \frac{1}{3}C_{V,el}vl = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3 m_e v_F^2} v_F l = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3 m_e} \tau, \quad (6.85)$$

onde n representa a concentração electrónica e $\tau = l/v_F$ é o tempo entre colisões.

À temperatura ambiente, os metais puros tendem a apresentar valores de condutividade térmica uma ou duas ordens de grandeza mais elevados do que os sólidos dieléctricos, de modo que nestas circunstâncias, os electrões devem ser responsáveis por quase toda a corrente de energia térmica. Nos metais puros, a contribuição electrónica é dominante a quase todas as temperaturas. Nos materiais metálicos não puros ou ligas desordenadas, a contribuição dos fonões pode ser comparável à dos electrões.

6.3.4 Lei de Wiedemann-Franz e o número de Lorentz

A *lei de Wiedemann-Franz* estabelece que para metais a temperaturas superiores à temperatura de Debye, $T \geq \theta_D$, a razão entre a condutividade térmica e a condutividade eléctrica, χ/σ , é directamente proporcional à temperatura, sendo o valor do parâmetro de proporcionalidade independente do tipo particular de metal. O parâmetro $L = \chi/\sigma T$ designa-se *número de Lorentz*, dado por:

$$L = \left(\frac{\chi}{\sigma}\right) \frac{1}{T} = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3 m_e}{n e^2 \tau / m_e}\right) \frac{1}{T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T \frac{1}{T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2, \quad (6.86)$$

que tem o valor: $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$. Para $T \ll \theta_D$, o número de Lorentz tende a diminuir.

O valor obtido para o número de Lorentz, quer na teoria clássica quer na teoria quântica, é praticamente o mesmo e está em acordo com os resultados experimentais. A citação de Lorentz, no início deste capítulo, refere-se a esta concordância. Este resultado teve muita importância na história da teoria dos metais, porque serviu como prova da validade do modelo do gás de electrões livres.

6.4 Crítica dos modelos de electrões livres

Os modelos do gás de electrões livres permitem entender um grande número de importantes propriedades físicas dos metais, particularmente dos metais simples. De acordo com este modelo, os electrões dos átomos constituintes mais fracamente ligados movem-se livremente através do volume do cristal, i.e., os electrões de valência dos átomos tornam-se os electrões de condução. As interações entre os electrões de condução e os cernes atómicos (iões) são desprezáveis no modelo dos electrões livres: os electrões de condução podem mover-se para qualquer parte no interior do espécime. A energia total dos electrões é apenas cinética. A componente potencial da energia é, nesta primeira aproximação, desprezada. O modelo de electrões livres explica, razoavelmente, muitos dos fenómenos associados às propriedades cinéticas dos electrões de condução.

Tanto o modelo clássico de Drude-Lorentz como o modelo quântico de Sommerfeld apresentam graves deficiências. À parte a questão da capacidade calorífica dos metais, e algumas outras propriedades que não foram discutidas, os dois modelos apresentam inconvenientes semelhantes, alguns dos quais são:

- (a) não fornecem explicação para a existência de metais com coeficientes de Hall positivos;
- (b) não descrevem correctamente a dependência da condutividade com a temperatura. Em particular, o caso de certos materiais cuja condutividade aumenta com a temperatura, em certos intervalos de temperatura;
- (c) nalguns condutores, a condutividade depende da orientação do campo eléctrico, facto incompreensível numa teoria de electrões livres;
- (d) os modelos de electrões livres não respondem à pergunta mais imediata: Porque é que alguns sólidos são condutores e outros não?

Para responder a este e outros problemas é necessário considerar as interacções entre os electrões de condução e a rede cristalina. De facto, os electrões nos sólidos não são livres e não é de esperar que um modelo que os trate como tal seja capaz de descrever com exactidão todas as propriedades dos sólidos. Acresce ainda que, mesmo em metais para os quais o modelo de electrões livres funciona bem, a distribuição de carga real dos electrões de condução reflecte o potencial electrostático forte produzido pelos cernes atómicos.

Nos capítulos seguintes serão tratadas com algum detalhe as interacções entre os electrões de condução e a rede cristalina.

Capítulo 7

Bandas de energia

Existe uma diferença essencial entre um semicondutor, tal como o germânio, e um bom condutor, tal como a prata... A resistência de um bom condutor diminui rapidamente com a queda da temperatura, enquanto que, para um condutor pobre, a resistência aumenta e torna-se extremamente elevada nas vizinhanças do zero absoluto.

A. H. Wilson

No capítulo anterior verificou-se que o modelo quântico dos electrões livres explica razoavelmente um número apreciável de propriedades dos metais simples. Há, contudo, alguns fenómenos que a teoria dos electrões livres não é capaz de explicar. Um destes fenómenos é o efeito de Hall.¹ O efeito de Hall é um dos vários efeitos magnético-resistivos.

Quase todas as propriedades dos materiais dependem, directa ou indirectamente, das características da distribuição dos estados electrónicos no cristal. Neste capítulo o modelo quântico dos electrões livres é substancialmente melhorado, o que permitirá explicar de forma mais precisa muitos dos fenómenos associados às propriedades electrónicas dos cristais.

7.1 Estados electrónicos em cristais

A Figura 7.1 mostra um diagrama muito esquemático do espectro de energias electrónicas num sólido, onde são indicados os agrupamentos de níveis de energia, regiões sombreadas da Figura, com os grupos separados por lacunas ou hiatos de energia. Cada agrupamento é formado por um número relativamente grande, da ordem do número de átomos no cristal, de níveis discretos de energia muito pouco espaçados, sendo quase indistinguíveis, não sendo permitidos estados com energia no intervalo entre cada agrupamento.

7.1.1 Formação de um sólido

O espectro de energia de um sólido pode ser explicado qualitativamente em termos da sobreposição de orbitais. Num agrupamento de átomos bem separados, os níveis de energia permitidos são os níveis atómicos e as funções de onda são as correspondentes às orbitais atómicas. À medida que os átomos

¹A título de curiosidade convém referir que nas sociedades mais desenvolvidas o efeito de Hall, entre outros, é tratado nos currícula das escolas secundárias.

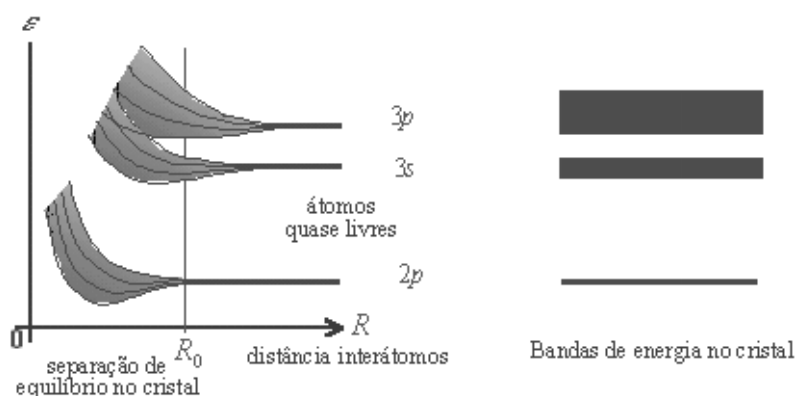


Figura 7.1: Níveis de energia em átomos livres e nos sólidos. Cada zona sombreada consiste num grupo relativamente grande de níveis de energia discretos, formado bandas de energia permitidas, cuja largura aumenta com a energia.

se aproximam para formar o sólido, as orbitais centradas nos diferentes átomos sobrepõem-se e cada nível atómico divide-se, da mesma forma que o nível $1s$ para o hidrogénio se divide nos níveis ligantes e antiligantes quando se forma a molécula H_2^+ . Contudo, num sólido o número de níveis é muito superior a dois. O grau de sobreposição das orbitais depende dos estados da energia envolvidos e da distribuição da energia potencial.

Dentro do sólido, a função energia potencial apresenta a mesma periodicidade do cristal. Excepto nas proximidades da superfície, a função tem o mesmo valor em dois pontos quaisquer separados por um vector da rede. A Figura 7.2 mostra de forma esquemática a energia potencial de um electrão ao longo de uma linha de átomos no cristal.

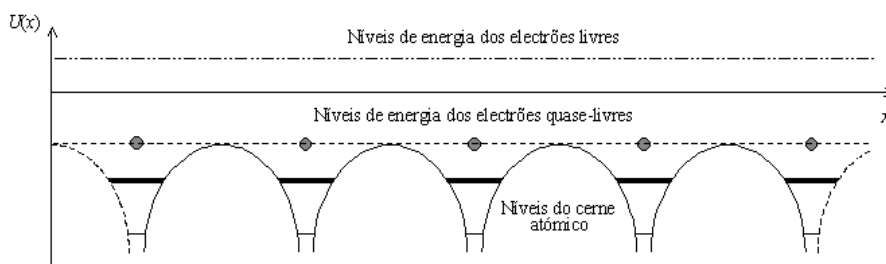


Figura 7.2: Energia potencial de um electrão ao longo de uma cadeia linear de átomos no cristal. A linha tracejado-ponto indica a energia de um electrão fora do sólido. Os electrões quase livres têm energia bem acima do mínimo de energia potencial.

Próximo de cada núcleo, a energia potencial forma um poço profundo, essencialmente os mesmo que em torno do núcleo de um átomo livre. Na região interátomos a energia potencial é a soma das contribuições de muitos átomos e, portanto, é menor que a energia potencial fora do sólido. Os electrões do cerne ocupam os níveis de energias mais “fundos” dos poços próximos dos núcleos. As suas funções de onda são idênticas às orbitais atómicas e apresentam um decaimento exponencial para além dos pontos de retorno clássicos (extremidades das linhas horizontais que representam os níveis de energia, Figura 7.2).

Nas regiões entre átomos a energia dos electrões nos níveis mais profundos é muito inferior à energia potencial, o que faz com que as caudas de decaimento da função de onda tendam rapidamente para zero e, conseqüentemente, a densidade de probabilidade nas regiões interátomos é extremamente pequena. Como resultado a separação dos níveis de energia é pequena. Por exemplo, o nível mais baixo na Figura 7.1, é mostrado como uma linha fina e corresponde, praticamente, à mesma energia que o nível atómico de menor energia. Por cada átomos no sólido a este nível de energia correspondem dois estados, um com “spin” para cima e outro com “spin” para baixo.

As funções de onda para os electrões com energias mais elevadas decaem muito menos rapidamente que as correspondentes aos electrões mais confinados, e, por consequência, a sobreposição das funções de onda dos átomos vizinhos é agora maior. Regra geral, a sobreposição das funções de onda dos átomos vizinhos aumenta com a energia. Como consequência, também a largura da banda de energia associada a um dado nível atómico aumenta com a energia, ver Figura 7.1. O alargamento das bandas correspondentes a quase todos os estados do cerne atómico é muito pequeno, e ocorrem hiatos de energia entre níveis atómicos porque o espectro atómico é discreto. As larguras dos hiatos é determinada primeiramente pela separação dos níveis atómicos.

Nas regiões próximas dos máximos de energia potencial, os electrões com energia nestas regiões já não podem ser considerados como pertencentes ao cerne atómico. As funções de estado dos átomos vizinhos sobrepõem-se formando uma função de onda que se estende com significativa amplitude através do sólido. Com a excepção da região próxima do núcleo, estas funções de onda quase não se parecem com as funções de onda atómicas. Nesta região de energia, a largura de um grupo de níveis é, geralmente, superior à separação entre níveis atómicos. Neste caso, não só as funções de onda associadas aos átomos se *espraiaram* para a região interátomos, como as funções de onda junto aos núcleos são uma mistura de várias orbitais atómicas. Por exemplo, ambas as funções *s* e *p* das camadas mais exteriores contribuem para a mistura com amplitude significativas. Os hiatos aparecem mas as suas posições não estão simplesmente relacionadas com as energias *s* e *p* de um electrão num átomo isolado.

As funções de onda dos electrões com energias bem acima dos máximos de energia potencial são quase ondas planas e a densidade de probabilidade para cada um destes electrões é quase uniforme ao longo do sólido. Os iões nucleares exercem apenas uma fraca força sobre estes electrões e têm menor influência nas suas funções de onda do que no caso dos níveis de menor energia. Estes electrões são, por isso, designados *electrões quase livres*. Contudo, são estas interacções que dão origem aos hiatos de energia.

7.1.2 Resultados experimentais

A baixas temperaturas, os metais são os únicos sólidos sem impurezas ou defeitos que possuem um número significativo de electrões quase livres. A formação de um agregado diminui a energia potencial na região intersticial, de forma que a torna inferior à energia de um electrão na camada mais exterior preenchida de um átomo metálico isolado. Como consequência, os electrões mais exteriores dos átomos tornam-se quase livres no interior do sólido. Por outro lado, nos semicondutores os estados com energia significativamente superior à energia potencial máxima só são ocupados a alta temperatura ou se o sólido semiconductor

contiver impurezas. As impurezas, as superfícies, os defeitos estruturais, etc., dão origem a níveis de energia adicionais, alguns nas bandas de energia não permitidas. O espectro de energia electrónica de materiais amorfos é substancialmente diferentes do da Figura 7.1. Nestes materiais aparecem alguns níveis de energia nos hiatos do espectro da forma cristalina.

Os modelos do gás de electrões livres analisados no capítulo anterior, quando aplicados aos metais, permite a compreensão do comportamento da capacidade calorífica, da condutividade térmica, da condutividade eléctrica com a temperatura e da electrodinâmica dos metais. Contudo, os modelos falham na explicação de algumas das características dos sólidos metálicos, como, por exemplo, os valores positivos para os coeficientes de Hall, as relações entre os electrões de condução no metal e os electrões de valência nos átomos livres, e muitas propriedades de transporte, principalmente, as magnéticas. Os modelos não têm sucesso na explicação das diferenças entre os metais, semi-metais, semicondutores e isoladores. A diferença entre um bom condutor e um bom isolador é marcante: a resistividade eléctrica de um metal puro pode atingir o valor de $10^{-10} \Omega\text{cm}$, a 1 K, sem ter em conta a possibilidade da fase supercondutora, enquanto que a resistividade de um bom isolador pode atingir $10^{22} \Omega\text{cm}$.

A questão essencial para a condutividade é saber como os electrões respondem a um campo eléctrico aplicado. Os electrões nos cristais sólidos agrupam-se em estados correspondentes a *valores de energia permitidos*, *bandas de energia permitidas*, separadas por distribuições de estados com probabilidade de ocupação muito baixa. As gamas de valores de energia correspondentes aos estados muito pouco prováveis denominam-se *lacunas de energia* ou *bandas de energia proibida*. A baixa probabilidade de ocupação destes estados é consequência das interacções das funções de onda dos electrões de condução com os potenciais dos iões da rede cristalina. Um cristal, sob a acção de um campo eléctrico, comporta-se como um **isolante** se os estados correspondentes a cada banda de energia permitida estiveram ou todos ocupados ou todos livres, pois, nesta situação, numa banda totalmente preenchida, não existem estados livres para os quais os electrões se possam deslocar, ou, no caso de uma banda totalmente desocupada, não existem electrões que possam contribuir para a condutividade eléctrica. A substância comporta-se como um metal quando pelo menos uma banda estiver parcialmente preenchida. O material será um semiconductor ou um semi-metal se uma banda permitida estiver ou muito pouco preenchida ou ligeiramente vazia. Estas definições serão refinadas mais adiante.

Para compreender a diferença entre isoladores e condutores, o modelo do gás de electrões livres deve ter em conta a periodicidade do potencial da rede cristalina. Este modelo mais refinado do gás de electrões designa-se por *gás de electrões quase-livres*. O novo modelo permite explicar, para além da existência de lacunas de energia, outras propriedades marcantes dos electrões nos cristais. Por exemplo, os electrões nos sólidos respondem a campos eléctricos e magnéticos como se possuíssem uma massa efectiva que poder ter um valor superior ou inferior ao da massa do electrão livre, pode até ser negativa! Nos cristais, os electrões podem reagir a campos aplicados tanto como se fossem partículas de carga negativa ou positiva, $-e$ ou $+e$, o que permite compreender a obtenção de valores positivos e negativos para o coeficiente de Hall.

7.2 Modelo do gás de electrões quase-livres

No capítulo anterior, aquando do estudo dos mecanismos das condutividades térmica e eléctrica chegou-se à conclusão que os electrões de condução não eram significativamente espalhados pelos os iões da rede cristalina, i.e., o respectivo livre percurso médio entre colisões era muito superior à distância interatómica. De alguma forma, os electrões não são grandemente afectados pelos iões. A razão deste comportamento reside na forma da função de onda dos electrões no cristal.

7.2.1 Funções de Bloch

Nos modelos do gás de electrões livres, os valores de energia permitidos variavam continuamente (no modelo clássico) e descontinuamente (no modelo quântico) entre zero e infinito. As funções de onda são da forma $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$, e representam ondas progressivas, transportando um momento linear $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Os valores próprios da energia são dados por: $E_{\vec{k}} = \hbar^2|\vec{k}|^2/2m_e$.

A função de onda dos electrões num cristal $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, solução da equação de Schrödinger para o caso de um potencial periódico $U(\vec{r})$, é uma função periódica com o mesmo período da função potencial $U(\vec{r})$. Este facto traduz o *teorema de Bloch*. Como se verificará adiante, estas funções de onda são referidas como *funções de onda de Bloch* ou simplesmente *onda de Bloch*.

O teorema de Bloch indica que as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico devem possuir uma forma especial:

$$\psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (7.1)$$

onde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ tem o mesmo período da rede cristalina, sendo $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$. As funções próprias da equação de onda para um potencial periódico são dadas pelo produto de uma onda plana $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ com uma função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ que possui a periodicidade da rede cristalina. O índice \vec{k} indica que a função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ depende do vector de onda \vec{k} . As funções próprias da forma da equação 7.1 são designadas *funções de onda de Bloch*. Estas soluções correspondem a ondas progressivas, podendo ser agrupadas em pacotes de onda que representam os electrões que se propagam livremente através do potencial dos campos dos iões.

Seja N o número de pontos idênticos da rede sobre pertencentes a um anel de comprimento Na . O potencial é periódico, sendo $U(x) = U(x + sa)$, onde s é um inteiro. Tendo em conta a simetria do anel, as soluções serão da forma: $\psi(x + a) = C\psi(x)$, onde C é uma constante. Percorrendo mais uma vez o anel, $\psi(x + Na) = \psi(x) = C^N\psi(x)$, uma vez que $\psi(x)$ é apenas função de x . Conclui-se que C é uma das N raízes da unidade, ou $C = \exp[i2\pi s/Na]$ com $s = 0, 1, 2, \dots, N - 1$. Conclui-se, assim, que: $\psi(x) = u_{\vec{k}}(\vec{x}) \exp[i2\pi s/Na]$ satisfaz a relação $\psi(x + a) = C\psi(x)$, desde de que seja satisfeita a relação $u_{\vec{k}}(\vec{x}) = u_{\vec{k}}(\vec{x} + a)$. Para $k = 2\pi s/Na$ obtém-se a função de Bloch, Equação 7.1.

7.2.2 Lacunas de energia

Considere-se uma função de onda electrónica propagando-se no cristal. Na condição de Bragg a onda “incidente” e a onda espalhada são dadas por $\Psi_{in, \vec{k}_{in}}(\vec{r}) = \Psi_{in} e^{i\vec{k}_{in} \cdot \vec{r}}$ e $\Psi_{es, \vec{k}_{es}}(\vec{r}) = \Psi_{es} e^{i\vec{k}_{es} \cdot \vec{r}}$, respectivamente. Assumindo que se tratam de ondas planas, e omitindo a variação temporal, a amplitude total

num ponto de coordenadas \vec{r} , $\Psi_{to}(\vec{r})$, é dada por:

$$\Psi_{to}(\vec{r}) = \Psi_{in}e^{i\vec{k}_{in}\cdot\vec{r}} + \Psi_{es}e^{i\vec{k}_{es}\cdot\vec{r}}. \quad (7.2)$$

Usando a condição de Laue, $\vec{G} = \vec{k}_{es} - \vec{k}_{in}$, onde \vec{G} representa um vector da rede recíproca da rede cristalina, pode-se escrever

$$\Psi_{to}(\vec{r}) = \left(\Psi_{in} + \Psi_{es}e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) e^{i\vec{k}_{in}\cdot\vec{r}}. \quad (7.3)$$

A densidade de probabilidade total de encontrar o electrão, ρ , é dada pelo produto da função de onda $\Psi_{to}(\vec{r})$ com o seu complexo conjugado $\Psi_{to}^*(\vec{r})$, obtendo-se:

$$\rho = \Psi_{to}^*(\vec{r})\Psi_{to}(\vec{r}) = \Psi_{in}^2 + \Psi_{es}^2 + 2\Psi_{in}\Psi_{es}\cos(\vec{G}\cdot\vec{r}). \quad (7.4)$$

Deste resultado pode concluir-se que quer a amplitude quer a “intensidade” da sobreposição das ondas incidente e espalhada é periódica com período 2π . Tendo em atenção que \vec{G} pode ser escolhido de forma que $|\vec{G}| = 2\pi/d$, onde d representa a distância entre planos cristalinos adjacentes, verifica-se que a função de onda sobreposição é periódica com respeito à separação interatómica d . Pode-se, portanto, concluir que a sobreposição de uma função de onda e da sua espalhada corresponde a uma função de onda de Bloch. Assim, no interior do cristal as funções de onda dos electrões não se propagam como ondas planas, mas como uma combinação linear de ondas planas cujos vectores de onda satisfazem a condição de Laue.

No caso especial de incidência normal (i.e., incidência segundo a perpendicular ao plano), resulta da condição de Bragg $n\lambda = 2d$ ou $k = k_{in} = k_{es} = n\pi/d$. Para estes valores do vector de onda, a onda de Bloch consiste em duas ondas planas propagando-se na mesma direcção, mas em sentidos opostos. Esta situação é um caso especial porque, em vez da função de onda do electrão se comportar como uma onda propagante, as duas componentes combinam-se para formar uma onda estacionária.

A reflexão para $k = \pi/a$ surge porque a onda reflectida por um átomo da rede linear interfere construtivamente com as ondas reflectidas pelos átomos vizinhos mais próximos. A região no espaço \vec{k} entre $-\pi/a$ e π/a é a primeira zona de Brillouin da rede. Para $k = \pm\pi/a$, as funções de onda não são as ondas progressivas $e^{i\pi x/a}$ e $e^{-i\pi x/a}$ do modelo do electrão livre. As soluções para estes valores particulares de k são constituídas por ondas duas progressivas, segundo $+\mathbf{x}$ e $-\mathbf{x}$, e iguais: as soluções constituem ondas estacionárias. Quando a condição de Bragg é satisfeita por uma onda progressiva num dado sentido, a onda reflectida propagar-se-á no sentido oposto. Em cada reflexão subsequente do tipo Bragg reverte-se o sentido de propagação novamente. A única situação independente do tempo é fornecida por ondas estacionárias.

Considere-se o caso específico de uma onda de Bloch com vector de onda $k = n\pi/a$, onde a é a separação atómica segundo a face de um cubo na direcção \mathbf{x} de um cristal cúbico simples. A separação a corresponde à distância entre os planos mais próximos perpendiculares à face do cubo segundo \mathbf{x} . Como referido, a função de Bloch é a soma de duas ondas planas, uma propagando-se segundo $+\mathbf{x}$ e outra propagando-se no sentido $-\mathbf{x}$. As duas ondas combinam-se para formar uma onda estacionária e,

dependendo da fase relativa entre elas, podem ocorrer duas soluções possíveis:²

$$\Psi_+(\vec{r}) = \Psi_{in} [e^{ikx} + e^{-ikx}] = 2\Psi_{in} \cos kx \quad (7.5)$$

e

$$\Psi_-(\vec{r}) = \Psi_{in} [e^{ikx} - e^{-ikx}] = 2i\Psi_{in} \sin kx. \quad (7.6)$$

A “intensidade” da onda é proporcional à densidade de probabilidade ρ e, portanto, a densidade de carga negativa tem dois valores possíveis. Das equações 7.5 e 7.9 resulta:

$$\rho(+) = |\Psi_+(\vec{r})|^2 = A \cos^2 kx \quad (7.7)$$

$$\rho(-) = |\Psi_-(\vec{r})|^2 = A \sin^2 kx. \quad (7.8)$$

onde A é o parâmetro de proporcionalidade. A Figura 7.3 ilustra como as duas soluções para a densidade electrónica variam com x . Uma das soluções corresponde à concentração da densidade electrónica nos planos atómicas, enquanto a outra a concentração ocorre a meio caminho entre os planos atómicos, i.e., segundo a solução $\rho(+)$ os electrões localizam-se predominantemente junto aos iões, em invés da solução $\rho(-)$ que corresponde à localização das cargas negativas em regiões afastadas dos iões.

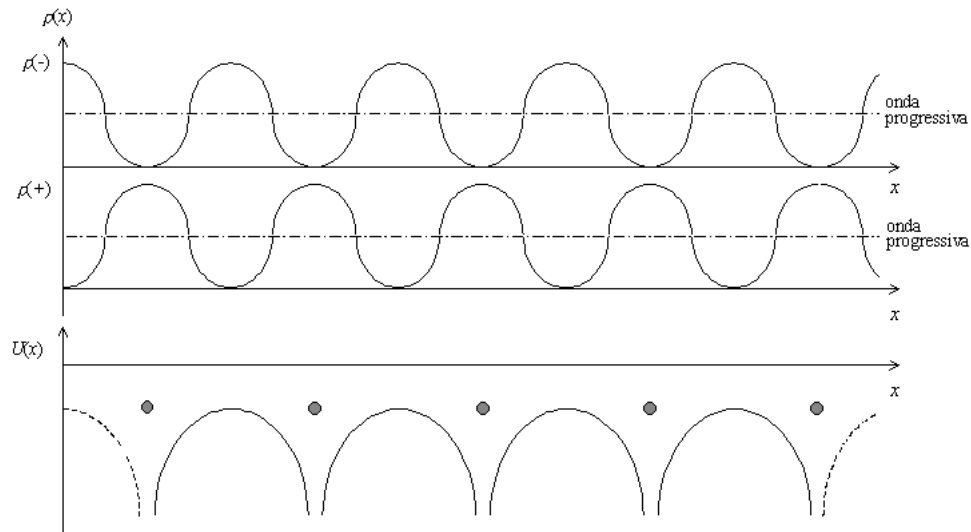


Figura 7.3: Variação da energia potencial de um electrão de condução e a distribuição de densidade de probabilidade ρ numa rede linear de iões. A linha central corresponde à densidade de probabilidade de uma onda progressiva.

Devido à interacção coulombiana, a energia electrostática associada à distribuição $\rho(+)$ é inferior à da solução $\rho(-)$. Como referido, a função de onda Ψ_+ corresponde a uma arrumação dos electrões junto aos iões da rede, onde a energia potencial é mínima, baixando deste modo a energia potencial em relação à energia potencial média vista por uma onda progressiva, para a qual $\rho = 1$, a que corresponde uma densidade de carga uniforme (constante). A função de onda Ψ_- corresponde à arrumação dos electrões nas regiões entre os iões, onde a energia potencial é máxima, fazendo aumentar a energia potencial em comparação com a energia potencial vista pela onda progressiva. Para os valores específicos do vector

²Por razões de simetria $|\Psi_{in}| = |\Psi_{es}|$.

de onda múltiplos inteiros de π/a , ocorrem dois valores possíveis para a energia da função de onda. De facto, para cada valor de k existem duas energias possíveis, Figura 7.4a). É esta a origem da lacuna de energia. Convém, lembrar que a relação $\varepsilon - k$ para um electrão livre é $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, i.e., a curva $E-k$ é uma parábola, Figura 7.4b). A relação *energia-vector de onda* deixa de ter uma única solução. Para valores de $k = \pm n\pi/a$, a energia toma dois valores. Assim, se a perturbação no potencial electrónico for

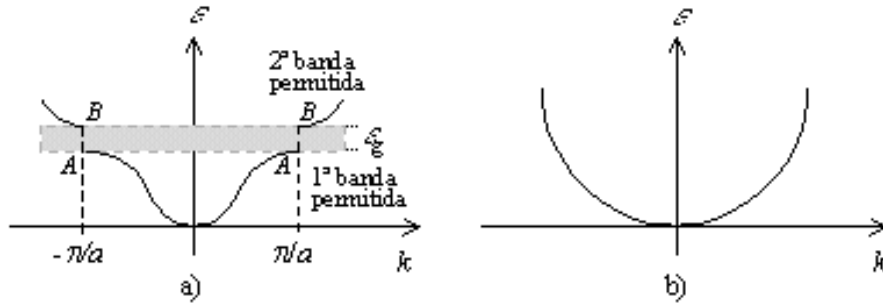


Figura 7.4: a) Relação $\varepsilon(\vec{k})$ para um electrão numa rede linear com parâmetro a . A lacuna de energia ε_g está associada com a reflexão de Bragg em $k = \pi/a$. As outras lacunas ocorrem para $k = \pm n\pi/a$ com n inteiro. b) Representação gráfica da energia em função do vector de onda para um electrão livre.

pequena, i.e., se os electrões forem quase livres, a relação energia-vector de onda toma a forma indicada na Figura 7.4a), onde se observam lacunas de energia (estados de energia não permitida). Para regiões suficientemente afastadas de $k = n\pi/a$, a relação $\varepsilon - k$ é quase parabólica, ocorrendo uma descontinuidade para $k = n\pi/a$. Recordar que o valor $k = n\pi/a$ corresponde à região fronteira das zonas de Brillouin, i.e., as descontinuidades na energia ocorrem nas fronteiras das zonas de Brillouin.

As funções de onda, normalizadas sobre um comprimento unitário, nos contornos da zona de Brillouin são dadas por $\sqrt{2} \cos \pi x/a$ e $\sqrt{2} \sin \pi x/a$. Assumindo o potencial cristalino como sendo da forma $U(x) = U \cos 2\pi x/a$, a diferença de energia entre os dois estados, na primeira zona de Brillouin, é

$$\varepsilon_g = 2U_0 \int_0^1 \cos 2\pi x/a (\cos^2 \pi x/a - \sin^2 \pi x/a) = U_0. \quad (7.9)$$

Isto é, a lacuna da energia é igual à amplitude da componente de Fourier do potencial cristalino. O tamanho da descontinuidade representa a diferença da energia potencial correspondentes às energias das soluções $\rho(+)$ e $\rho(-)$, não sendo permitidos estados electrónicos com energia pertencente às lacunas, i.e., ocorrem hiatos de energia. Como a energia total se conserva, a energia cinética associada às duas soluções difere da diferença de energia potencial. Pode, portanto, concluir-se que a consideração da perturbação periódica da rede no potencial U dá origem à formação de *bandas de energia* às quais a energia do electrão deve pertencer.

Estas restrições no valor das energia possíveis para o electrão, permitem explicar as diferenças nas propriedades entre os metais, os isoladores e os semicondutores. Ter em atenção que os hiatos de energia ocorrem, neste exemplo unidimensional para valores do vector de onda correspondentes à reflexão de Bragg. A extensão da discussão ao caso tridimensional mostraria também que as fronteiras das zonas de Brillouin coincidem onde as reflexões de Bragg ocorrem. (Rever construção das zonas de Brillouin.)

7.2.3 Modelo de Kronig-Penny

O potencial periódico de um cristal pode ser *modelado*, numa primeira aproximação, por um arranjo de barreiras de potencial como o indicado na Figura 7.5. Este caso tem solução analítica.

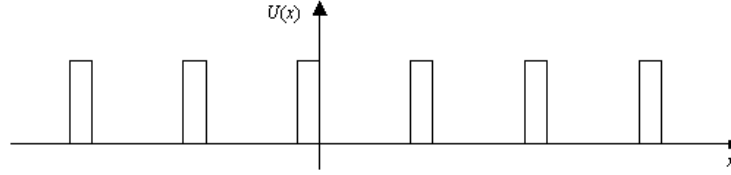


Figura 7.5: Potencial periódico do tipo barreiras quânticas introduzido por R. de L. Kronig e W. G. Penney em 1931.

A equação de onda é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \varepsilon\psi, \quad (7.10)$$

onde $U(x)$ é a energia potencial e ε representa o valor próprio da energia. Na região $0 < x < a$ têm-se $U(x) = 0$, e a função própria, solução geral da equação 7.10 nesta região, é dada pela combinação linear de ondas planas progressivas:

$$\psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}. \quad (7.11)$$

Os valores próprios da energia são dados por:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e} K^2. \quad (7.12)$$

Na região dentro da barreira, $a < x < a + b$, a solução é da forma:

$$\psi(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}, \quad (7.13)$$

com

$$U_0 - \varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e} Q^2. \quad (7.14)$$

As constantes A , B , C e D são determinadas tendo em conta que $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ são contínuas para $x = 0$

$$A + B = C + D \quad (7.15)$$

$$iKA - iKB = QC - QD. \quad (7.16)$$

e para $x = a$

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = Ce^{Qa} + De^{-Qa} \quad (7.17)$$

$$iKAe^{iKa} - iKB e^{-iKa} = QCe^{Qa} - QDe^{-Qa}. \quad (7.18)$$

Da forma da função de Bloch, Equação 7.1, resulta uma outra condição de contorno exige que os valores de $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ para $x = a$ sejam iguais aos respectivos valores das funções para $x = -b$, apenas diferindo de uma diferença de fase dada por $e^{ik(a+b)}$: o membro esquerdo da Equação 7.17 é substituído por:

$$A \exp [iKa - ik(a + b)] + B \exp [-iKa - ik(a + b)]. \quad (7.19)$$

Uma mudança correspondente deve ser feita nos factores de fase do membro esquerdo da Equação 7.18.

As equações 7.15-7.18 admitem solução não trivial se e só se o determinante dos coeficientes A , B , C e D se anular ou se:

$$\left[\frac{Q^2 - K^2}{2QK} \right] \sinh(Qb) \sin(Ka) + \cosh(Qb) \cos(Ka) = \cos[k(a+b)]. \quad (7.20)$$

É um pouco enfadonho obter esta equação.

O resultado pode ser simplificado substituindo o potencial pela *função delta de Dirac periódica* ou *função pente*, obtida fazendo b tender para 0 e U_0 para infinito, de tal modo que $Q^2ba/2 = P$ permaneça uma quantidade finita. Então, a equação 7.20 reduz-se a

$$P \operatorname{sinc}(Ka) + \cos(Ka) = \cos(ka), \quad (7.21)$$

onde a função $\operatorname{sinc}(x)$ representa a **função seno cardinal**, definida como $\operatorname{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x}$.

Os intervalos de K para os quais esta equação possui solução estão indicados na Figura 7.6a), para o caso de $P = 3\pi/2$. Os valores correspondentes para a energia são representados na Figura 7.6b). Na Figura 7.6b), podem-se observar as lacunas de energia nos contornos das zonas. O vector de onda k da função de Bloch é o índice importante e não o vector de onda K da equação 7.11. A Equação pode também ser obtida fazendo-se a passagem para o limite da função delta antes de se escreverem as condições de contorno.

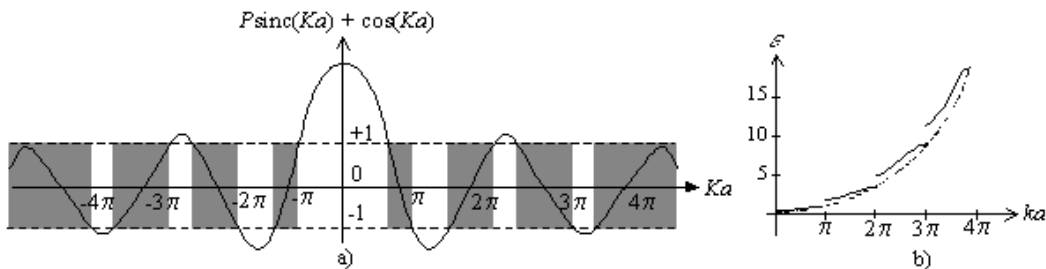


Figura 7.6: Representação gráfica da função $P \operatorname{sinc}(Ka) + \cos(Ka)$ para $P = 3\pi/2$. Os valores permitidos da energia ε são dados para os intervalos de $K = \sqrt{2m_e\varepsilon}/\hbar^2$ para os quais a função toma valores entre -1 e +1. Gráfico da energia ε em unidades $\hbar^2\pi^2/2m_ea^2$, em função de ka , para o modelo de Kronig-Penny com $P = 3\pi/2$.

7.3 Modelo dos electrões fortemente ligados

O modelo do gás de electrões quase-livres permite explicar razoavelmente as propriedades dos electrões de condução nos metais. Contudo, este modelo não se aplica aos isoladores. Por exemplo, não permite explicar as diferenças entre um metal e um isolador. Para entender este facto, é necessário perceber como é que a configuração electrónica dos átomos se altera à medida que eles se aproximam uns dos outros, formando o sólido.

O modelo dos electrões fortemente ligados assume que os electrões permanecem fortemente ligados aos átomos do sólido de forma que podem continuar a ser associados aos estados quânticos do átomo livre. Numa boa aproximação, este modelo é válido para os electrões do cerne atómico enquanto que o

modelo dos electrões quase-livres descreve apenas os electrões de condução que, em geral, correspondem aos electrões de valência nos átomos.

7.3.1 Aproximação geral das bandas de energia

Numa primeira aproximação, pode-se estudar o comportamento dos electrões num sólido considerando apenas o movimento de um electrão num potencial efectivo que compreende o potencial dos núcleos iónicos e o potencial médio dos electrões de condução.

Nas secções anteriores verificou-se de forma qualitativa que as lacunas de energia ocorrem nas fronteiras da zona de Brillouin, que no caso de uma rede unidimensional de período a corresponde aos vectores de onda $k = \pi/a$. Sendo $U(x)$ a energia potencial de um electrão numa rede linear com parâmetro de rede a , que também contém o potencial médio dos electrões de condução. A componente da energia potencial associada aos núcleos iónicos é invariante em relação a uma translação do cristal: $U(x) = U(x + a)$ (ter em atenção que a componente da energia potencial associada aos electrões livres não varia ao longo do cristal).

Tendo em conta que a função $U(x)$ é invariante sob translação da rede cristalina, $U(x)$ pode ser desenvolvida em série de Fourier em função dos vectores \vec{G} da rede recíproca:

$$U(x) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}x}. \quad (7.22)$$

Os valores dos coeficientes $U_{\vec{G}}$ para os potenciais cristalinos tendem a decrescer rapidamente com o módulo de \vec{G} . Para um potencial coulombiano esférico sem blindagem, $U_{\vec{G}}$, decresce com G^{-2} . A energia potencial $U(x)$ deve ser uma função real, de forma que a relação 7.22 toma a forma:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = U_0 + 2 \sum_{G>0} U_G \cos(Gx). \quad (7.23)$$

No caso tridimensional a função $U(\vec{r})$ toma a forma:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (7.24)$$

A equação de onda para um electrão num cristal é dada por $H\psi = \varepsilon\psi$, onde H representa o hamiltoniano do sistema e ε é o valor próprio da energia. As funções próprias ψ , também designadas orbitais, são soluções da equação de onda:

$$\left[\frac{1}{2m} \hat{p}^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \quad (7.25)$$

As soluções da equação 7.25 devem possuir a mesma periodicidade da rede cristalina, de forma a obedecerem aos teorema de Bloch. Uma solução possível é uma onda de Bloch da forma:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (7.26)$$

A função definida pela equação 7.26 é uma exemplo de uma função satisfazendo o requisito geral do teorema de Bloch, e é da forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (7.27)$$

onde $u_k(\vec{r})$ possui a mesma periodicidade da rede, o que pode ser descrito formalmente por:

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T}), \quad (7.28)$$

onde \vec{T} representa um vector translação da rede, que significa que os pontos \vec{r} e $\vec{r} + \vec{T}$ são em todos os sentidos equivalentes.

As soluções da equação de onda são obtidas substituindo a expansão em série de Fourier da função $\psi(x)$ na equação 7.25. Desta substituição resulta um conjunto de equações algébricas lineares para os coeficientes de Fourier. O termo da energia cinética é dada por:

$$\frac{1}{2m_e} \hat{p}^2 \psi(\vec{r}) = \frac{1}{2m_e} (-i\hbar\nabla)^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\vec{G}} G^2 C_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (7.29)$$

e o termo da energia potencial é da forma:

$$U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \sum_{\vec{H}} C_{\vec{H}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}+\vec{H})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \left(U_0 C_{\vec{G}} + \sum_{\vec{H}}' U_{\vec{H}} C_{\vec{G}-\vec{H}} \right), \quad (7.30)$$

que é obtido rearranjando os termos na soma dupla sobre os vectores da rede recíproca \vec{G} e \vec{H} . O símbolo $\sum_{\vec{H}}'$ indica que o termo $\vec{H} = \vec{0}$ está excluído. Somando as equações 7.29 e 7.30, membro a membro, obtém-se:

$$e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \left(\left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon - (\vec{k} + \vec{G})^2 \right] C_{\vec{G}} - \sum_{\vec{H}}' U_{\vec{H}} C_{\vec{G}-\vec{H}} \right) = 0, \quad (7.31)$$

onde se assumiu que $U_0 = 0$.

Os termos exponenciais estão associados a diferentes vectores da rede recíproca e são, portanto, independentes. Os seus coeficientes podem ser igualados a zero de forma independente. Assim, para cada valor de \vec{G} tem-se:

$$\left[(\lambda_k + \lambda_G)^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon \right] C_{\vec{G}} + \sum_{\vec{H}}' U_{\vec{H}} C(\vec{G} - \vec{H}) = 0. \quad (7.32)$$

Esta equação é muitas vezes designada como “equação central”. (É central para a difracção dos electrões também. Com a única diferença em relação à teoria de bandas sendo os valores relativos de U e ε). Ter em atenção que se o potencial da rede se anular, todos os $C(\vec{G})$ se anulam com excepção de $C(\vec{0})$, obtendo-se $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ como para o electrão livre.

Uma solução não trivial da equação 7.32, exige que o determinante dos coeficientes seja nulo. Embora o determinante seja, em principio, de dimensão infinita, os coeficientes $U_{\vec{G}}$ se tornem muito pequenos para valores de \vec{G} elevados e tendo em conta que podem ser usadas determinadas aproximações, os determinantes podem ser reduzidos a determinantes que podem ser calculados.

Se se assumir que o potencial do cristal se torna praticamente nulo, pode tomar todos os $U_G = 0$, obtendo-se como solução da equação 7.32:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k} + \vec{G})^2. \quad (7.33)$$

Notar que este resultado é muito similar à solução para o electrão livre. Porém, esta solução permite ilustrar algumas ferramentas conceptuais usadas na teoria de bandas. Para obter a solução 7.33 assumiu-se que o potencial periódico é quase nulo. Contudo, a manutenção da natureza periódica essencial da estrutura tem importantes e variadas consequências no comportamento dos electrões nos sólidos.

Dado que qualquer vector \vec{k}' maior que um vector \vec{G} da rede recíproca pode ser representado por um vector \vec{k} dentro da primeira zona de Brillouin pela transformação $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, apenas a primeira zona de Brillouin é usada nos diagramas de bandas de energia. Todos os vectores de onda e as energias associadas são reflectidas para dentro da primeira zona.

7.3.2 Solução junto à fronteira de uma zona

Assumindo que o potencial do cristal é tal que apenas o primeiro coeficiente da expansão de Fourier U_G é importante. (Relembrar que mesmo para um potencial coulombiano os valores de U_G diminuem com G^2). Então, a equação central toma a forma:

$$\left[(\vec{k} + \vec{G})^2 - \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon \right) \right] C_G + U_{-G} C_0 = 0 \quad (7.34)$$

$$\left[(\vec{k})^2 - \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon \right) \right] C_0 + U_G C_G = 0. \quad (7.35)$$

Como apenas dois coeficientes C são não nulos, a função de onda toma a forma

$$\psi(\vec{r}) = C_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (7.36)$$

que corresponde a duas ondas de Bloch. Para um cristal com estrutura centro-simétrica $U_G = U_{-G}$, e, portanto, a solução não-trivial é dada por:

$$\begin{vmatrix} \left[(\vec{k} + \vec{G})^2 - \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon \right) \right] & U_G \\ U_G & \left[(\vec{k})^2 - \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \varepsilon \right) \right] \end{vmatrix} = 0.$$

Há duas soluções para a energia:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\hbar^2}{4m_e} \left[\vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{G})^2 \pm \sqrt{(\vec{k}^2 - (\vec{k} + \vec{G})^2 + 4U_G^2)^2} \right]. \quad (7.37)$$

Rescrevendo a relação acima em termos de $\delta K = k - G/2$, obtém-se, após alguma manipulação,

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon \left(\pm \frac{G}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \delta K^2 \left(1 \pm \frac{G^2}{2U_G} \right). \quad (7.38)$$

As bandas próximas das fronteiras da zona são parabólicas. (Relembrar que na fronteira a curva $\varepsilon - k$ é horizontal.) Tendo em conta $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, as duas soluções na fronteira da zona ($k = G/2$ ou $k = -G/2$) são dadas por:

$$\varepsilon \left(\pm \frac{G}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{G^2}{4} \pm U_G \right). \quad (7.39)$$

Este resultado mostra que o hiato de energia é $2U_G$, isto é, um potencial cristalino da forma $2U_G \cos(Gx)$ dá origem a uma lacuna de energia de $2U_G$.

7.3.3 Massa efectiva

Um dos conceitos mais bizarros preditos pelo modelo dos electrões quase livres é o da “massa efectiva”. Verifica-se que um electrão num cristal se comporta como se tivesse uma massa inercial diferente da massa de um electrão livre: o valor da “massa inercial” do electrão num interior do cristal designa-se *massa efectiva*. De facto, o potencial periódico do cristal altera de forma dramática a forma como o electrão se comporta.

A função de onda de uma onda plana propagando-se na direcção $+x$ pode ser escrita como:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp[i(\omega t - kx)]. \quad (7.40)$$

Tendo em conta que a velocidade de grupo da onda é dada por: $v_g = \partial\omega/\partial k$ e que $\varepsilon = \hbar\omega$, obtém-se

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial\varepsilon}{\partial k}. \quad (7.41)$$

Considere-se um electrão de carga e sob a acção de um campo eléctrico E . No intervalo de tempo dt , os incrementos na energia do electrão e no momento são $eEv_g dt$ e $eEdt$, respectivamente. Portanto, pode-se escrever

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} = \frac{eE}{\hbar} \frac{\partial\varepsilon}{\partial k} \quad (7.42)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \frac{eEdt}{\hbar}. \quad (7.43)$$

A aceleração do electrão $\partial^2 x/\partial t^2$ é dada por

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial v_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial\varepsilon}{\partial k} \right) \quad (7.44)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial k} \right) \left(\frac{\partial k}{\partial t} \right) \quad (7.45)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k^2} \right) \left(\frac{\partial k}{\partial t} \right). \quad (7.46)$$

A acção do campo eléctrico no electrão traduz-se na força eE . Admitindo que o electrão no cristal possui uma massa m_e^* , da segunda lei de Newton resulta:

$$F = m_e^* \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = eE. \quad (7.47)$$

Combinando as equações 7.42-7.47 obtém-se:

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k^2} \right)}. \quad (7.48)$$

Convém referir que no caso geral a massa efectiva é uma grandeza tensorial.

No caso de um electrão livre, da equação 7.48 resulta que $m_e^* = m_e$, i.e., a massa efectiva de um electrão é igual à massa do electrão livre. Contudo, num potencial periódico, o modelo dos electrões quase livres produz um resultado diferente. Um exame à Figura 7.4b) mostra que imediatamente acima e abaixo da lacuna de energia, o gradiente da curva $\varepsilon - k$ é nulo. A equação 7.41 mostra que a velocidade de grupo v_g é proporcional a $\partial\varepsilon/\partial k$, i.e., nas fronteiras de Brillouin, como $\partial\varepsilon/\partial k = 0$, a velocidade de

grupo é zero. Este facto está em acordo com o exposto nas secções anteriores (relembrar as ondas de Bloch estacionárias). Porém, estes resultados dão origem a uma importante observação. Imediatamente abaixo da lacuna de energia, na região interior da fronteira da zona de Brillouin onde k é ligeiramente inferior a π/a por exemplo, Figura 7.41, $\partial^2\varepsilon/\partial k^2 < 0$. Noutras palavras, a massa efectiva m_e^* é negativa.

7.3.4 Buracos

Convém relembrar que a massa é o parâmetro de proporcionalidade que relaciona a força com a aceleração. Qual o significado de um objecto se comportar como tendo uma massa “negativa”? Essencialmente, o objecto acelerará no sentido oposto ao da força. No caso de partículas carregadas sujeitas a forças electromagnéticas, o sentido da força depende do sinal da carga eléctrica da partícula. Assim, a aceleração pode ser paralela ou anti-paralela à força, dependendo do sinal da carga.

Considere-se a expressão da aceleração de uma partícula deslocando-se segundo a direcção x :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{eE}{m^*}, \quad (7.49)$$

onde m^* representa a massa efectiva da partícula. Da análise da relação 7.49 pode-se concluir que partículas com carga positiva e massa efectiva negativa se comportam justamente como uma partícula “normal” com carga negativa mas com massa positiva. Por outro lado, um electrão com massa efectiva negativa comporta-se exactamente como uma partícula carregada positivamente com massa efectiva positiva. Isto é, um electrão com $m^* < 0$ parece carregar uma carga positiva.

Começa agora a ser claro a origem dos coeficientes de Hall positivos na alumínio e no índio. Devido à interacção com o potencial da rede cristalina, os electrões de condução parecem “transportar” uma carga positiva. Quando os electrões de condução se comportam como possuindo massa efectiva negativa, i.e., quando eles se comportam como uma carga positiva são designados por *buracos*. Os buracos são muitas vezes designados, também, como lacunas ou vazios. Não confundir com a lacuna de energia. (Ver *Introduction to Solid State Physics*, capítulo 8, Charles Kittel.) Um material pode apresentar mais do que um tipo de buracos. Em geral, são identificados os buracos pesados (os de massa efectiva maior) e os buracos leves (os de menor massa efectiva). Os valores da massa efectiva do electrão e dos buracos são indicados na Tabela 7.1, secção 7.5.

A análise do comportamento dos electrões numa banda quase completamente cheia permite obter mais informação acerca deste efeito. Considere-se o limite extremo de uma banda com apenas um estado electrónico desocupado. Quando um campo eléctrico é aplicado, os electrões próximos do nível de Fermi podem receber energia e acelerar. Contudo, como há apenas um único estado vago, a excitação de um electrão ocupa este estado desocupado, deixando vago o estado que ocupava antes da transição. Por outras palavras, um estado vazio é criado mais no interior da banda. Pode, portanto, concluir-se que a excitação de um electrão apenas pode ter lugar se o electrão for ocupar um estado vazio, deixando um estado desocupado de menor energia que o estado vazio inicial. O efeito do campo eléctrico é “deslocar” o estado vazio para regiões de menor energia.

Para todos efeitos e propósitos pode-se considerar o comportamento de um único estado vazio numa banda em vez de todos os electrões existentes na banda. Como o estado desocupado representa um

vazio num mar de cargas negativas, o estado vazio comporta-se como uma partícula de carga positiva: o buraco ou lacuna. Ter em atenção que aumentar da energia do buraco corresponde à movimentação para o interior da banda, i.e., de forma oposta ao que ocorre com um electrão.

Outro aspecto importante a realçar é o facto de o mecanismo de excitação de um buraco ocorrer em consequência da transição de electrões sucessivamente para o estado vazio, o que explica a **baixa mobilidade eléctrica dos buracos**. Para entender melhor este facto, pode-se tomar o exemplo da facilidade com que uma pessoa se move numa fila de cadeiras desocupada num anfiteatro, em comparação com a dificuldade de mover as pessoas de uma fila de forma que o lugar vazio seja transferido para o fim da fila.

7.3.5 Número de estados numa banda

Considere-se um cristal linear constituído por células primitivas com constante de rede a . Aplicando condições de contorno periódicas sobre o comprimento do cristal às funções de onda, os valores permitidos para o vector de onda \vec{k} na primeira zona de Brillouin são dados por: $k = 0$, $k = \pm 2\pi/L$, $k = \pm 4\pi/L$, ..., $k = \pm(N-1)\pi/L$, $k = N\pi/L = \pi/a$. O ponto $k = N\pi/L = \pi/a$ corresponde ao contorno da zona, pelo que o ponto $k = -N\pi/L = -\pi/a$ não deve ser contado como um ponto independente, porque está ligado ao por um vector da rede recíproca com o ponto $k = N\pi/L = \pi/a$. O número total de pontos é exactamente igual a N , que é o número de células primitivas. cada célula primitiva contribui exactamente com um valor independente de k para cada banda de energia. Levando em conta as duas orientações diferentes do spin do electrão, existem $2N$ estados independentes para cada banda de energia. Se existir um único átomo com valência um por célula primitiva, a banda pode ser preenchida até metade com electrões. Se cada átomos contribuir com 2 electrões de valência para a banda, a banda pode ser completamente preenchida.

7.4 Metais, semicondutores e isoladores

É possível, agora, justificar as diferenças entre metais, semicondutores e isoladores, e prever quais os elementos que dão origem a estes diferentes sólidos. Antes convém recordar que:

- os metais apresentam condutividades da ordem de 10^5 Scm^{-1} , que decresce com a temperatura;
- os isoladores possuem condutividades tão baixas como $10^{-28} \text{ Scm}^{-1}$, que aumenta com a temperatura;
- os semicondutores têm condutividades intermédias entre os metais e os isoladores, que também cresce com a temperatura.

7.4.1 Banda de valência e banda de condução

Imagine-se a seguinte “experiência mental”: removem-se de todos os electrões (não apenas os electrões de valência) de todos os átomos que constituem o sólido e considerem-se todos os estados quânticos possíveis agrupados em bandas de energia. A primeira possibilidade que surge quando os electrões são alocados segundo as restrições do princípio de exclusão de Pauli é o nível superior preenchido ocorrer na região

central de uma banda. Então o material comporta-se como um metal simples. Os electrões próximos do topo da distribuição de ocupação da banda podem ser excitados para estados de energia vazios e, com excepção de uma densidade de estados diferentes, a teoria dos electrões livres pode ser usada. Se o nível superior ocupado ocorrer próximo do topo da banda, então pode acontecer que a condução de corrente eléctrica seja devida aos buracos.

Uma outra possibilidade é o nível superior preenchido corresponder ao topo da banda. Então não há estados desocupados para os quais os electrões próximos do topo da distribuição possam ser termicamente excitados. A condução não pode, portanto, ter lugar e o material é um isolador. Claro que, não será um isolador perfeito porque existe uma pequena probabilidade de os electrões serem termicamente excitados para a banda superior vazia, conhecida como *banda de condução*, a partir da banda completamente cheia imediatamente inferior, designada *banda de valência*. Esta pequena condutividade é fortemente dependente da temperatura, aumentando à medida que a temperatura sobe, pois mais e mais electrões são excitados termicamente através do hiato de energia.

Se os electrões de valência preencherem exactamente uma ou mais bandas, deixando outras vazias, o cristal será um isolante. Um campo eléctrico externo não produzirá o fluxo de corrente, assumindo que o campo eléctrico não é suficientemente forte para romper a estrutura electrónica. Como uma banda cheia está separada por uma lacuna de energia da banda próxima mais elevada, não existe nenhum modo contínuo para se alterar a quantidade de movimento total dos electrões se cada estado acessível estiver preenchido. Nada se altera quando o campo é aplicado, ao contrário do que ocorre com os electrões livres. Um cristal só pode ser um isolante quando o número de electrões de valência numa célula primitiva do cristal for um número par. A excepção ocorre para os electrões fortemente ligados das camadas internas que não podem ser tratados pela teoria de bandas. Quando um cristal tiver um número par de electrões de valência por célula primitiva, é necessário considerar se ocorre ou não sobreposição de bandas. Caso as bandas se sobreponham, em vez de uma banda cheia dando origem a um isolante, podem ocorrer duas bandas parcialmente cheias, dando origem a um metal. Os metais alcalinos e os metais nobres possuem um electrão por célula primitiva, de modo que se comportam como metais. Os metais alcalino terrosos possuem dois electrões de valência por célula primitiva (são elementos divalentes). Seria de esperar que fossem isolantes, mas ocorre a sobreposição de bandas dando origem a metais, embora mais “pobres” que os anteriores. Contudo, no caso do diamante, do silício e do germânio, por exemplo, possuam dois átomos com valência quatro ou oito electrões de valência por célula primitiva, as bandas não se sobrepõem e os cristais puros são isolantes no zero absoluto.

Embora, seja comum efectuar-se a distinção entre semicondutores e isoladores, a diferenciação não é fundamental. Se o hiato de energia entre as bandas de valência e de condução for pequeno haverá uma ocupação significativa dos estados da banda de condução à temperatura ambiente. A condução eléctrica será significativa. Contudo, a estrutura de bandas de um semiconductor puro assemelha-se à de um isolador, uma vez que possui a banda de valência cheia e a banda de condução vazia. A diferença está apenas no tamanho da lacuna de energia. Como se verificará no próximo capítulo, é possível variar a condutividade eléctrica de uma classe importante de semicondutores numa gama relativamente larga,

dopando-os com impurezas específicas.

Da discussão acima, pode-se pensar que a maioria dos materiais devem exibir propriedades metálicas e que os isoladores e semicondutores devem ser, estatisticamente falando, uma raridade. Afinal, para se obter um isolador é necessário que o nível mais elevado ocupado ocorra exactamente no topo da banda. Contudo, tendo em conta o modelo dos electrões fortemente ligados e a forma como as bandas são formadas, é possível, a partir da configuração electrónica do átomo, fazer algumas deduções acerca da estrutura de bandas de um sólido.

7.4.2 Metais alcalinos

A estrutura electrónica de um átomo de sódio é, por exemplo, usando a notação espectroscópica, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. A expressão $ns, p, \dots^{1,2,3,\dots}$ é uma forma compacta de identificar os estados e o número de electrões nos respectivos estados. O número n refere-se ao número da camada ou nível de energia, que é o número n no modelo de Bohr do átomo. As letras s, p , etc., referem-se às subcamadas de cada nível, identificando estados de diferente momento angular orbital. A orbital s tem momento angular orbital nulo e pode acomodar apenas dois electrões de estados de spin opostos. A orbital p apresenta momento angular orbital \hbar e podem acomodar no máximo seis electrões. O índice superior denota o número de electrões em cada subcamada.

Numa amostra de sódio cristalino com N átomos, cada nível atómico do sódio dá origem a N estados formando um quasi-contínuo. A Figura 7.7 mostra como a estrutura electrónica de um átomo se transforma num conjunto de bandas de energia. Os níveis da camada $1s$ dão origem a uma banda de $2N$ níveis. Cada electrão na camada $1s$ tem um estado na banda $1s$ do sólido. Portanto, há $2N$ electrões ocupando $2N$ estados e a banda $1s$ está completamente cheia. O mesmo ocorre com as bandas $2s$ e $2p$. Contudo, a camada $3s$ dá origem a $2N$ estados na banda $3s$, mas há só um electrão por átomo nos estados $3s$. Assim, apenas N electrões ocupam os $2N$ estados da banda $3s$, ficando a banda $3s$ meia vazia. Neste caso, o nível de Fermi fica exactamente a meio da banda $3s$. O sódio comporta-se, portanto, como um metal com um electrão livre porque os electrões próximos do nível de Fermi podem ser facilmente excitados para um estado desocupado.

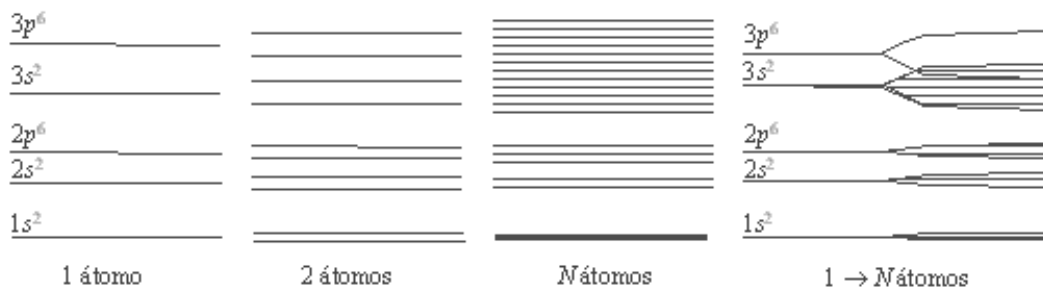


Figura 7.7: Níveis energéticos de um átomo, 2 átomos interagindo e N átomos interagindo: à medida que aumenta o número de átomos em interacção os níveis originais dão origem a bandas quasi-contínuas contendo N níveis.

O mesmo se aplica para os outros metais alcalinos como, por exemplo, o potássio.

7.4.3 Sólidos de gases nobres

À temperatura ambiente, os elementos como o néon, o árgon, o cripton e o xénon estão no estado gasoso. Contudo, a baixas temperaturas eles solidificam, formam estruturas cristalinas compactas. Estes sólidos são excelentes isoladores, como pode ser entendido examinando as suas estruturas electrónicas da mesma forma que no caso dos metais alcalinos. Seja, por exemplo, o néon que tem a estrutura $1s^2 2s^2 2p^6$. Ao contrário do sódio, os níveis $3s$ estão completamente vazios. Portanto, no sólido, as bandas $1s$, $2s$ e $2p$ estão todas cheias e a banda $3s$ está completamente vazia. Como a banda $3s$ está separada em termos de energia por uma considerável distância, muitas vezes superior a $k_B T$, a condução electrónica não pode facilmente ter lugar. O néon sólido é, portanto, um excelente isolador. Argumentos semelhantes aplicam-se aos outros sólidos dos gases nobres.

7.4.4 Sólidos alcalino-terrosos

Considere-se, por exemplo, o magnésio que tem a estrutura $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. À primeira vista, pode-se esperar que o magnésio seja um isolador porque a subcamada $3s$ está completamente cheia. Porém, esta conclusão imediata está errada, pois o magnésio é um metal normal, apresentando uma condutividade bastante elevada. A justificação reside na sobreposição das bandas $3s$ e $3p$ no sólido. A uma dimensão a sobreposição não é permitida: a perturbação introduzida por átomos vizinhos apenas alarga os níveis de energia pertencentes a um dado grupo. Contudo, a três dimensões a sobreposição é bastante comum. As subcamadas s e p estão muito próximas no átomo, de forma que o alargamento destes níveis nas bandas leva à sobreposição, Figura 7.7. Os electrões podem facilmente transitar dos níveis mais elevados da banda $3s$ para os níveis mais baixos da banda $3p$. Os que estão próximos do nível de Fermi vêm estados desocupados no quasi-contínuo para os quais podem ser excitados e o material apresenta as propriedades características dos metais.

7.4.5 Sólidos com a estrutura do diamante

Dado que o carbono possui a estrutura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ seria de esperar que exibisse propriedades metálicas. Contudo, é por demais conhecido que o diamante é um dos melhores isoladores. No diamante a separação mínima entre as bandas de valência e de condução é superior a 5 eV.

A explicação desta anomalia reside no facto dos estados $2s$ e $2p$ não manterem o seu “aspecto” separado, mas “hibridizarem”. São, de facto, formados quatro estados híbridos, que correspondem à combinações lineares das orbitais atómicas. Estes estados são equivalentes em termos de energia e densidade electrónica e dão origem a quatro ligações muito fortes altamente direccionadas que caracterizam a estrutura do diamante.

Estas ligações direccionais determinam também as propriedades de semicondutores como o silício e o germânio, que possuem ambos a estrutura do diamante. Contudo, nestes materiais a separação mínima entre as bandas de valência e de condução é superior a 1,12 eV (si) e 0,67 (Ge). Há ligas formadas com um elemento do III e outro do VI grupos da tabela periódica, ligas binárias III-V, que cristalizam na estrutura do sulfeto de zinco (blenda) e têm propriedades semicondutores: GaAs, InP, AlAs, etc.. A

Figure 7.8 representa as bandas de energia ao longo de diferentes direcções \vec{k} para o Si, o GaAs e o AlAs.

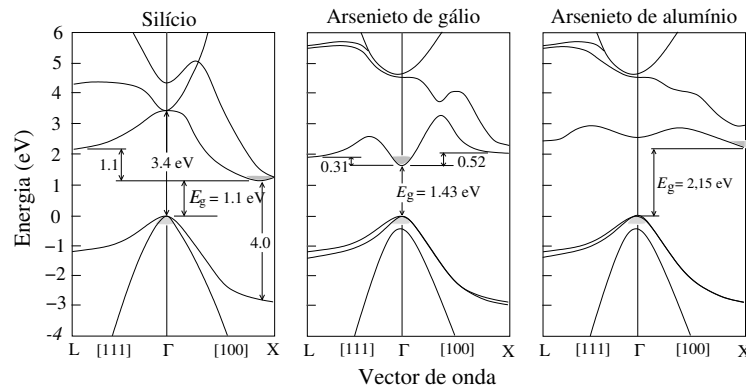


Figura 7.8: Estrutura de bandas do Si, do GaAs e do AlAs. Os pontos Γ , X, e L corresponde aos valores do vector de onda \vec{k} : $(0, 0, 0)$, $(\pi/a, 0, 0)$ e $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$.

7.4.6 Breve discussão dos cristais semicondutores

Um cristal semiconductor puro torna-se isolador no zero absoluto. As propriedades semicondutores características de cristais como o silício resultam de impurezas, da excitação térmica, dos defeitos da rede cristalina, ou de desvios na sua composição química nominal. À temperatura ambiente, os semicondutores apresentam resistividades eléctricas no intervalo $10^{-2} \Omega\text{cm}$ a $10^9 \Omega\text{cm}$. A concentração de portadores de carga na banda de condução, electrões móveis, representativas dos semicondutores varia de 10^{13}cm^{-3} a 10^{17}cm^{-3} . Este valor pode ser aumentado adicionando-se átomos de impurezas (dopagem). Ter presente que nos metais a concentração de electrões de condução é superior a 10^{22}cm^{-3} . O grafite, que é um semi-metal, apresenta valores entre 10^{18}cm^{-3} e 10^{19}cm^{-3} . Em geral, a resistividade eléctrica de um semiconductor pode ser fortemente dependente da temperatura.

A grande maioria dos componentes electrónicos fazem uso de várias propriedades dos semicondutores. Exemplos incluem os transístores, rectificadores, moduladores, detectores, termistores e células foto-eléctricas.

No próximo capítulo serão discutidas as características físicas centrais dos semicondutores, em particular as do silício, do GaAs, do AlAs, do InP e de outras ligas semicondutoras binárias, ternárias e quaternárias III-V. Outros exemplos de semicondutores importantes são: o germânio, o óxido cuproso (Cu_2O), o selénio, o PbTe, o PbS, o SiC, o InSb, e a grafite. Existem também vários compostos semicondutores II-VI, i.e., um elemento é divalente e outro é hexavalente. Exemplos são o sulfeto de zinco e o sulfeto de cádmio. O carboneto de silício (SiC) é um composto IV-IV.

Um semiconductor purificado exhibe uma condutividade intrínseca, que se distingue da condutividade induzida por impurezas em espécimes menos puras. Na chamada região de condução intrínseca ou intervalo de temperatura intrínseca, as propriedades eléctricas de um semiconductor não são modificadas pela presença de impurezas no cristal. A Figura 7.9 mostra um esquema das bandas de valência e de condução num semiconductor que permite explicar a condutividade intrínseca de um semiconductor. A

banda de condução está vazia a zero kelvin, e está separada da banda de valência preenchida pelo hiato de energia ε_g . O valor do hiato ou lacuna de energia ε_g corresponde à diferença de energia entre o ponto inferior da banda de condução e o ponto superior da banda de valência.

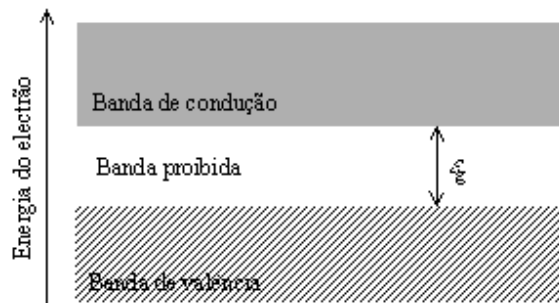


Figura 7.9: Esquema simplificado das bandas de valência e de condução de um semicondutor para $\vec{k} = \vec{0}$.

A 0 K, a condutividade é nula, porque todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os da banda de condução estão vazios. À medida que a temperatura aumenta, alguns dos electrões da banda de valência são excitados termicamente e passam da banda de valência para a banda de condução, tornando-se móveis. Tanto os electrões na banda de condução quanto os estados desocupados ou buracos deixados na banda de valência contribuem para a condutividade eléctrica. A condutividade intrínseca e as concentrações de portadores intrínsecos (electrões, na banda de condução, e buracos, na banda de valência) são largamente dependentes do termo $\varepsilon_g/k_B T$, razão entre o hiato do semicondutor e a energia térmica. A concentração de portadores livres (electrões, na banda de condução, e buracos, na banda de valência) e, portanto, a condutividade aumentam com a diminuição de $\varepsilon_g/k_B T$. De facto o hiato ε_g é um dos parâmetros mais relevantes de um cristal semicondutor.

7.5 Evidências experimentais da estrutura de bandas e da massa efectiva

No capítulo anterior verificou-se que o efeito de Hall correspondia a uma prova experimentais que contrariava o modelo do gás de electrões livres, embora não correspondesse a uma evidência experimental da existência de bandas de energia. Há, contudo, um conjunto de técnicas experimentais que permitem medidas directas dos hiatos de energia, das densidades de estados e das massas efectivas dos diferentes portadores de carga num material.

7.5.1 Técnicas ópticas no estudo da estrutura de bandas

Considere-se uma amostra de silício ou germânio polidos. Ambos têm a aparência de um metal. Contudo, se a amostra de silício for adelgada até atingir alguns micrómetros de espessura, a amostra é translúcida, apresentando uma aparência vermelha. Uma certa quantidade de luz na região vermelha do espectro é transmitida pela amostra. Se a radiação pertencer à região do infra-vermelho, verificar-se-á que o semicondutor é transparente.

A intensidade da luz transmitida através da amostra é medida em função do comprimento de onda.

Para o silício verifica-se uma diminuição significativa na transmissão para comprimentos de onda superiores a um valor característico. Esta região é conhecida como limiar de absorção. Para a maioria dos semicondutores, este limiar situa-se em torno de $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ (região do infravermelho próximo). A origem deste limiar de absorção pode-se entender considerando como a radiação electromagnética é absorvida nos semicondutores. Quando ocorre absorção, um electrão é excitado da banda de valência, através do hiato de energia, para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Este portador de carga livre move-se no cristal sob a acção de um campo eléctrico estabelecido através da aplicação de uma diferença de potencial entre os extremos da amostra. A corrente eléctrica devida à absorção de fotões, foto-corrente, é medida em função do comprimento de onda da radiação incidente. Se contudo, a energia dos fotões $h\nu$ for inferior ao valor do hiato do material ε_g , não ocorre absorção porque a energia dos fotões é insuficiente para excitar um electrão da banda de valência para a banda de condução. Um aumento brusco na absorção, ou decréscimo na transmissão, ocorre quando

$$\hbar\omega = h\nu = \varepsilon_g. \quad (7.50)$$

É possível assim, medir facilmente o hiato de um semiconductor. Na Tabela 7.1, secção 7.5, estão indicados os valores do hiato entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução para alguns materiais.

Se a zona de transição entre as regiões de baixa e de grande transmissão é, em termos de comprimento de onda ou de energia, bastante estreita o material designa-se de *banda proibida directa ou hiato directo*. Exemplos de semicondutores de hiato directo são o GaAs e o InP. Se pelo contrário, a variação da transmissão, em função da energia dos fotões, é gradual, a substância diz-se de *banda proibida indirecta ou hiato indirecto*. O silício, o germânio e o AlAs, são exemplos de materiais de banda proibida indirecta. Nestas substâncias, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem a diferentes valores do vector de onda do cristal. As relações energia-vector de onda ($\varepsilon - \vec{k}$) próximas do topo da banda de valência mais elevada e do mínimo da banda de condução mais baixa estão indicadas esquematicamente na Fig. 7.10. Nesta Figura, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência mais elevada são designados por ε_c , e ε_v , respectivamente.

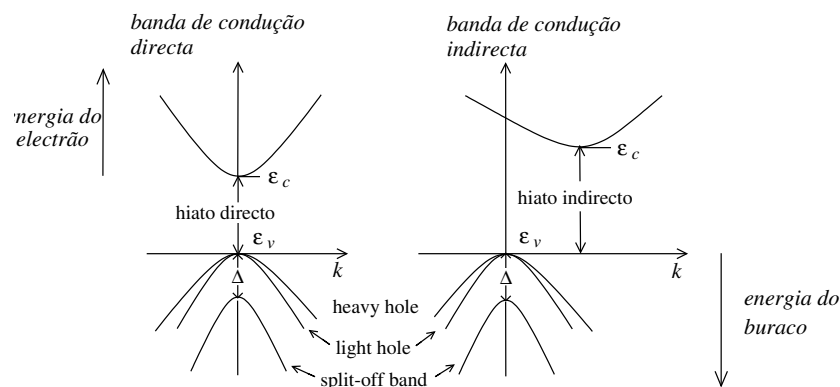


Figura 7.10: Representação esquemática da banda de valência e da banda de condução em semicondutores de hiato directo e indirecto.

Num semiconductor directo a absorção de um fotão com energia $\hbar\omega \geq \varepsilon_g$ requer a passagem de um

electrão da banda de valência para a banda de condução e a “criação” de um buraco na banda de valência. No caso dos semicondutores directos, neste efeito há conservação do vector de onda, uma vez que o vector de onda do fotão é muito menor que o vector de onda do electrão, no intervalo de energia com interesse, e, portanto,

$$\vec{k}_c + \vec{k}_v = \vec{k}_f \simeq 0 \quad (7.51)$$

$$\hbar\omega \simeq \varepsilon_g. \quad (7.52)$$

onde \vec{k}_c , \vec{k}_v e \vec{k}_f representam, respectivamente, os vectores de onda do electrão na banda de condução, do buraco na banda de valência e do fotão.

Num semiconductor indirecto a absorção de um fotão com energia $\hbar\omega \geq \varepsilon_g$, corresponde à passagem de um electrão da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Contudo, neste caso a absorção envolve estados electrónicos com vectores de onda substancialmente diferentes e, portanto, uma transição directa do electrão da banda de valência para a banda de condução não conserva o vector de onda. Porém, a transição é possível se um fonão com vector de onda \vec{q} e frequência Ω for criado ou destruído no processo de absorção, i.e.,

$$\vec{k}_c + \vec{k}_v = \vec{k}_f \pm \vec{q} \simeq \pm \vec{q} \quad (7.53)$$

$$\hbar\omega = \varepsilon_g \pm \hbar\Omega. \quad (7.54)$$

Em geral, a energia do fonão é muito menor que ε_g . As energias típicas dos fonões são da ordem de poucas dezenas de meV.

É comum, em Física do Estado Sólido e em electrónica/optoelectrónica expressar os valores do hiato de uma substância em electrão-volt (eV). Neste caso, expressando a energia dos fotões em termos do comprimento de onda (em μm), a expressão 7.52 toma a forma:

$$\lambda_g(\mu\text{m}) = \frac{1,24}{\varepsilon_g(\text{eV})}. \quad (7.55)$$

A grandeza λ_g é designada o comprimento de onda limiar do material. A radiação de comprimento de onda inferior a λ_g é fortemente absorvida pela substância. Para o silício $\lambda_g \simeq 1,11 \mu\text{m}$; para o germânio, $\lambda_g \simeq 1,8 \mu\text{m}$.

O fenómeno descrito acima é um exemplo simples que prova as discontinuidades na densidade de estados. Sempre que ocorre uma discontinuidade haverá uma alteração no espectro de absorção para energias suficientes para excitar os electrões através da lacuna de energia.

Caso dos metais

Para os metais, os estudos de absorção na região visível do espectro podem produzir informações acerca da forma das bandas de energia e dos hiatos. Contudo, a situação complica-se porque ocorre absorção por parte dos electrões de condução. Por esta razão, o limiar de absorção não pode ser determinado por medida de transmissão. O limiar de absorção é estimado a partir de medidas da reflectividade numa dada gama de comprimentos de onda. Em muitos materiais, a estrutura de bandas é complexa e as medidas ópticas apenas permitem obter os valores dos parâmetros críticos das lacunas de energia.

7.5.2 Medidas da massa efectiva

Nesta subsecção analisam-se apenas as técnicas de medida da massa efectiva dos electrões nos semicondutores. Isto porque os semicondutores mostram uma variação apreciável da massa efectiva e pelo facto de a baixa concentração de portadores livres neles presentes permitir a significativa penetração de radiação na amostra. Contudo, técnicas similares são aplicáveis ao estudo da massa efectiva nos metais.

Ressonância do ciclotrão

A ressonância do ciclotrão é uma das técnicas de ressonância que permite determinar várias características da estrutura electrónica dos metais e dos semicondutores. Esta técnica é baseada no facto de na presença de um campo magnético estático de fluxo \vec{B} , um electrão descrever uma espiral cujo eixo é paralelo a \vec{B} . Isto é devido à força de Lorentz $\vec{F} = e\vec{v} \times \vec{B}$. No capítulo anterior mostrou-se que a frequência angular do movimento do electrão ω_c no plano perpendicular a \vec{B} é dada por:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e^*}. \quad (7.56)$$

A ressonância do ciclotrão é análoga às condições usadas nos primitivos aceleradores de partículas para acelerar electrões livres. Se se aplicar um campo electromagnético na direcção perpendicular ao campo magnético, verifica-se uma forte absorção da radiação electromagnética, *absorção ressonante*, quando a frequência do campo electromagnético ω_{CE} é igual à frequência do ciclotrão ω_c : $\omega_{CE,res} = \omega_c$. Pode-se assim determinar a massa efectiva do electrão conhecendo a frequência e o valor do fluxo magnético:

$$m_e^* = \frac{eB}{\omega_{CE,res}}. \quad (7.57)$$

É comum apresentar o valor da massa efectiva em função da massa dos electrões livres, i.e., $m_e^* = \gamma m_e$, onde γ representa um número real e m_e é a massa do electrão livres ($m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg).

Convém ainda referir que, devido à complexidade da estrutura de bandas de um semiconductor real, um material pode apresentar vários valores para a massa efectiva. Estes valores dependem principalmente da direcção cristalina. O valor da massa efectiva dos electrões varia de material para material. Exemplos: silício $m_e^* = 0,98m_e$; germânio $m_e^* = 1,57m_e$; GaAs $m_e^* = 0,067m_e$. É importante referir que também os buracos podem apresentar vários valores de massa efectiva, ver Tabela 7.1.

Ressonância do plasma

Existem técnicas ópticas que permitem obter parâmetros dos materiais que dependem da concentração de portadores e da massa efectiva. Se a concentração de portadores for conhecida a partir de medidas do efeito de Hall, a massa efectiva pode ser determinada. Uma das técnicas mais usadas é conhecida como ressonância do plasma.

É conhecido o lustre característico dos metais na presença de luz visível, embora já não seja tão evidente que os metais alcalinos sejam transparentes à luz ultra-violeta. A origem do limiar de absorção de muitos semicondutores na região do infra-vermelho pode ser entendida através da teoria clássica da interacção da radiação electromagnética com o gás de electrões livres.

As equações de Maxwell do electromagnetismo podem ser combinadas para obter a equação de onda que descreve o vector campo eléctrico de uma onda luminosa. Se a luz se propagar na direcção x , a equação de onda é da forma:

$$\frac{d^2 \vec{E}}{dx^2} = \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{d^2 \vec{E}}{dt^2}, \quad (7.58)$$

onde μ é a permeabilidade magnética relativa, e ϵ representa a permitividade eléctrica relativa, e c é a velocidade da luz no vácuo. Ter em atenção que, em meios homogéneos, a direcção de oscilação do vector campo eléctrico é transversal à direcção de propagação da onda, por exemplo, na direcção y . Considerando que o meio é não-magnético, i.e., $\mu = 1$ e assumindo soluções do tipo onda propagante na forma $\exp[i(kx + \omega t)]$, obtém-se:

$$k^2 = \frac{\epsilon \omega^2}{c^2}. \quad (7.59)$$

A velocidade da luz v no meio é dada por $v = \omega/k$ e o índice de refração n é, então, $n = c/v = ck/\omega$. Combinando as duas equações anteriores obtém-se $\epsilon^2 = n^2$ às frequências ópticas.

Para um electrão o campo eléctrico da onda incidente é puramente oscilatório da forma $E = E_0 \exp(i\omega t)$. A equação de movimento do electrão é então:

$$m_e^* \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{m_e^*}{\tau} \frac{dy}{dt} = e E_0 \exp(i\omega t), \quad (7.60)$$

onde τ é o tempo de relaxação. A solução da equação 7.60 é da forma:

$$y(t) = \frac{-ie E_0 \tau \exp(i\omega t)}{m_e^* \omega (1 + i\omega \tau)}. \quad (7.61)$$

Este movimento do electrão produz um momento dipolar eléctrico. O momento dipolar induzido por unidade de volume é designado **polarização** P e é dado por:

$$P(t) = \frac{-in_e e^2 E_0 \tau \exp(i\omega t)}{m_e^* \omega (1 + i\omega \tau)}, \quad (7.62)$$

onde n_e representa o número de electrões por unidade de volume.

O deslocamento eléctrico D é definido em termos da polarização P e do campo eléctrico E como:

$$D(t) = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E. \quad (7.63)$$

A polarização P pode ser escrita como $P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E$, resultando:

$$\epsilon_0(\epsilon - 1) = \frac{-n_e e^2 \tau}{m_e^* \omega (1 + i\omega \tau)}. \quad (7.64)$$

Rearranjando a equação, obtém-se:

$$\epsilon = 1 + \frac{-n_e e^2 \tau}{m_e^* \omega \epsilon_0 (1 + i\omega \tau)}. \quad (7.65)$$

Após alguma álgebra resulta:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = 1 - \frac{n_e e^2 \tau^2}{m_e^* \epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} - i \frac{n_e e^2 \tau^2}{m_e^* \epsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (7.66)$$

A parte real da permitividade eléctrica é dada por:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{n_e e^2 \tau^2}{m_e^* \epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (7.67)$$

Às frequências ópticas $\omega^2\tau^2 \gg 1$, obtendo-se:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{n_e e^2}{m_e^* \epsilon_0 \omega^2}. \quad (7.68)$$

Se $\epsilon_1 > 0$, a parte real do índice de refração é positiva e a onda propaga-se através do meio. Se, contudo, $\epsilon_1 < 0$, o índice de refração é puramente imaginário. Isto é equivalente à onda ser amortecida exponencialmente à medida que se propaga no meio material. A luz não se pode propagar se $\epsilon_1 < 0$. Assim, se:

$$\omega^2 < \frac{n_e e^2}{m_e^* \epsilon_0}, \quad (7.69)$$

não há transmissão de luz. À frequência

$$\omega = \omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e^* \epsilon_0}}, \quad (7.70)$$

ocorre uma rápida alteração da transmissão, que é conhecido por limiar do plasma. Da medida de ω_p , designada *frequência do plasma*, obtém-se n_e/m_e^* e se n_e é conhecido, pode-se determinar m_e^* .

Na Tabela 7.1 são indicados os valores do hiato de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, a massa efectiva dos electrões, a massa efectiva dos buracos *pesados* $m_{b,p}^*$ e dos buracos leves $m_{b,l}^*$, para alguns materiais. As massas efectivas estão normalizadas à massa do electrão livre $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg. (Ver *Introduction to Solid State Physics*, capítulo 8, Charles Kittel.)

Substância	Hiato a 300 K (eV)	m_e^*/m_e	$m_{b,p}^*/m_e$	$m_{b,l}^*/m_e$
diamante	5,4 (0 K)	-	2,12	0,7
silício	1,12	0,98	0,52	0,16
germânio	0,68	0,12	0,34	0,043
GaAs	1,425	0,067	0,68	0,12
InP	1,35	0,073	0,4	0,078

Tabela 7.1: Valores da massa efectiva do electrão e dos buracos em alguns materiais. São também indicados os valores do hiato de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

7.6 Nota final

Neste capítulo o modelo de electrões livres abandonado, dando lugar ao modelo de electrões quase-livres. Foram apresentados o teorema de Bloch e as funções de Bloch no cristal. O modelos dos electrões fortemente ligados foi também analisado. Foram introduzidos os conceitos de lacuna de energia, de massa efectiva dos portadores de carga, e de buraco. As principais diferenças entre metais, semicondutores e isoladores foram descritas em termos de teoria de bandas. Por último foram discutidas as evidências experimentais da estrutura de bandas e da massa efectiva, referindo as técnicas de caracterização mais simples.

No próximo capítulo serão discutidas as características físicas centrais dos semicondutores e dos dispositivos tecnologias mais importantes, neles baseados.

Apêndice A

1ª frequência de 2003

1. Indique de entre as dez afirmações seguintes quais são verdadeiras e quais são falsas.

Marque V ou F no respectivo. Resposta certa 1 ponto; resposta errada -1 ponto; pontuação/cotação máxima 10 pontos/4 valores; cotação mínima zero.

- i) Diz-se que ocorre uma mudança de fase sempre que ocorre alteração do estado físico da matéria. **F**
- ii) O princípio de incerteza de Heisenberg é responsável pelas forças de van der Waals. **F**
- iii) As energias das ligações de hidrogénio são da mesma ordem de grandeza na água e no H₂S. **F**
- iv) O diamante é um dos materiais mais duros porque cristaliza numa rede cúbica de faces centradas. **F**
- v) A rede hexagonal é uma das catorze redes espaciais de Bravais. **F**
- vi) A zona de Brillouin é definida como uma célula de Wigner-Seitz na rede directa. **F**
- vii) A ligação covalente origina, em geral, estruturas com agrupamento compacto. **F**
- viii) Quanto maior a energia de coesão de um sólido menor é a sua compressibilidade. **V**
- ix) Em geral, os metais cristalizam em estruturas compactas devido ao fluido electrónico formado pelos electrões de valência. **V**
- x) Os elementos nobres cristalizam maioritariamente na estrutura cúbica simples. **F**

2. No cloreto de potássio os iões de potássio têm um raio de 133 pm e os iões de cloro têm um raio de 181 pm. O KCl é um sólido iónico com a mesma estrutura do NaCl.

a) Determine a aresta da célula convencional cúbica do KCl;

Resolução: ver as aulas TPs. Ver também as aulas teóricas.

b) Calcule o factor de empacotamento do KCl;

Resolução: ver as aulas TPs. Ver também as aulas teóricas.

c) Sabendo que a massa dos átomos de cloro e de potássio é, respectivamente, $5,895 \times 10^{-26}$ kg e $6,493 \times 10^{-26}$ kg, determine a densidade do KCl.

Resolução: ver as aulas TPs. Ver também as aulas teóricas.

3. Numa estrutura cfc de átomos idênticos não pode ocorrer nenhuma reflexão para índices parcialmente pares e parcialmente ímpares.

a) Mostre que se todos os índices forem pares, ou ímpares, o factor de estrutura da base é 4 vezes o

factor de forma (ou factor de difusão) atómico, caso contrário é nulo.

Resolução: Ver Kittel, 2º capítulo. Ver também as aulas teóricas.

b) Explique porque que é que os espectros de difracção do KCl e do KBr são significativamente diferentes.

Resolução: Ver Kittel, 2º capítulo. Ver também as aulas teóricas.

4. Seja um sistema linear de $2N$ iões de carga eléctrica, alternadamente, $\pm q$, com uma energia potencial de repulsão $A \cdot R^{-n}$, entre átomos imediatamente vizinhos:

a) Prove que a energia do sistema no equilíbrio é dada por $U(R_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$;

Resolução: ver as aulas TPs. Ver também as aulas teóricas.

b) Mostre que o termo principal do trabalho realizado por unidade de comprimento para dilatar o sistema quando R_0 toma o valor $R_0(1 + \delta)$ é proporcional a $\frac{1}{2}\delta^2$ e indique a respectiva constante de proporcionalidade. Comente a validade das aproximações usadas.

Resolução: ver as aulas TPs. Ver também as aulas teóricas.

c) Caracteriza a deformação sofrida pelo sólido. Justifique.

Resolução: ver as aulas TPs. Ver também as aulas teóricas.

5. O árgon sólido cristaliza na estrutura cfc. A energia do sólido é dada por

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

onde $\sigma = 0,344$ nm e $\epsilon = 5,77 \times 10^{-22}$ J.

a) Determine a distância entre dois vizinhos mais próximos e o parâmetro da rede no equilíbrio;

Resolução: ver Kittel, 3º capítulo. Ver também aulas TPs.

b) Calcule o módulo de compressibilidade do sólido (se não responder à alínea anterior assuma $R_0 = 1,09\sigma$).

Resolução: ver Kittel, 3º capítulo. Ver também aulas TPs.

Apêndice B

2ª frequência de 2003

1. Indique de entre as dez afirmações seguintes quais são verdadeiras e quais são falsas.

Marque V ou F no \square respectivo. Resposta certa 1 ponto; resposta errada -1 ponto; cotação máxima 3 valores; cotação mínima zero.

- i) No regime de grandes comprimentos de onda, a relação de dispersão é da forma $\omega = vk$. **V**
- ii) No ramo óptico da relação de dispersão de uma rede diatómica $\omega(k)$ é praticamente constante. **V**
- iii) A amplitude máxima de vibração de um átomo da rede cristalina ocorre antes da fusão, sendo da ordem de 50% da distância interatómica. **F**
- iv) A zona de Brillouin é definida como uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. **V**
- v) A energia de vibração da rede varia continuamente, apenas a energia dos fonões está quantizada. **F**
- vi) O aumento de volume de um sólido é da ordem de 10% do volume a zero kelvin, no intervalo de 0 K até à temperatura de fusão. **F**
- vii) Num cristal, o momento linear não se conserva nos processos elásticos, embora a energia se conserve. **F**
- viii) Os termómetros de mercúrio funcionavam porque o coeficiente de expansão volumétrica do mercúrio era menor do que o do vidro. **F**
- ix) O volume de uma dada quantidade de água aumenta sempre com a temperatura. **F**
- x) Segundo a teoria clássica, a capacidade calorífica dos sólidos tende para 0, à medida que a temperatura diminui. **F**

2. Considere um sistema unidimensional de quatro átomos iguais de massa m , onde os átomos situados nas extremidades da cadeia estão fixos. A constante elástica entre átomos vizinhos é C .

a) Determine as forças que actuam sobre cada um dos átomos e escreva as equações de movimento para as coordenadas u_i ($i=1, 2, 3, \text{ e } 4$);

Resolução: ver as aulas TPs e as notas de FES, pp. 129-130.

b) Calcule as frequências próprias do sistema; Sol: $\omega_A = \sqrt{3C/m}$ e $\omega_B = \sqrt{C/m}$.

Resolução: ver as aulas TPs e as notas de FES, pp. 129-130 e 136-137.

c) Mostre que para as frequências próprias do sistema $u_2 = -u_3$ ou $u_2 = u_3$.

Resolução: Substituindo os valores das frequências próprias $\omega_{A,B}$ nos termos $-m\omega^2 u_i$ das equações de movimento obtidas na alínea anterior, obtém-se $u_2 = -u_3$ ou $u_2 = u_3$.

3. A curva de transmissão de radiação infravermelha monocromática através de um filme cristalino de NaCl com parâmetro de rede $a=0,56$ nm, apresenta um mínimo para o comprimento de onda $\lambda=61$ μm .

a) como explica a existência de um mínimo na curva de transmissão? Justifique;

Resolução:

O cristal NaCl pode ser modelizado por um cristal diatômico unidimensional. Segundo este modelo, a relação de dispersão para as vibrações da rede possui dois ramos (ver relação de dispersão abaixo): o ramo óptico e o ramo acústico (reproduzir a Figura 5.12). A frequência angular ω representa a frequência própria dos movimentos de vibração dos íons Na^+ e de Cl^- . As frequências próprias do ramo óptico ($\omega_+ \in [\omega_{+,min}, \omega_{+,max}]$) situam-se na região do infravermelho do espectro electromagnético (comprimentos de onda entre $2,5 \times 10^{-6}$ m e $1,5 \times 10^{-5}$ m). No caso do ramo acústico, as frequências próprias situam-se na banda acústica (comprimentos de onda superiores a $\sim 1 \times 10^{-4}$ m). Na presença de um estímulo externo, o cristal de NaCl absorve fortemente energia se a frequência angular do estímulo coincidir com uma das frequências próprias do cristal (processo de ressonância).

A radiação infravermelha monocromática com $\lambda=61$ μm possui frequência angular $\omega_{CE} = 2\pi c/\lambda \simeq 3,1 \times 10^{13}$ rad/s e um vector de onda $k_{CE} = 2\pi/\lambda = 1,03 \times 10^5$ m^{-1} . Este valor é muito menor que o vector de onda da rede correspondente à fronteira da primeira zona de Brillouin, $k = 2\pi/a = 5,6 \times 10^9$ m^{-1} . A absorção de fótons só ocorre de forma eficiente se o vector de onda for conservado no processo de absorção, i.e., $k = k_{CE}$. A frequência angular do ramo acústico para o vector de onda $k = 1,03 \times 10^5$ m^{-1} é muito menor que $\omega_{CE} = 3,1 \times 10^{13}$ rad/s (ver Figura 5.12). Pode-se concluir, portanto, que o mínimo na transmissão de radiação infravermelha com $\omega_{CE} = 3,1 \times 10^{13}$ rad/s, através do filme cristalino de NaCl, só pode ocorrer em consequência da absorção ressonante pelos modos ópticos do cristal.

Ver também Notas de FES, pp. 146-147.

b) tendo em conta a relação de dispersão $\omega_{\pm}^2 = C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - 4 \frac{\sin^2(ka/2)}{mM}}$ estime o valor:

b₁) da constante de força no NaCl;

Resolução:

Para valores de $ka \ll 1$, a relação de dispersão dos ramos ópticos é dada por: $\omega_+ = \sqrt{2C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$. Resolvendo em ordem a C , e tendo em conta que $\omega_+ \simeq \omega_{CE}$, obtém-se $C \simeq 11$ Nm^{-1} .

Ver também Notas de FES, pp. 146-147, e as aulas TPs.

b₂) da velocidade de grupo das ondas sonoras no NaCl, no limite de grandes comprimentos de onda;

Resolução:

A velocidade de grupo é dada por $v_g = \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k_0}$. No limite de grandes comprimentos de onda $ka \ll 1$ e $\sin^2(ka/2) \simeq (ka/2)^2$. A relação de dispersão para os modos acústicos toma a forma: $\omega_{\pm}^2 \simeq C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) - C \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - 4 \frac{(ka/2)^2}{mM}} = C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{mM}{(m+M)^2} (ka)^2} \right]$. Expandindo $\sqrt{1-x} \simeq 1 - \frac{1}{2}x$ obtém-

se $\omega_- \simeq \sqrt{\frac{Ca^2}{2(m+M)}}k$. Neste caso, $v_g = \left(\frac{\partial\omega}{\partial k}\right)_{k_0} \simeq \sqrt{\frac{Ca^2}{2(m+M)}} \sim 4214 \text{ ms}^{-1}$, usando $C = 11 \text{ Nm}^{-1}$, $a = 0,56 \times 10^{-9} \text{ m}$, $m_{Na} = 3,82 \times 10^{-26} \text{ kg}$ e $m_{Cl} = 5,89 \times 10^{-26} \text{ kg}$.

Ver também Notas de FES, pp. 146-147, e as aulas TPs.

b₃) do módulo de Young do NaCl.

Resolução:

Da teoria dos sólidos contínuos obtém-se (equação 5.99) $F_{\perp} \approx -\Upsilon \cdot a (u_{r+1} - u_r)$, onde Υ representa o módulo de Young. Tendo em conta que $F_{\perp} \approx -C (u_{r+1} - u_r)$, resulta $C \approx \Upsilon a$. O módulo de Young do NaCl é, portanto, $\Upsilon \approx C/a \sim 1,96 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$.

Ver também Notas de FES, pp. 146-147, e as aulas TPs.

4. Seja uma rede monoatômica unidimensional de comprimento L com parâmetro de rede a , cuja relação de dispersão é $\omega = \sqrt{2C/M} |\sin(ka/2)|$. Utilizando o modelo de Debye para as vibrações da rede, calcule, para temperaturas muito menores que a temperatura de Debye θ_D :

a) a velocidade de fase do som v_0 no limite de grandes comprimentos de onda;

Resolução: ver as aulas TPs e as notas de FES, pp. 133-134.

b) a densidade de estados dos fonões $D(\omega)$;

Resolução: ver as aulas TPs e as notas de FES, secção 5.5, pp. 141-142.

c) a capacidade calorífica a volume constante. Considere: $\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{6}$.

Resolução: ver as aulas TPs e as notas de FES, secção 5.6.5, pp. 165-166.

5. a) Mostre que, segundo a teoria quântica, a condutividade eléctrica de um metal é $\sigma = ne^2\tau/m_e$.

Resolução:

Se τ designar o tempo médio entre colisões, cada electrão, na presença de um campo eléctrico, sofre uma modificação na sua velocidade da ordem de $-e\tau\vec{E}/m_e$. A variação de momento linear $\vec{p} = m\vec{v}$ é $-e\vec{E}\tau$ e a alteração de vector de onda $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ é $-e\vec{E}\tau/\hbar$, que é o valor médio do vector de onda. A média das velocidades dos electrões é, portanto, $\langle \vec{v} \rangle = \hbar \langle \vec{k} \rangle / m_e$. A densidade de corrente $\vec{J} = -ne \langle \vec{v} \rangle$, é, então, dada por $\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E}$ (equação 6.82), onde n é o número de electrões de condução por unidade de volume. Comparando esta expressão com a forma local da lei de Ohm ($\vec{J} = \sigma \vec{E}$), a condutividade eléctrica toma a forma $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$ (equação 6.83).

Ver também Notas de FES, secção 6.3.2, pp. 195-196.

b) Indique as principais dificuldades da teoria clássica na explicação do comportamento de determinadas propriedades do gás de electrões dos metais;

Resolução:

O modelo clássico explica razoavelmente bem alguns resultados experimentais. Contudo, há um número de fenómenos que não são convenientemente explicados pelo modelo clássico de Drude e Lorentz.

Condutividade eléctrica

Por exemplo, usando apenas a expressão $\sigma = ne^2\tau/m_e$ não se pode explicar as reduções no valor

da condutividade dos metais por um factor de 10^4 apenas devido ao aumento de temperatura. Por outro lado, a relação $\sigma = ne^2\tau/m_e$ parece indicar que os metais bivalentes e trivalentes, i.e., metais que fornecem por átomo 2 ou 3 electrões para o gás de electrões, são melhores condutores de corrente eléctrica que os monovalentes. Porém, os resultados experimentais estão em desacordo com a previsão do modelo clássico. De facto os metais que apresentam maior condutividade são monovalentes: Ag, Cu, e Au.

Massa do electrão nos sólidos

O comportamento de um gás de electrões livres sob acção de um campo magnético está em desacordo com os resultados das experiências de ressonância do ciclotrão, que indicam que os valores da massa dos portadores de carga livres são, muitas vezes, diferentes da massa do electrão livre em repouso.

Coefficiente de Hall

Por outro lado, os resultados de medições do coeficiente de Hall indicam, muitas vezes, valores positivos, o que está em franco desacordo com a hipótese de serem apenas os electrões, cargas negativas, os portadores de carga livres nos metais. Este facto ocorre para metais como o zinco e o cádmio.

Propriedades térmicas

Os modelos clássicos do gás de electrões livres também não explicam completamente as propriedades térmicas dos metais como, por exemplo, a variação da capacidade calorífica com a temperatura, pois prevê que a capacidade calorífica molar, a alta temperatura, é dada por $C_V = 3(1 + \frac{p}{2})R$, onde p representa o número de electrões que cada átomo fornece para a ligação metálica, o que contraria o resultado experimental $C_V = 3R$. Isto é, estas estimativas estão em flagrante desacordo com os resultados experimentais. De facto, a capacidade calorífica dos metais, a alta temperatura, satisfaz a lei de Dulong e Petit, ou seja é igual a $3R$.

Ver também Notas de FES, secção 6.1.6.

Apêndice C

Exame de 2003 (época normal)

1. Indique de entre as dez afirmações seguintes quais são verdadeiras e quais são falsas.

Marque V ou F no \square respectivo. Resposta certa 1 ponto; resposta errada -1 ponto; pontuação máxima 10 pontos (4 valores); cotação mínima zero valores.

i) O espalhamento de electrões é muito usado para determinar as estruturas cristalinas da maioria dos sólidos. **F**

ii) A energia de coesão de um sólido depende do respectivo módulo de compressibilidade. **F**

iii) A separação dos ramos acústico e óptico da relação de dispersão de uma rede diatómica é mínima na fronteira da primeira zona de Brillouin. **V**

iv) Num metal, a zero kelvin, a energia de Fermi corresponde ao valor máximo da energia do electrão. **V**

v) Segundo a teoria quântica, à temperatura ambiente, a contribuição da nuvem electrónica num metal para a capacidade calorífica é da ordem de $3R$. **F**

vi) A relação energia-vector de onda para um gás de electrões livres apresenta descontinuidades nas fronteiras das zonas de Brillouin. **F**

vii) As funções de onda de Bloch apresentam a mesma periodicidade da rede cristalina. **V**

viii) Os valores positivos do coeficiente de Hall para alguns materiais são explicados pelo modelo de Kronig-Penny. **F**

ix) A massa efectiva de um electrão é dada por $m_e^* = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2}$, onde ε e k representam a energia e o vector de onda do electrão, respectivamente. **F**

x) O hiato de energia, um dos parâmetros mais importantes de um semiconductor é facilmente medido por métodos ópticos. **V**

2. A energia potencial de dois átomos de cripton separados por uma distância R é dada por: $U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$, potencial de Lennard-Jones, onde o primeiro termo é devido ao princípio de exclusão de Pauli e o segundo à atracção de van der Waals; ε e σ são parâmetros.

a) Determine a expressão da força entre os dois átomos de cripton, supondo que $\varepsilon=0,0141$ eV e $\sigma=0.365$ nm.

Resolução: Ver Kittel, 3º capítulo. Ver também as aulas teóricas e as TPs.

b) Desprezando a energia cinética dos átomos, determine a energia total de um sólido formado por N átomos de cripton.

Resolução: Ver Kittel, 3º capítulo. Ver também as aulas teóricas e as TPs.

c) Assumindo que o cripton cristaliza na estrutura cfc, calcule a razão R_0/σ no equilíbrio. Considere para a estrutura cfc $\Sigma_j p_{ij}^{-12} = 12.13$ e $\Sigma_j p_{ij}^{-6} = 14.45$.

Resolução: Ver Kittel, 3º capítulo. Ver também as aulas teóricas e as TPs.

d) Determine o valor da energia de coesão em termos de ε .

Resolução: Ver Kittel, 3º capítulo. Ver também as aulas teóricas e as TPs.

3. Considerar uma rede quadrada monoatômica na aproximação de Debye.

a) Considerando que a densidade de modos é $D(\omega) = B\omega$, determine o valor da constante B , em termos do número total de células unitárias N e da frequência de Debye ω_D .

Resolução: Ver as aulas TPs e o 6º capítulo das Notas de FES.

b) Determine a energia interna e a capacidade calorífica a altas temperaturas ($T \gg \theta_D$).

Resolução: Ver as aulas TPs e o 6º capítulo das Notas de FES.

c) Calcule a energia interna e a capacidade calorífica a baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$). Dado: $\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 2,4$.

Resolução: Ver as aulas TPs e o 6º capítulo das Notas de FES.

4. a) Derive o resultado de Drude e Lorentz para a condutividade eléctrica de um metal: $\sigma = ne^2\tau/m_e$.

Resolução: Ver as aulas teóricas e as Notas de FES, pps. 174-176.

b) O ouro tem resistividade $\rho = 2,2 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, a 300 K. Calcule o tempo médio entre colisões e o livre percurso médio dos electrões a esta temperatura. O ouro possui estrutura cfc com $a=0,408$ nm e massa atómica 194 u (1 u corresponde a $1,6 \times 10^{-27}$ kg).

Resolução:

Primeira parte: cálculo do tempo médio entre colisões τ

Conhecendo a resistividade, inverso da condutividade, $\rho = \sigma^{-1} = \left(\frac{ne^2\tau}{m_e}\right)^{-1}$, e a concentração de portadores pode-se determinar o tempo médio de vida entre colisões. A resistividade é dada no enunciado do problema. É necessário calcular a concentração de portadores, o que é possível tendo em conta que o ouro possui estrutura cfc com $a=0,408$ nm e massa atómica 194 u. Não esquecer de referir que o ouro é um elemento monovalente, i.e., cada átomo de ouro contribui apenas com um electrão para a nuvem condutora.

Segunda parte: cálculo do livre percurso médio dos electrões à temperatura de 300 K

O livre percurso médio dos electrões, Λ , entre duas colisões, é dado por $\Lambda = v\tau$, onde v representa a média dos módulos das velocidades dos electrões de condução. É necessário, portanto, determinar v .

Numa primeira aproximação, a aplicação de um campo eléctrico não muito elevado praticamente não altera a média dos módulos das velocidades do gás de electrões que forma a nuvem condutora do metal. Assim, à temperatura $T \neq 0$, a energia cinética média dos electrões corresponde apenas ao movimento

caótico de agitação térmica, i.e., a média dos módulos das velocidades dos electrões que compõem a nuvem condutora do metal é dada por: $v_t = \sqrt{3k_B T/m_e}$. Para $T \simeq 300$ K, $v_t \sim 10^5$ m/s.

Conhecidos os valores de τ e v determina-se Λ .

Ver ainda as Notas de FES, pps. 174-176.

5. a) Discuta a dependência na temperatura da condutividade térmica de um metal (contribuição electrónica + contribuição da rede).

Resolução: Ver as aulas teóricas e as Notas de FES, pps. 193-194 e 196-197.

b) Utilize a teoria de bandas de energia para explicar a ocorrência de metais divalentes que são condutores.

Resolução: Ver as aulas teóricas e as Notas de FES, pp. 215 e 217. Ver também Kittel, 7º capítulo.

Apêndice D

Exame de 2003 (época de recurso)

1. Indique de entre as dez afirmações seguintes quais são verdadeiras e quais são falsas.

Marque V ou F no \square respectivo. Resposta certa 1 ponto; resposta errada -1 ponto; pontuação máxima 10 pontos (4 valores); cotação mínima zero valores.

- i) O espalhamento de fótons de radiação visível é muito usado para determinar a estrutura cristalina dos sólidos. **F**
- ii) A energia de coesão de um sólido depende do número de electrões dos seus constituintes. **F**
- iii) A ligação metálica dá origem a materiais bastante duros como, por exemplo, o ouro. **F**
- iv) Numa primeira aproximação, a frequência angular dos modos do ramo acústico da relação de dispersão de uma rede diatómica, varia linearmente com o módulo do vector de onda na região de grandes comprimentos de onda. **V**
- v) Segundo a teoria quântica, à temperatura ambiente, a contribuição dos fonões para a capacidade calorífica de um semicondutor é da ordem de $3R$. **V**
- vi) Num metal, à temperatura T , a energia de Fermi corresponde ao valor máximo da energia do electrão. **F**
- vii) As funções de onda de Bloch são dadas pelo produto de uma função com a mesma periodicidade da rede cristalina com uma onda esférica. **F**
- viii) Os hiatos de energia na teoria de bandas correspondem às descontinuidades nas na relação energia-vector de onda. **V**
- ix) A massa efectiva de um electrão num material é sempre superior à massa do electrão livre. **F**
- x) O hiato de energia de um semicondutor típico é da ordem de 1 eV. **V**

2. O magnésio (Mg) cristaliza na estrutura hexagonal compacta (hcp), cujos parâmetros da rede são $a = 0,321$ nm e $c = 0,521$ nm. Considerando que o Mg se encontra à temperatura $T=0$ K:

- a) Calcule o volume da célula unitária;
- b) Calcule o número de átomos por célula unitária;
- c) Determine o factor de empacotamento;
- d) Sabendo que a massa atómica do Mg é 24,305 g, determine a densidade do Mg hcp.

Resolução: Ver Kittel, ° capítulo. Ver também as aulas aulas teóricas e as TPs.

3. Considere uma cadeia linear de 3 átomos iguais, com massa $m = 2,5 \times 10^{-26}$ kg e parâmetro de rede $a = 0.65$ nm. O deslocamento do átomo i da sua posição de equilíbrio é s_i , onde $i = 1, 2$ e 3 . Supondo que só ocorrem interações entre vizinhos próximos e que o primeiro átomo está fixo, determine:

- As equações de movimento para cada átomo, assumindo que a constante elástica é 8 N/m;
- As frequências próprias do sistema;
- A relação entre as amplitudes;
- A expressão da energia potencial do sistema em termos das amplitudes, para $t = 0$ s.

Resolução: Ver as aulas TPs e o ° capítulo das Notas de FES.

4. Mostre que para um gás de Fermi de electrões livres confinados numa amostra cúbica de lado L :

a) o número de electrões livres com energia menor ou igual a ε é $N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$, onde V é o volume do gás, $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$, e k representa o módulo do vector de onda;

b) a densidade de estados electrónicos é dada por $D(\varepsilon) = \frac{3N}{2\varepsilon}$.

Resolução:

Ver ainda as Notas de FES, pps. .

5. a) Discuta a dependência na temperatura da capacidade calorífica de um metal (contribuição electrónica + contribuição da rede).

b) Utilize a teoria de bandas de energia para explicar a ocorrência de metais, semicondutores e isoladores.

Resolução: Ver as aulas aulas teóricas e as Notas de FES, pp. e . Ver também Kittel, ° capítulo.

Apêndice E

The Nobel Prize in Physics 1901-2003: Physics and Technology

Adaptado de “The Nobel Prize: The First 100 Years”, By Erik B. Karlsson¹

E.1 What is Physics?

Physics is considered to be the most basic of the natural sciences. It deals with the fundamental constituents of matter and their interactions as well as the nature of atoms and the build-up of molecules and condensed matter. It tries to give unified descriptions of the behavior of matter as well as of radiation, covering as many types of phenomena as possible. In some of its applications, it comes close to the classical areas of chemistry, and in others there is a clear connection to the phenomena traditionally studied by astronomers. Present trends are even pointing toward a closer approach of some areas of physics and microbiology. Although chemistry and astronomy are clearly independent scientific disciplines, both use physics as a basis in the treatment of their respective problem areas, concepts and tools. To distinguish what is physics and chemistry in certain overlapping areas is often difficult. This has been illustrated several times in the history of the Nobel Prizes. Therefore, a few awards for chemistry will also be mentioned in the text that follows, particularly when they are closely connected to the works of the Physics Laureates themselves. As for astronomy, the situation is different since it has no Nobel Prizes of its own; it has therefore been natural from the start, to consider discoveries in astrophysics as possible candidates for Prizes in Physics.

E.2 Condensed matter

Crystals are characterized by a regular arrangement of atoms. Relatively soon after the discovery of the X-rays, it was realized by Max von Laue that such rays were diffracted when passing through crystalline solids, like light passing an optical grating. This effect is related to the fact that the wavelength of common X-ray sources happens to coincide with typical distances between atoms in these materials.

¹Now published as a chapter of the book: “The Nobel Prize: The First 100 Years”, Agneta Wallin Levinovitz and Nils Ringertz, eds., Imperial College Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2001. Last modified April 18, 2002. Copyright © 2002 The Nobel Foundation. The Official Web Site of The Nobel Foundation, <http://www.nobel.se/about/contact/index.html>.

It was first used systematically by Sir William Henry Bragg and William Lawrence Bragg (father and son) to measure interatomic distances and to analyse the geometrical arrangement of atoms in simple crystals. For their pioneering work on X-ray crystallography (which has later been developed to a high degree of sophistication), they received the Nobel Prize in Physics; Laue in 1914 and the Braggs in 1915.

The crystalline structure is the most stable of the different ways in which atoms can be organized to form a certain solid at the prevalent temperature and pressure conditions. In the 1930s Percy W. Bridgman invented devices by which very high pressures could be applied to different solid materials and studied changes in their crystalline, electric, magnetic and thermal properties. Many crystals undergo phase transitions under such extreme circumstances, with abrupt changes in the geometrical arrangements of their atoms at certain well-defined pressures. Bridgman received the Physics Prize in 1946 for his discoveries in the field of high pressure physics.

Low-energy neutrons became available in large numbers to the experimenters through the development of fission reactors in the 1940s. It was found that these neutrons, like X-rays, were useful for crystal structure determinations because their associated de Broglie wavelengths also fall in the range of typical interatomic distances in solids. Clifford G. Shull contributed strongly to the development of the neutron diffraction technique for crystal structure determination, and showed also that the regular arrangement of magnetic moments on atoms in ordered magnetic materials can give rise to neutron diffraction patterns, providing a new powerful tool for magnetic structure determination.

Shull was rewarded with the Physics Prize in 1994, together with Bertram N. Brockhouse, who specialized in another aspect of neutron scattering on condensed material: the small energy losses resulting when neutrons excite vibrational modes (phonons) in a crystalline lattice. For this purpose, Brockhouse developed the 3-axis neutron spectrometer, by which complete dispersion curves (phonon energies as function of wave vectors) could be obtained. Similar curves could be recorded for vibrations in magnetic lattices (the magnon modes).

John H. Van Vleck made significant contributions to the theory of magnetism in condensed matter in the years following the creation of quantum mechanics. He calculated the effects of chemical binding on the paramagnetic atoms and explained the effects of temperature and applied magnetic fields on their magnetism. In particular, he developed the theory of crystal field effects on the magnetism of transition metal compounds, which has been of great importance for understanding the function of active centers in compounds for laser physics as well as in biomolecules. He shared the Physics Prize in 1977 with Philip W. Anderson and Sir Nevill F. Mott (see below).

Magnetic atoms can have their moments all ordered in the same direction in each domain (ferromagnetism), with alternating “up” and “down” moments of the same size (simple antiferromagnets) or with more complicated patterns including different magnetic sublattices (ferrimagnets, etc). Louis E. F. Néel introduced basic models to describe antiferromagnetic and ferrimagnetic materials, which are important components in many solid state devices. They have been extensively studied by the aforementioned neutron diffraction techniques. Néel received one-half of the Physics Prize for 1970.

The geometric ordering of atoms in crystalline solids as well as the different kinds of magnetic order,

are examples of general ordering phenomena in nature when systems find an energetically favorable arrangement by choosing a certain state of symmetry. The critical phenomena, which occur when transitions between states of different symmetry are approached (for instance when temperature is changed), have a great degree of universality for different types of transitions, including the magnetic ones. Kenneth G. Wilson, who received the Physics Prize in 1982, developed the so-called renormalization theory for critical phenomena in connection with phase transitions, a theory which has also found application in certain field theories of particle physics.

Liquid crystals form a specific class of materials that show many interesting features, from the point of view of fundamental interactions in condensed matter as well as for technical applications. Pierre-Gilles de Gennes developed the theory for the behavior of liquid crystals and their transitions between different ordered phases (nematic, smectic, etc). He used also statistical mechanics to describe the arrangements and dynamics of polymer chains, thereby showing that methods developed for ordering phenomena in simple systems can be generalized to the complex ones occurring in "soft condensed matter." For this, he received the Physics Prize in 1991.

Another specific form of liquid that has received attention is liquid helium. At normal pressures, this substance remains liquid down to the lowest temperatures attainable. It also shows large isotope effects, since ^4He condenses to liquid at 4.2 K, while the more rare isotope ^3He remains in gaseous form down to 3.2 K. Helium was first liquefied by Heike Kamerlingh-Onnes in 1909. He received the Physics Prize in 1913 for the production of liquid helium and for his investigations of properties of matter at low temperatures. Lev D. Landau formulated fundamental concepts (e.g. the "Landau liquid") concerning many-body effects in condensed matter and applied them to the theory of liquid helium, explaining specific phenomena occurring in ^4He such as the superfluidity (see below), the "roton" excitations, and certain acoustic phenomena. He was awarded the Physics Prize in 1962.

Several of the experimental techniques used for the production and study of low temperature phenomena were developed by Pyotr L. Kapitsa in the 1920s and 30s. He studied many aspects of liquid ^4He and showed that it was superfluid (i.e. flowing without friction) below 2.2 K. The superfluid state was later understood to be a manifestation of macroscopic quantum coherence in a Bose-Einstein type of condensate (theoretically predicted in 1920) with many features in common with the superconducting state for electrons in certain conductors. Kapitsa received one-half of the Physics Prize for 1978.

In liquid ^3He , additional, unique phenomena show up because each He nucleus has a non-zero spin in contrast to those of ^4He . Thus, it is a fermion type of particle, and should not be able to participate in Bose-Einstein condensation, which works only for bosons. However, like in superconductivity (see below) pairs of spin half particles can form "quasi-bosons" that can condense into a superfluid phase. Superfluidity in ^3He , whose transition temperature is reduced by a factor of a thousand compared to that of liquid ^4He , was discovered by David M. Lee, Douglas D. Osheroff and Robert C. Richardson, who received the Physics Prize in 1996. They observed three different superfluid phases, showing complex vortex structures and interesting quantum behavior.

Electrons in condensed matter can be localized to their respective atoms as in insulators, or they can

be free to move between atomic sites, as in conductors and semiconductors. In the beginning of the 20th century, it was known that metals emitted electrons when heated to high temperatures, but it was not clear whether this was due only to thermal excitation of the electrons or if chemical interactions with the surrounding gas were also involved. Through experiments carried out in high vacuum, Owen W. Richardson could finally establish that electron emission is a purely thermionic effect and a law based on the velocity distribution of electrons in the metal could be formulated. For this, Richardson received the Physics Prize in 1928 (awarded in 1929.)

The electronic structure determines the electric, magnetic, and optical properties of solids and is also of major importance for their mechanical and thermal behavior. It has been one of the major tasks of physicists in the 20th century to measure the states and dynamics of electrons and model their behavior so as to understand how they organize themselves in various types of solids. It is natural that the most unexpected and extreme manifestations of electron behavior have attracted the strongest interest in the community of solid state physicists. This is also reflected in the Nobel Prize in Physics: several prizes have been awarded for discoveries connected with superconductivity and for some of the very specific effects displayed in certain semiconducting materials.

Superconductivity was discovered as early as 1911 by Kamerlingh-Onnes, who noticed that the electrical resistivity of mercury dropped to less than one billionth of its ordinary value when it was cooled well below a transition temperature of T_c , which is about 4 K. As mentioned earlier, he received the Physics Prize in 1913. However, it would take a very long period of time before it was understood why electrons could flow without resistance in certain conductors at low temperature. But in the beginning of the 1960s Leon N. Cooper, John Bardeen and J. Robert Schrieffer formulated a theory based on the idea that pairs of electrons (with opposite spins and directions of motion) can lower their energy by an amount E_g by sharing exactly the same deformation of the crystalline lattice as they move. Such "Cooper pairs" act as bosonic particles. This allows them to move as a coherent macroscopic fluid, undisturbed as long as the thermal excitations (of energy $k_B T$) are lower in energy than the energy E_g gained by the pair formation. The so-called BCS theory was rewarded with the Physics Prize in 1972.

This breakthrough in the understanding of the quantum mechanical basis led to further progress in superconducting circuits and components: Brian D. Josephson analyzed the transfer of superconducting carriers between two superconducting metals, separated by a very thin layer of normal-conducting material. He found that the quantum phase, which determines the transport properties, is an oscillating function of the voltage applied over this kind of junction. The Josephson effect has important applications in precision measurements, since it establishes a relation between voltage and frequency scales. Josephson received one-half of the Physics Prize for 1973. Ivar Giaever, who invented and studied the detailed properties of the "tunnel junction," an electronic component based on superconductivity, shared the second half with Leo Esaki for work on tunneling phenomena in semiconductors (see below).

Although a considerable number of new superconducting alloys and compounds were discovered over the first 75 years that followed Kamerlingh-Onnes' discovery, it seemed as if superconductivity would forever remain a typical low temperature phenomenon, with the limit for transition temperatures slightly

above 20 K. It therefore came as a total surprise when J. Georg Bednorz and K. Alexander Müller showed that a lanthanum-copper oxide could be made superconducting up to 35 K by doping it with small amounts of barium. Soon thereafter, other laboratories reported that cuprates of similar structure were superconducting up to about 100 K. This discovery of "high temperature superconductors" triggered one of the greatest efforts in modern physics: to understand the basic mechanism for superconductivity in these extraordinary materials. Bednorz and Müller shared the Physics Prize in 1987.

Electron motion in the normal conducting state of metals has been modeled theoretically with increasing degree of sophistication ever since the advent of quantum mechanics. One of the early major steps was the introduction of the Bloch wave concept, named after Felix Bloch (half of the Physics Prize for magnetic resonance in 1952). Another important concept, "the electron fluid" in conductors, was introduced by Lev Landau (see liquid He). Philip W. Anderson made several important contributions to the theory of electronic structures in metallic systems, in particular concerning the effects of inhomogeneities in alloys and magnetic impurity atoms in metals. Nevill F. Mott worked on the general conditions for electron conductivity in solids and formulated rules for the point at which an insulator becomes a conductor (the Mott transition) when composition or external parameters are changed. Anderson and Mott shared the 1977 Physics Prize with John H. Van Vleck for their theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems.

An early Physics Prize (1920) was given to Charles E. Guillaume for his discovery that the electric resistance of certain nickel steels, so-called "invar" alloys, was practically zero. This prize was mainly motivated by the importance of these alloys for precision measurements in physics and geodesy, in particular when referring to the standard meter in Paris. The invar alloys have been extensively used in all kinds of high-precision mechanical devices, watches, etc. The theoretical background for this temperature independence has been explained only recently. Also very recently (1998), Walter Kohn was recognized by a Nobel Prize in Chemistry for his methods of treating quantum exchange correlations, by which important limitations for the predictive power of electronic structure calculations, in solids as well as molecules, have been overcome.

In semiconductors, electron mobility is strongly reduced because there are forbidden regions for the energy of the electrons that take part in conduction, the "energy gaps." It was only after the basic roles of doping of ultra-pure silicon (and later other semiconducting materials) with chosen electron-donating or electron-accepting agents were understood, that semiconductors could be used as components in electronic engineering. William B. Shockley, John Bardeen (see also BSC theory) and Walter H. Brattain carried out fundamental investigations of semiconductors and developed the first transistor. This was the beginning of the era of "solid state electronics". They shared the Physics Prize in 1956.

Later, Leo Esaki developed the tunnel diode, an electronic component that has a negative differential resistance, a technically interesting property. It is composed of two heavily *n* and *p* doped semiconductors, that have an excess of electrons on one side of the junction and a deficit on the other. The tunneling effect occurs at bias voltages larger than the gap in the semi-conductors. He shared the Physics Prize for 1973 with Brian D. Josephson.

With modern techniques it is possible to build up well-defined, thin-layered structures of different semiconducting materials, in direct contact with each other. With such "heterostructures" one is not limited to the band-gaps provided by semi-conducting materials like silicon and germanium. Herbert Kroemer analysed theoretically the mobility of electrons and holes in heterostructure junctions. His propositions led to the build up of transistors with much improved characteristics, later called HEMTs (high electron mobility transistors), which are very important in today's high-speed electronics. Kroemer suggested also, at about the same time as Zhores I. Alferov, the use of heterostructures to provide conditions for laser action. This marked the beginning of the era of modern optoelectronic devices now used in laser diodes, C-D players, bar code readers and fiber optics communication. Alferov and Kroemer shared one-half the Physics Prize for the year 2000. The other half went to Jack S. Kilby, co-inventor of the integrated circuit (see the next section on Physics and Technology).

By applying proper electrode voltages to such systems one can form "inversion layers," where charge carriers move essentially only in two dimensions. Such layers have turned out to have some quite unexpected and interesting properties. In 1982, Klaus von Klitzing discovered the quantized Hall effect. When a strong magnetic field is applied perpendicular to the plane of a quasi two-dimensional layer, the quantum conditions are such that an increase of magnetic field does not give rise to a linear increase of voltage on the edges of the sample, but a step-wise one. Between these steps, the Hall resistance is $\frac{h}{ie^2}$, where i 's are integers corresponding to the quantized electron orbits in the plane. Since this provides a possibility to measure the ratio between two fundamental constants very exactly, it has important consequences for measurement technology. von Klitzing received the Physics Prize in 1985.

A further surprise came shortly afterwards when Daniel C. Tsui and Horst L. Störmer made refined studies of the quantum Hall effect using inversion layers in materials of ultra-high purity. Plateaus appeared in the Hall effect not only for magnetic fields corresponding to the filling of orbits with one, two, three, etc, electron charges, but also for fields corresponding to fractional charges! This could be understood only in terms of a new kind of quantum fluid, where the motion of independent electrons of charge e is replaced by excitations in a multi-particle system which behave (in a strong magnetic field) as if charges of $e/3$, $e/5$, etc were involved. Robert B. Laughlin developed the theory that describes this new state of matter and shared the 1998 Physics Prize with Tsui and Störmer.

Sometimes, discoveries made in one field of physics turn out to have important applications in quite different areas. One example, of relevance for solid state physics, is the observation by Rudolf L. Mössbauer in the late 50s, that nuclei in "absorber" atoms can be resonantly excited by γ rays from suitably chosen "emitter" atoms, if the atoms in both cases are bound in such a way that recoils are eliminated. The quantized energies of the nuclei in the internal electric and magnetic fields of the solid can be measured since they correspond to different positions of the resonances, which are extremely sharp. This turned out to be important for the determination of electronic and magnetic structure of many substances and Mössbauer received half the Physics Prize in 1961 and R. Hofstadter the other half.

E.3 Physics and Technology

Many of the discoveries and theories mentioned so far in this survey have had an impact on the development of technical devices; by opening completely new fields of physics or by providing ideas upon which such devices can be built. Conspicuous examples are the works of Shockley, Bardeen, and Brattain which led to the transistors and started a revolution in electronics, and the basic research by Townes, Basov, and Prokhorov which led to the development of masers and lasers. It could also be mentioned that particle accelerators are now important tools in several areas of materials science and in medicine. Other works honored by Nobel Prizes have had a more direct technical motivation, or have turned out to be of particular importance for the construction of measuring devices for the development of communication and information.

An early Physics Prize (1912) was given to Nils Gustaf Dalén for his invention of an automatic “sun-valve,” extensively used for lighting beacons and light buoys. It was based on the difference in heat radiation from reflecting and black bodies: one out of three parallel bars in his device was blackened, which gave rise to a difference in heat absorption and length expansion of the bars during sunshine hours. This effect was used to automatically switch off the gas supply in daytime, eliminating much of the need for maintenance at sea.

Optical instrumentation and techniques have been the topics for prizes at several occasions. Around the turn of the century, Gabriel Lippmann developed a method for color photography using interference of light. A mirror was placed in contact with the emulsion of a photographic plate in such a way that when it was illuminated, reflection in the mirror gave rise to standing waves in the emulsion. Developing resulted in a stratification of the grains of silver and when such a plate was looked at in a mirror, the picture was reproduced in its natural colors. The Physics Prize in 1908 was awarded to Lippmann. Unfortunately, Lippmann’s method requires very long exposure times. It has later been superseded by other techniques for photography but has found new applications in high-quality holograms. In optical microscopy it was shown by Frits Zernike that even very weakly absorbing (virtually transparent) objects can be made visible if they consist of regions with different refractive indices. In Zernike’s “phase-contrast microscope” it is possible to distinguish patches of light that have undergone different phase changes caused by this kind of inhomogeneity. This microscope has been of particular importance for observing details in biological samples. Zernike received the Physics Prize in 1953. In the 1940s, Dennis Gabor laid down the principles of holography. He predicted that if an incident beam of light is allowed to interfere with radiation reflected from a two-dimensional array of points in space, it would be possible to reproduce a three-dimensional picture of an object. However, the realization of this idea had to await the invention of lasers, which could provide the coherent light necessary for such interference phenomena to be observed. Gabor was awarded the Physics Prize in 1971. Electron microscopy has had an enormous impact on many fields of natural sciences. Soon after the wave nature of electrons was clarified by C. J. Davisson and G. P. Thomson, it was realized that the short wavelengths of high energy electrons would make possible a much increased magnification and resolution as compared to optical microscopes. Ernst Ruska made fundamental studies in electron optics and designed the first working electron microscope

early in the 1930s. However, it would take more than 50 years before this was recognized by a Nobel Prize.

Ruska obtained half of the Physics Prize for 1986, while the other half was shared between Gerd Binnig and Heinrich Rohrer, who had developed a completely different way to obtain pictures with extremely high resolution. Their method is applicable to surfaces of solids and is based on the tunneling of electrons from very thin metallic tips to atoms on the surface when the tip is moved at very close distance to it (about 1 nm). By keeping the tunneling current constant a moving tip can be made to follow the topography of the surface, and pictures are obtained by scanning over the area of interest. By this method, single atoms on surfaces can be visualized.

Radio communication is one of the great technical achievements of the 20th century. Guglielmo Marconi experimented in the 1890s with the newly discovered Hertzian waves. He was the first one to connect one of the terminals of the oscillator to the ground and the other one to a high vertical wire, the "antenna," with a similar arrangement at the receiving station. While Hertz' original experiments were made within a laboratory, Marconi could extend signal transmission to distances of several kilometers. Further improvement was made by Carl Ferdinand Braun (also father of the "Braunian tube," an early cathode ray oscilloscope), who introduced resonant circuits in the Hertzian oscillators. The tunability and the possibility of producing relatively undamped outgoing oscillations greatly increased the transmission range, and in 1901 Marconi succeeded in establishing radio connection across the Atlantic. Marconi and Braun shared the 1909 Nobel Prize in Physics.

At this stage, it was not understood how radio waves could reach distant places (practically "on the other side of the earth"), keeping in mind that they were known to be of the same nature as light, which propagates in straight lines in free space. Sir Edward V. Appleton finally proved experimentally that an earlier suggestion by Heaviside and Kennelly, that radio waves were reflected between different conducting layers in the atmosphere, was the correct explanation. Appleton measured the interference of the direct and reflected waves at various wavelengths and could determine the height of Heaviside's layer; in addition he found another one at a higher level which still bears his name. Appleton received the Physics Prize in 1947.

Progress in nuclear and particle physics has always been strongly dependent on advanced technology (and sometimes a driving force behind it). This was already illustrated in connection with the works of Cockcroft and Walton and of Lawrence, who developed linear electrostatic accelerators and cyclotrons, respectively. Detection of high energy particles is also a technological challenge, the success of which has been recognized by several Nobel Prizes.

The Physics Prize in 1958 was jointly awarded to Pavel A. Cherenkov, Il'ja M. Frank and Igor Y. Tamm for their discovery and interpretation of the Cherenkov effect. This is the emission of light, within a cone of specific opening angle around the path of a charged particle, when its velocity exceeds the velocity of light in the medium in which it moves. Since this cone angle can be used to determine the velocity of the particle, the work by these three physicists soon became the basis for fruitful detector developments.

The visualization of the paths of particles taking part in reactions is necessary for the correct interpretation of events occurring at high energies. Early experiments at relatively low energies used the tracks left in photographic emulsions. Charles T. R. Wilson developed a chamber in which particles were made visible by the fact that they leave tracks of ionized gas behind them. In the Wilson chamber the gas is made to expand suddenly, which lowers the temperature and leads to condensation of vapour around the ionized spots; these drops are then photographed in strong light. Wilson received half of the Physics Prize in 1927, the other half was awarded to Arthur H. Compton.

A further step in the same direction came much later when Donald A. Glaser invented the “bubble chamber.” In the 1950s accelerators had reached energies of 20-30 GeV and earlier methods were inadequate; for the Wilson chamber the path lengths in the gas would have been excessive. The atomic nuclei in a bubble chamber (usually containing liquid hydrogen) are used as targets, and the tracks of produced particles can be followed. At the temperature of operation the liquid is superheated and any discontinuity, like an ionized region, immediately leads to the formation of small bubbles. Essential improvements were made by Luis W. Alvarez, in particular concerning recording techniques and data analysis. His work contributed to a fast extension of the number of known elementary particles then known, in particular the so-called “resonances” (which were later understood as excited states of systems composed of quarks and gluons). Glaser received the Physics Prize in 1960 and Alvarez in 1968.

Bubble chambers were, up to the end of the 80s, the work horses of all high energy physics laboratories but have later been superseded by electronic detection systems. The latest step in detector development recognized by a Nobel Prize (in 1992) is the work of Georges Charpak. He studied in detail the ionization processes in gases and invented the “wire chamber,” a gas-filled detector where densely-spaced wires pick up electric signals near the points of ionization, by which the paths of particles can be followed. The wire chamber and its followers, the time projection chamber and several large wire chamber/scintillator/Cherenkov detector arrangements, combined into complex systems, has made possible the selective search for extremely rare events (like heavy quark production), which are hidden in strong backgrounds of other signals.

The first Nobel Prize (2000) in the new millennium was awarded in half to Jack S. Kilby for achievements that laid the foundations for the present information technology. In 1958, he fabricated the first integrated circuit where all electronic components are built on on single block of semi-conducting material, later called “chip.” This opened the way for miniaturization and mass production of electronic circuits. In combination with the development of components based on heterostructures described in an earlier section (for which Alferov and Kroemer shared the other half of the Prize), this has led to the “IT-revolution” that has reshaped so much our present society.

E.4 Further Remarks

In reading the present survey, it should be kept in mind that the number of Nobel awards is limited (according to the present rules, at most 3 persons can share a Nobel Prize each year). So far, 163 laureates have received Nobel Prizes for achievements in physics. Often, during the selection process, committees

have had to leave out several other important, “near Nobel-worthy” contributions. For obvious reasons, it has not been possible to mention any of these other names and contributions in this survey. Still, the very fact that a relatively coherent account of the development of physics can be formulated, hinging as here on the ideas and experiments made by Nobel Laureates, can be taken as a testimony that most of the essential features in this fascinating journey towards an understanding of the world we inhabit have been covered by the Nobel Prizes in Physics.