

Universidade do Algarve

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Física

Física do Estado Sólido

Ano lectivo 2005-06

Cursos de Física e Química e Eng. Física

3º ano, 2º semestre

(<http://w3.ualg.pt/~jlongras/fes.html>)

Docente: José Figueiredo

(gab. C2-3.47-1, jlongras@ualg.pt)

Nota Prévia

Estes acetatos destinam-se a alunos de cursos da área de Física da Universidade do Algarve da disciplina de Física do Estado Sólido. Não dispensam ou substituem, aliás recomendam vivamente, a frequência das aulas e a consulta (sempre que sejam consideradas insuficientes) de outras fontes, nomeadamente as citadas na bibliografia, servindo apenas para compensar a falta de aptidão para o desenho (e não só) do docente e ao mesmo tempo facilitar a vida ao aluno, orientando-o no seu estudo. E só «cobrem» a matéria até às **Ligações Cristalinas**.

Na leccionação das matérias, no contexto dos programas, procuro apresentar os assuntos mostrando os avanços e recuos característicos do processo científico. Atalho no que respeita à “catequização” e ao “papagueio”, esforçando-me por promover atitudes conducentes à resolução de novos problemas e à aprendizagem a partir do erro. Tenho presente que “ensinar é apenas ajudar a aprender”, e que “ensinar não é função vital, porque não tem o fim em si mesma; a função vital é aprender”, e que para aprender é necessário *aprender a pensar*, e ler, ler muito, pois «quase todo o conhecimento está escrito», sem esquecer de meditar sobre o que se lê, enquanto e após se ter lido.

Dado que “saber não equivale a ser-se muito esperto”, o discernimento e a capacidade de utilizar e coordenar a informação são a chave para o êxito, sem desconsiderar que é a quantidade de informação a que vamos tendo acesso que alimenta o nosso progresso pessoal. Nesta óptica, procuro que as minhas aulas e os elementos didácticos que coloco à disposição dos alunos, não sejam apenas uma obra de copista, mas derivem de um processo de real investigação, em que, dentro do possível, sejam apresentados os temas actualizados (*podia ser mais ...*).

Espera-se que o aluno faça um trabalho sério, empenhado e seja um leitor atento. Após assistir às aulas, deve estudar todos os assuntos por si, tentar fazer os problemas e, se necessário, voltar a ler os textos relevantes ao problema. Deve ter sempre presente que a aprendizagem ocorre pensando criticamente nos assunto e resolvendo problemas «antigos» e novos.

Convém referir que estes acetatos podem conter (e têm com certeza) erros involuntários (de dactilografia, de “copiar e colar”, ou de outra natureza). Agradece-se a comunicação dos mesmos, bem como o envio de comentários, para jlongras@ualg.pt.

O autor agradece à Professora Ana Rodrigues toda a colaboração prestada.

Bom trabalho!

Gambelas, Abril de 2006

O docente, José Figueiredo,

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

URL: <http://w3.ualg.pt/~jlongras/>; <http://w3.ualg.pt/~jlongras/fes.html>; E-mail: jlongras@ualg.pt

Programa

- 1- Introdução à Física da Matéria Condensada
- 2- Estruturas Cristalinas
- 3- Rede Recíproca e Difracção em Cristais
- 4- Ligações Cristalinas
- 6- Dinâmica da Rede e Propriedades Térmicas
- 7- Propriedades Eléctricas do Metais
- 8- Semicondutores e Dieléctricos

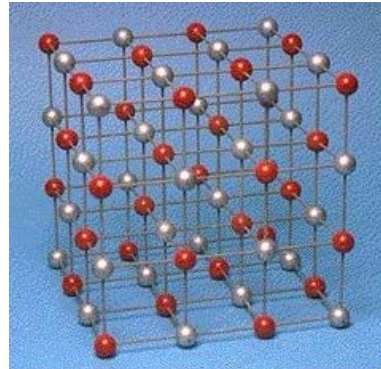
Bibliografia

Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel, John Wiley & Sons, Inc., 1996.

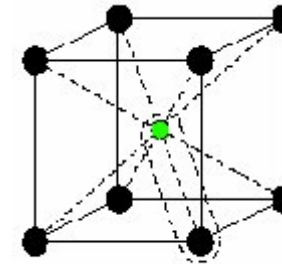
28 aulas previstas

Tipos de Ligação

iónica, *cloreto de sódio*



cloreto
de
sódio

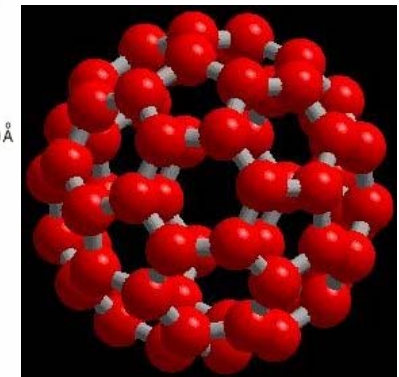
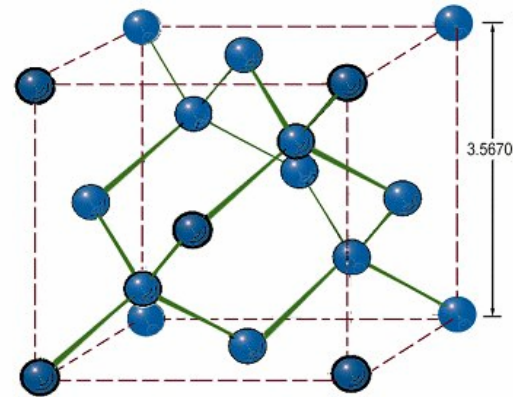


NaCl



metálica, *cobre*

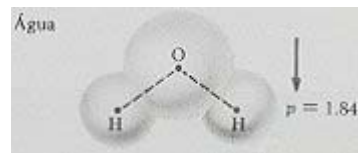
covalente, *diamante*



diamante

de van der Waals-London,
sólidos de gases nobres

pontes de hidrogénio, *gelo*



CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

Prof. MARCELO POLACHINI
 © Quimicattual (2000) - todos os direitos reservados
www.quimicattual.com.br

IA 1																		VIIA 17										VIIIA 18																																																			
Hidrogênio 1,00784 (7) H																		Boro 10,811 (7) B										Hélio 4,002602 (2) He																																																			
Li 6,941 (2) Li		Berílio 9,012182 (3) Be												Carbono 12,0107 (8) C	Nitrogênio 14,0067 (2) N	Oxigênio 15,9994 (3) O	Fluor 18,9984032(5) F	Neônio 20,1797 (6) Ne																																																													
Sódio 22,989770 (2) Na		Magnésio 24,3050 (6) Mg												Alumínio 26,981538 (2) Al	Silício 28,0855 (3) Si	Fósforo 30,973761 (2) P	Enxofre 32,065 (5) S	Cloro 35,453 (2) Cl	Árgônio 36,48 (1) Ar																																																												
																		III 3	IV 4	V 5	VI 6	VII 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	IX 11	X 12																																																				
Potássio 39,0983 (1) K		Cálcio 40,078 (4) Ca		Escândio 44,955910 (8) Sc	Titânio 47,867 (1) Ti	Vanádio 50,9415 (1) V	Cromo 51,9961 (6) Cr	Manganês 54,938049 (9) Mn	Ferro 55,845 (2) Fe	Cobalto 58,933200 (9) Co	Níquel 58,6934 (2) Ni	Cobre 63,546 (3) Cu	Zinco 65,39 (2) Zn	Gálio 69,723 (1) Ga	Germânio 72,64 (1) Ge	Arsênio 74,92160 (2) As	Selênio 78,96 (3) Se	Bromo 79,904 (1) Br	Criptônio 83,80 (1) Kr																																																												
Rubídio 85,4678 (2) Rb		Estrôncio 87,62 (1) Sr		Ítrio 88,90585 (2) Y	Zircônio 91,224 (2) Zr	Nióbio 92,90638 (2) Nb	Molibdênio 95,94 (1) Mo	Tecnécio [99] Tc	Rutênio 101,07 (2) Ru	Ródio 102,90550 (2) Rh	Paládio 106,42 (1) Pd	Prata 107,8682 (2) Ag	Cádmio 112,411 (8) Cd	Índio 114,818 (3) In	Estanho 118,710 (7) Sn	Antimônio 121,760 (1) Sb	Telúrio 127,60 (3) Te	Iodo 126,90447 (3) I	Xenônio 131,29 (6) Xe																																																												
Césio 132,90545 (2) Cs		Bário 137,327 (7) Ba		Lantânio 138,9055 (2) La	Hafnio 178,49 (2) Hf	Tântalo 180,9479 (1) Ta	Tungstênio 183,84 (1) W	Rênio 186,207 (1) Re	Ósmio 190,23 (3) Os	Írídio 192,227 (3) Ir	Platina 195,078 (2) Pt	Ouro 196,96655 (2) Au	Mercúrio 200,59 (2) Hg	Tálio 204,3833 (2) Tl	Chumbo 207,2 (1) Pb	Bismuto 208,98038 (2) Bi	Polônio [209] Po	Astató [210] At	Radônio [222] Rn																																																												
Frâncio [223] Fr		Rádio [226] Ra		Actínio [227] Ac	Rutherfordio [261] Rf	Dúbnio [262] Db	Seabórgio [263] Sg	Bóhrio [264] Bh	Hássio [265] Hs	Meitnério [266] Mt	Ununílio [269] Uun	Ununúlio [272] Uuu	Ununbílio [277] Uub	Ununquádio [285] Uuq																																																																	
Magnésio 24,305 Mg		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td colspan="2">Lantânio 138,9055 (2) La</td> <td colspan="2">Cério 140,116 (1) Ce</td> <td colspan="2">Praseodímio 140,90785 (2) Pr</td> <td colspan="2">Neodímio 144,24 (3) Nd</td> <td colspan="2">Promécio [145] Pm</td> <td colspan="2">Samário 150,36 (3) Sm</td> <td colspan="2">Európio 151,964 (1) Eu</td> <td colspan="2">Gadolinio 157,25 (3) Gd</td> <td colspan="2">Térbio 158,92534 (2) Tb</td> <td colspan="2">Disprósio 162,50 (3) Dy</td> <td colspan="2">Hólmio 164,93032 (2) Ho</td> <td colspan="2">Érbio 167,259 (3) Er</td> <td colspan="2">Túlio 168,93421 (2) Tm</td> <td colspan="2">Íterbio 173,04 (3) Yb</td> <td colspan="2">Lutécio 174,967 (1) Lu</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Actínio [227] Ac</td> <td colspan="2">Tório 232,0381 (1) Th</td> <td colspan="2">Protactínio 231,03588 (2) Pa</td> <td colspan="2">Urânio 238,02891 (3) U</td> <td colspan="2">Netúnio [237] Np</td> <td colspan="2">Plutónio [244] Pu</td> <td colspan="2">Americio [243] Am</td> <td colspan="2">Cúrio [247] Cm</td> <td colspan="2">Berquílio [247] Bk</td> <td colspan="2">Califórnio [251] Cf</td> <td colspan="2">Einsteinio [252] Es</td> <td colspan="2">Férmio [257] Fm</td> <td colspan="2">Mendelévio [258] Md</td> <td colspan="2">Nobélio [259] No</td> <td colspan="2">Lurêncio [262] Lr</td> </tr> </table>																		Lantânio 138,9055 (2) La		Cério 140,116 (1) Ce		Praseodímio 140,90785 (2) Pr		Neodímio 144,24 (3) Nd		Promécio [145] Pm		Samário 150,36 (3) Sm		Európio 151,964 (1) Eu		Gadolinio 157,25 (3) Gd		Térbio 158,92534 (2) Tb		Disprósio 162,50 (3) Dy		Hólmio 164,93032 (2) Ho		Érbio 167,259 (3) Er		Túlio 168,93421 (2) Tm		Íterbio 173,04 (3) Yb		Lutécio 174,967 (1) Lu		Actínio [227] Ac		Tório 232,0381 (1) Th		Protactínio 231,03588 (2) Pa		Urânio 238,02891 (3) U		Netúnio [237] Np		Plutónio [244] Pu		Americio [243] Am		Cúrio [247] Cm		Berquílio [247] Bk		Califórnio [251] Cf		Einsteinio [252] Es		Férmio [257] Fm		Mendelévio [258] Md		Nobélio [259] No		Lurêncio [262] Lr	
Lantânio 138,9055 (2) La		Cério 140,116 (1) Ce		Praseodímio 140,90785 (2) Pr		Neodímio 144,24 (3) Nd		Promécio [145] Pm		Samário 150,36 (3) Sm		Európio 151,964 (1) Eu		Gadolinio 157,25 (3) Gd		Térbio 158,92534 (2) Tb		Disprósio 162,50 (3) Dy		Hólmio 164,93032 (2) Ho		Érbio 167,259 (3) Er		Túlio 168,93421 (2) Tm		Íterbio 173,04 (3) Yb		Lutécio 174,967 (1) Lu																																																			
Actínio [227] Ac		Tório 232,0381 (1) Th		Protactínio 231,03588 (2) Pa		Urânio 238,02891 (3) U		Netúnio [237] Np		Plutónio [244] Pu		Americio [243] Am		Cúrio [247] Cm		Berquílio [247] Bk		Califórnio [251] Cf		Einsteinio [252] Es		Férmio [257] Fm		Mendelévio [258] Md		Nobélio [259] No		Lurêncio [262] Lr																																																			

Nome do Elemento
Massa Atômica (relativa ao isótopo ¹²C = 12,000... u)
Simbolo
Estado Físico a 25° C e 1 atm
Número Atômico (Z)

Sólido (laranja)
Líquido (verde)
Gasoso (amarelo)
Semimetálico (verde-claro)

Hidrogênio (laranja) **Metais** (laranja claro) **Semimetais** (verde-claro) **Ametais** (amarelo) **Gases Nobres** (azul claro) **Lantanóides** (verde) **Actinóides** (laranja escuro)

* De acordo com a última deliberação da Comissão de Massas Atômicas e Abundâncias Isotópicas da IUPAC, durante a 40ª Reunião Geral da IUPAC em Berlim, Alemanha (Agosto de 1999)

Classificação dos Materiais

- **sólidos cristalinos**
- **sólidos poli-cristalinos**
- **sólidos amorfos**
- **sólidos iónicos**
- **sólidos covalentes**
- **metais**
- **semicondutores**
- **vidros e cerâmicas**
- **materiais orgânicos**
- **crístais líquidos**
- **polímeros**
- **materiais moleculares**
- **novos materiais e filmes fines**

Principais Propriedades Macroscópicas da Matéria

- **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:**

caiem nesta categoria a condutibilidade calorífica, 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 seu grau de pureza.

- **propriedades ópticas:**

entre estas contam-se a cor, o brilho, o índice de refração e o coeficiente de absorção.

- **propriedades eléctricas:**

a condutibilidade eléctrica é a propriedade eléctrica por excelência.

- **propriedades magnéticas:**

entre estas conta-se o ferromagnetismo exibido por alguns metais, designadamente o ferro, o cobalto e o níquel. Estes metais adquirem uma elevada magnetização quando actuados por um campo magnético e mantêm-na na ausência desse campo.

Modelos usados no estudo de fenómenos da matéria condensada

- clássicos
- semi-clássicos
- totalmente quânticos

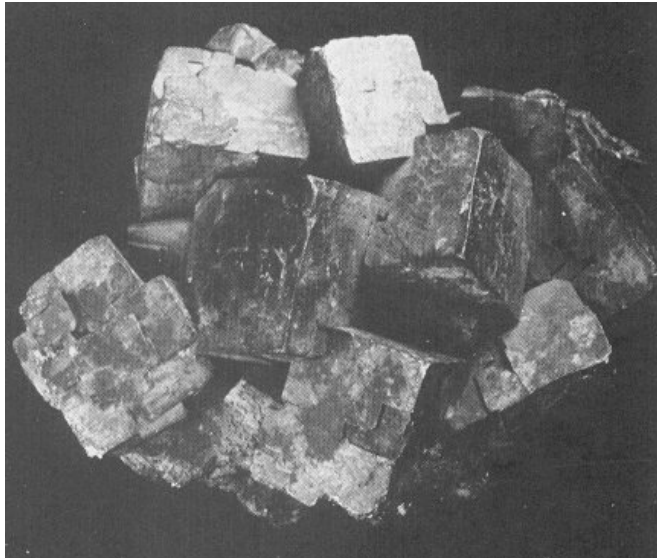
Na aproximação clássica a matéria e a radiação são tratados usando a Física Clássica. O modelo do oscilador dipolar é um exemplo. Estes modelos são, em geral, o ponto de partida para entender as propriedades gerais da matéria condensada.

Nos modelos semi-clássicos 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 **totalmente** 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.

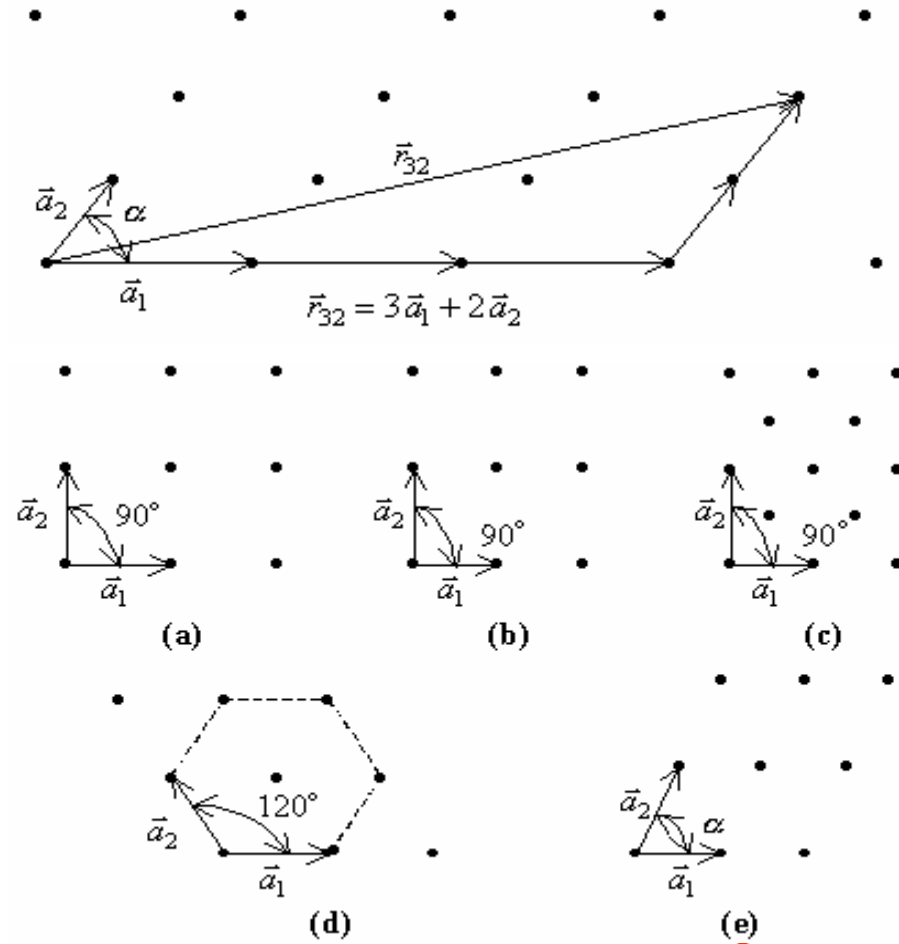
Estruturas Cristalinas

Disposição periódica de átomos

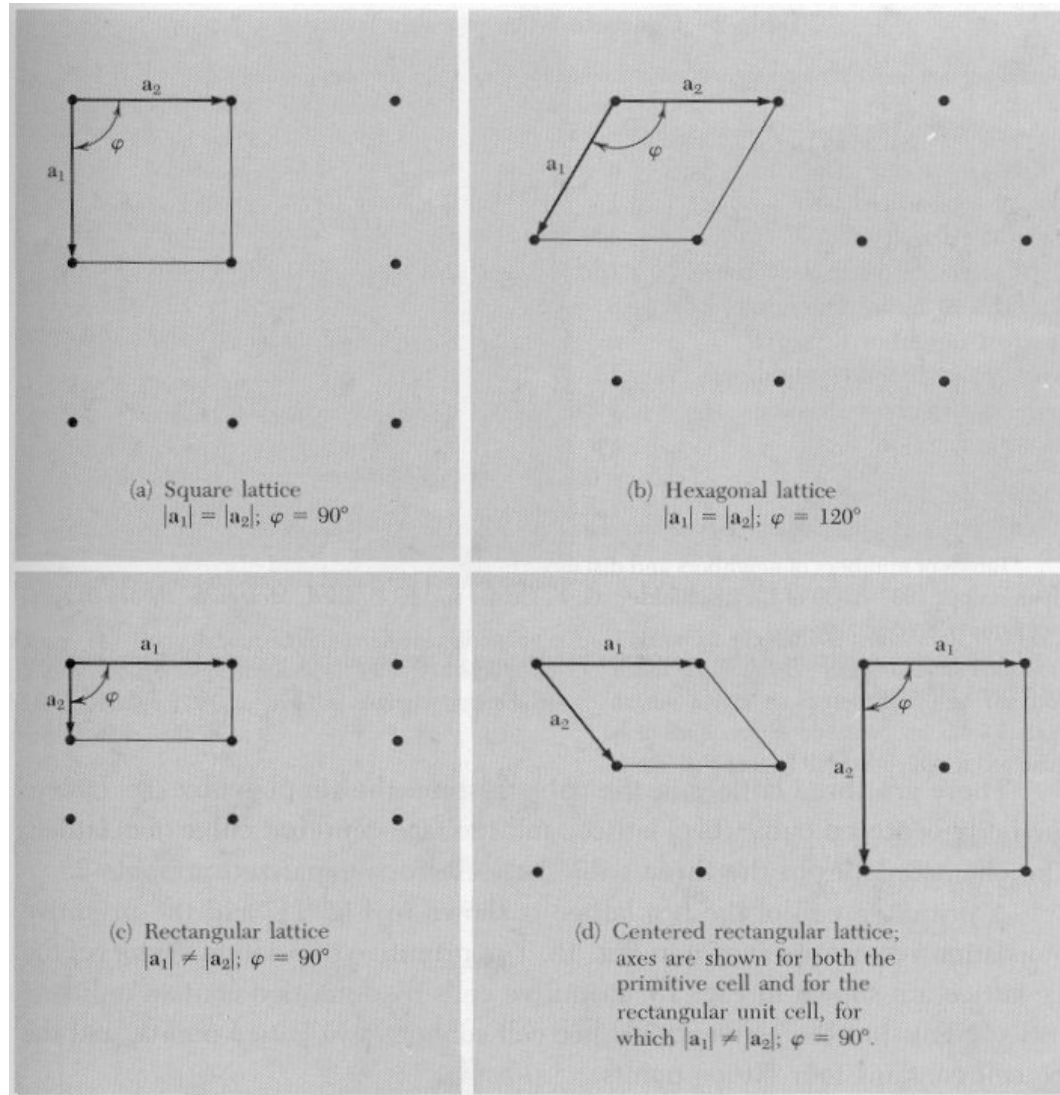


Sejam três vectores unitários :
 $\vec{a}_1, \vec{a}_2,$ e \vec{a}_3 . Cada ponto de uma rede pode ser identifica do por um vector \vec{r} , dado por

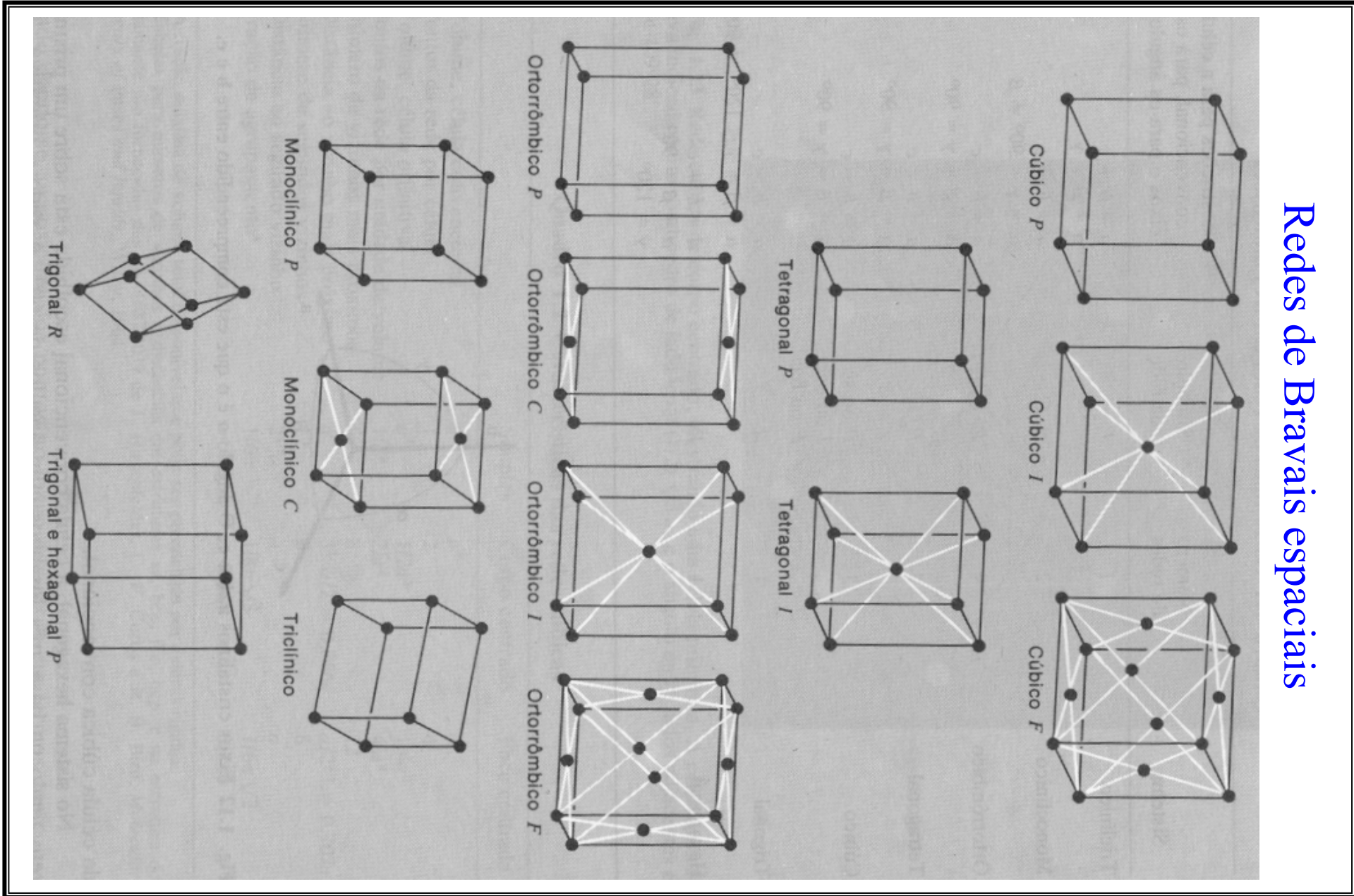
$$\vec{r} = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3$$
 onde $k, l,$ e m são inteiros.



Redes de Bravais bidimensionais



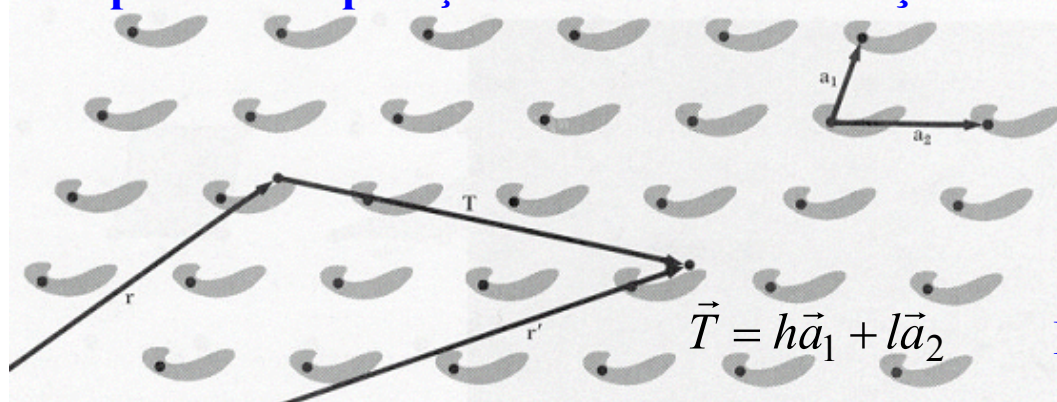
Redes de Bravais espaciais



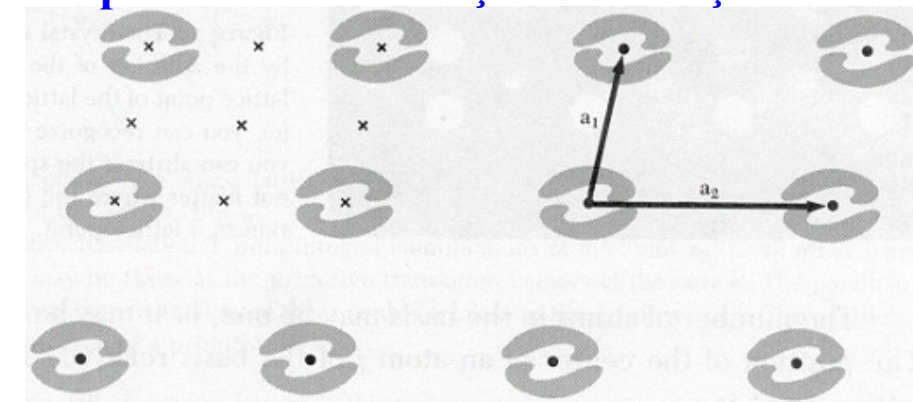
Operações de simetria

Operações de simetria transformam a estrutura cristalina nela própria: *translação da rede*, *operações de rotação*, e de *reflexão*.
A reflexão e a rotação são *operações pontuais*.

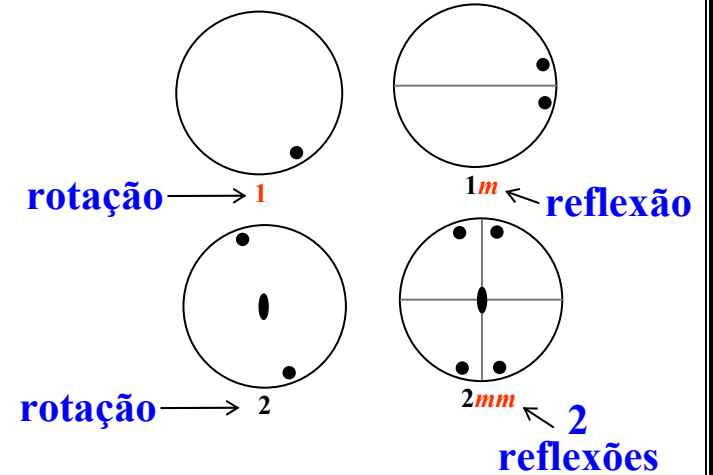
Só é possível a operação de simetria *translação*



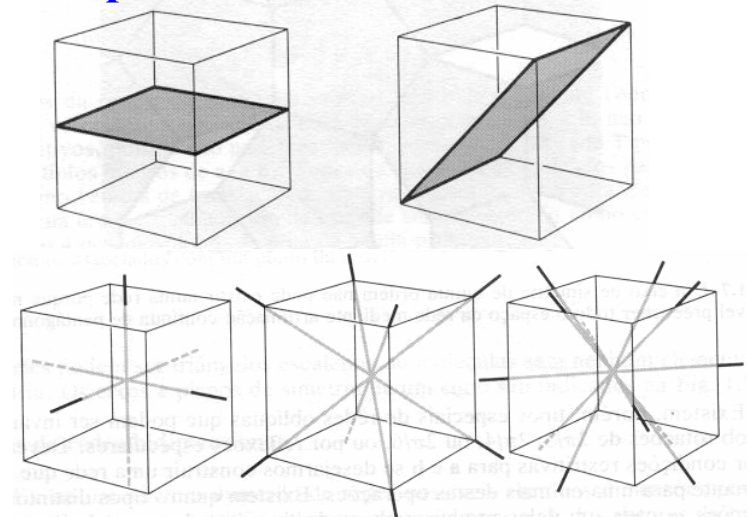
São possíveis a translação e a rotação



Quatro grupos de simetria



Eixos e planos de simetria de um cubo



Células primitivas tridimensionais

Um grupo de vectores dizem-se vectores fundamentais se qualquer vector da rede poder ser definido como uma combinação linear, com **coeficientes inteiros**, deste vectores.

A célula primitiva (CP) corresponde ao espaço contido no paralelepípedo (ou paralelogramo, no caso 2D) definido pelos vectores fundamentais, i.e., é a porção do espaço que, copiada através de translações geradas por todos os vectores da rede, preenche todo o volume da rede cristalina, sem sobreposições nem espaços em branco.

Todas as CPs têm o mesmo volume (área, 2D); existe um único ponto de rede por CP.

Célula primitiva da rede cúbica

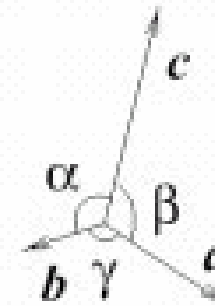
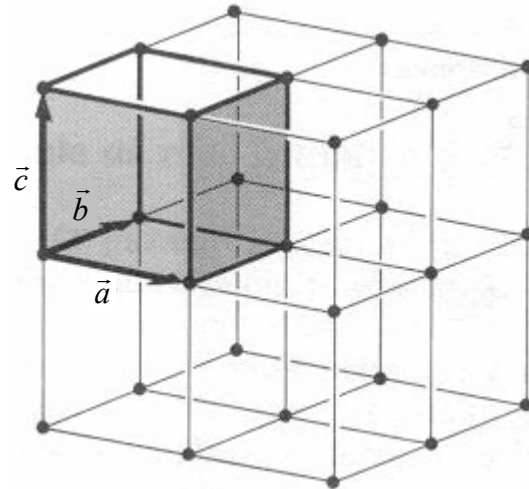
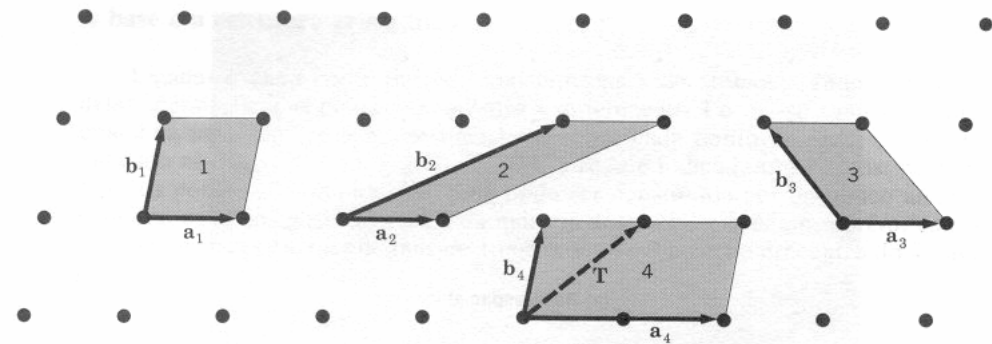
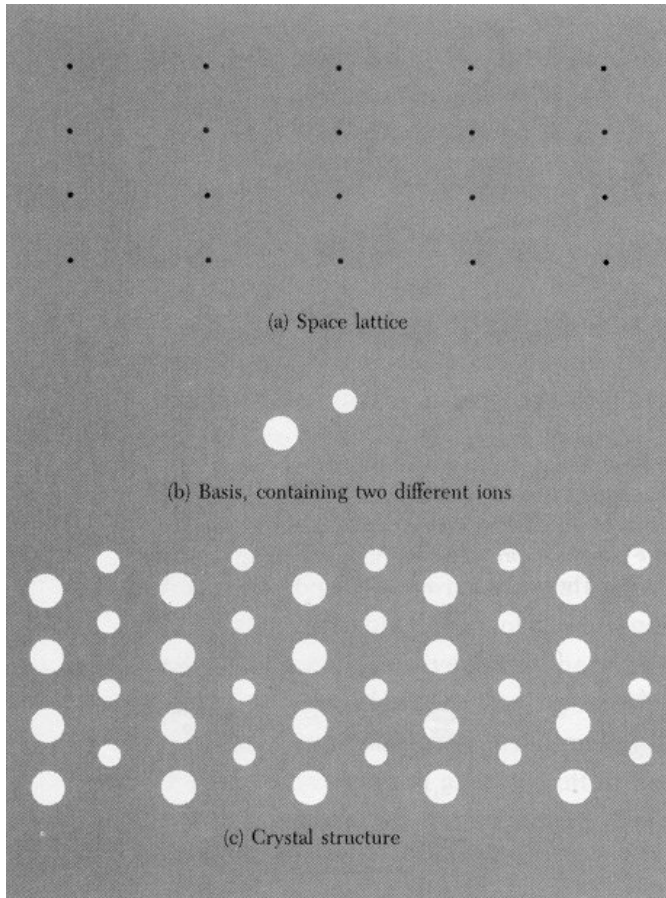


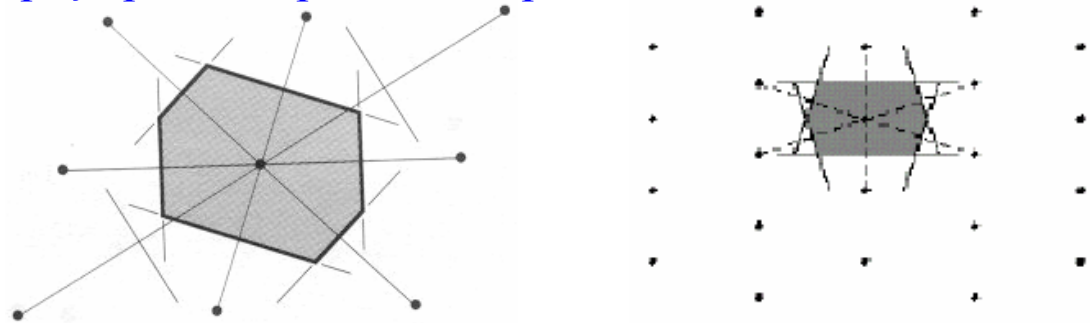
Figura 2.8: Vectores e ângulos fundamentais.

Célula primitiva de Wigner-Seitz

rede + base = estrutura cristalina

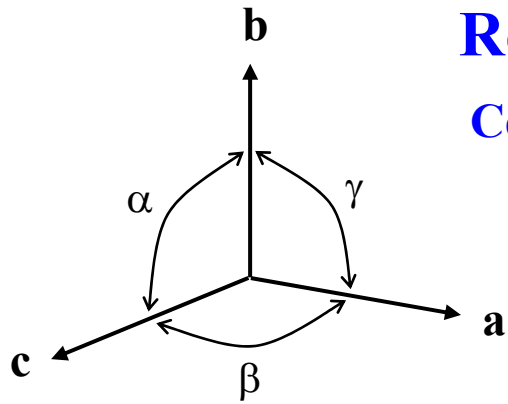


Uma célula primitiva pode ser escolhida do seguinte modo: 1) desenha-se linhas ligando um dado ponto da rede com os pontos da rede mais próximos; 2) na metade de cada segmento e perpendicularmente a este, traça-se novas linhas ou planos. O menor volume encerrado desta maneira constitui a **célula primitiva de Wigner-Seitz**. Todo o espaço pode ser preenchido por estas células.

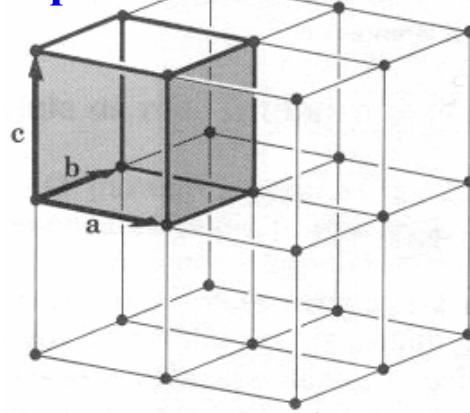


Redes num Espaço Tridimensional

Célula primitiva



Os módulos de a , b e c são os parâmetros da rede.



$$V_c = | \vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c} |$$

Base: constituintes da base

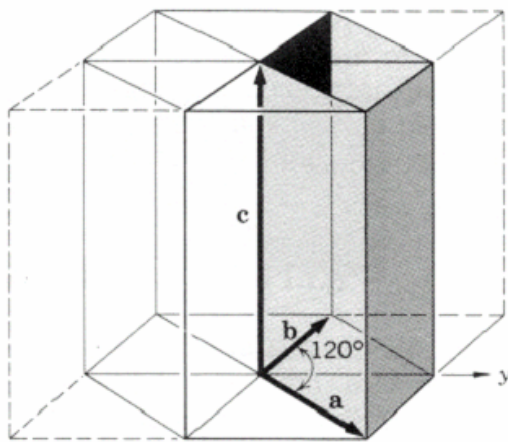
A posição do centro do átomo j da base é dada por :

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

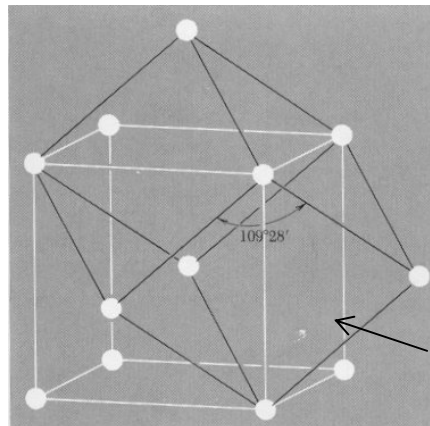
em relação a um ponto da rede,

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

Célula primitiva hexagonal

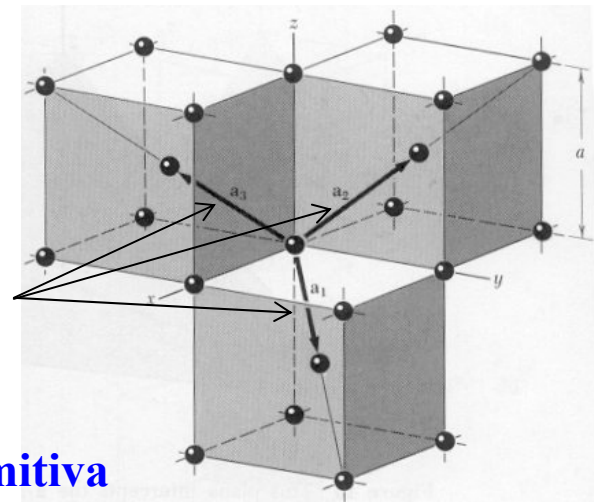


Rede cúbica de corpo centrado



Vectores de translação primitivos

Célula primitiva (romboedro)



Redes cúbica simples

Vectores e ângulos fundamentais

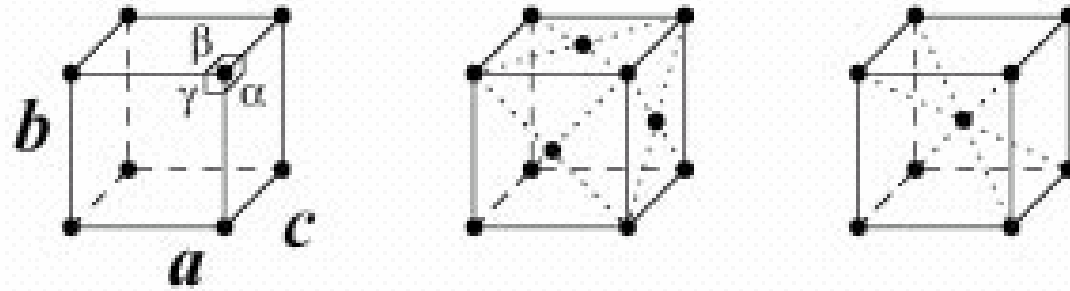
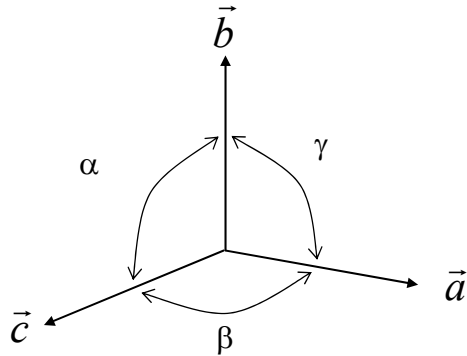


Figura 2.9: Redes cúbicas: simples, de faces centradas, e de corpo centrado.

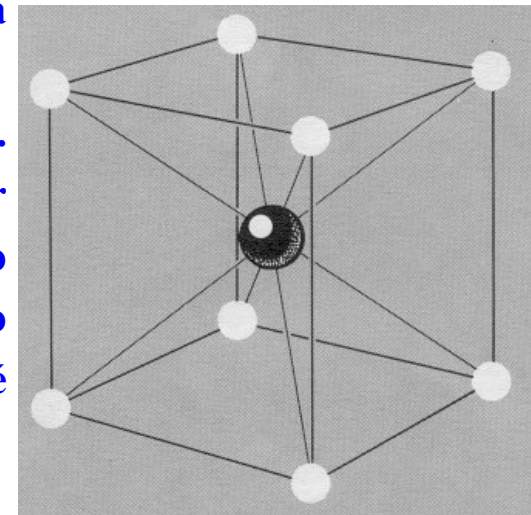
Parâmetros fundamentais da rede cúbica $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$

As redes cúbicas são definidas por um único parâmetro, a constante da rede a .

A rede cúbica simples (cs) não é energeticamente favorável para substâncias simples e poucos elementos a adoptam. Exemplo, polónio α .

Contudo, é comum em compostos, como o CsCl, o CsBr, o CsI, etc. As constantes da rede destes compostos é da ordem de 0,4 nm. Reparar que neste caso as estruturas não são redes cúbicas de corpo centrado (bcc), pois os os átomos de cloro e cézio são diferentes, e, portanto, não podem ocupar, ambos, posições da rede cristalina, que por definição é um conjunto de pontos equivalentes.

O número de coordenação destas estruturas é 8.



Rede cúbica de corpo centrado

Os metais alcalinos cristalizam todos em redes cúbicas de corpo centrado (ccc). Neste caso a célula unitária tem dois átomos, um num vértice (compartilhado) e outro no centro. O número de coordenação é 8, i.e., cada átomo está rodeado por outros oito átomos.

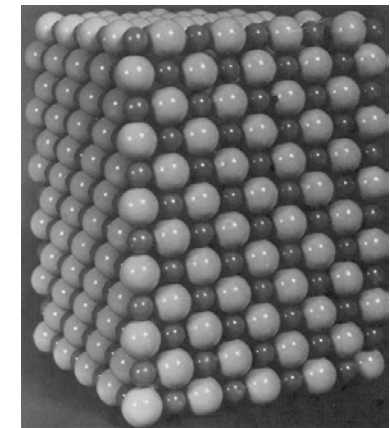
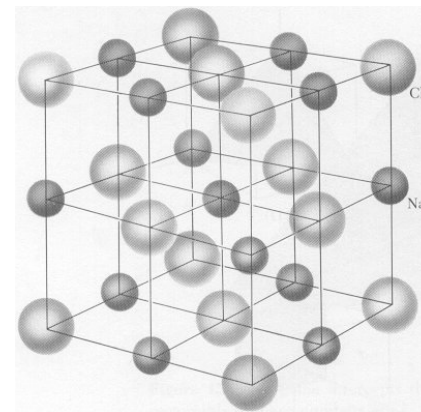
Elemento	a (nm)	Elemento	a (nm)
Li	0,350	V	0,303
Na	0,428	Nb	0,329
K	0,525	Ta	0,329
Rb	0,569	Cr	0,288
Cs	0,608	Mo	0,314
Ba	0,501	W	0,316

Rede cúbica de faces centradas

A Rede cúbica de faces centradas (cfc) é uma das redes que apresenta empacotamento máximo. É energeticamente muito favorável, e, por isso, muitos elementos apresentam esta estrutura cristalina. A célula unitária contém 4 átomos ($1/8 \times 8 + 1/2 \times 6$).

No cloreto de sódio, que cristaliza nesta estrutura, cada ião está imediatamente rodeado de 6 iões de carga contrária. Diz-se que se trata de um exemplo de coordenação 6:6.

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



Rede cúbica de corpo centrado e vectores primitivos

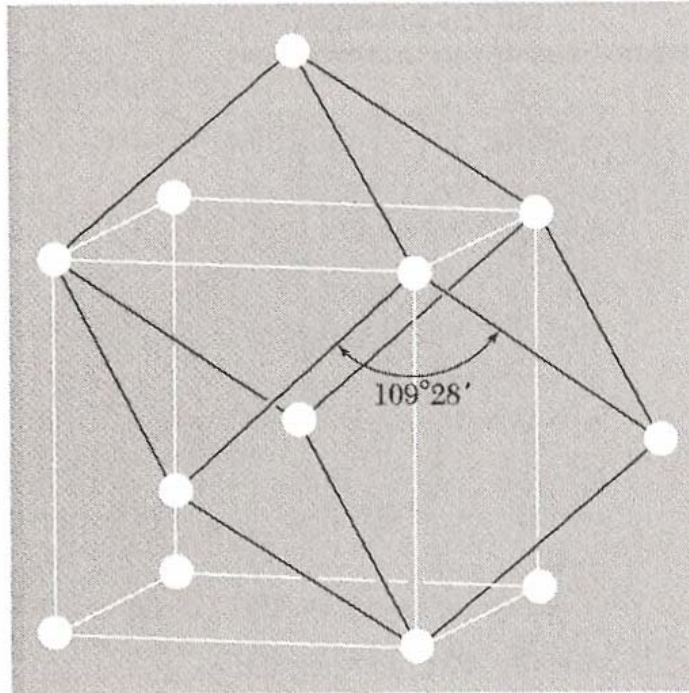


Figure 9 Body-centered cubic lattice, showing a primitive cell. The primitive cell shown is a rhombohedron of edge $\frac{1}{2}\sqrt{3} a$, and the angle between adjacent edges is $109^{\circ}28'$.

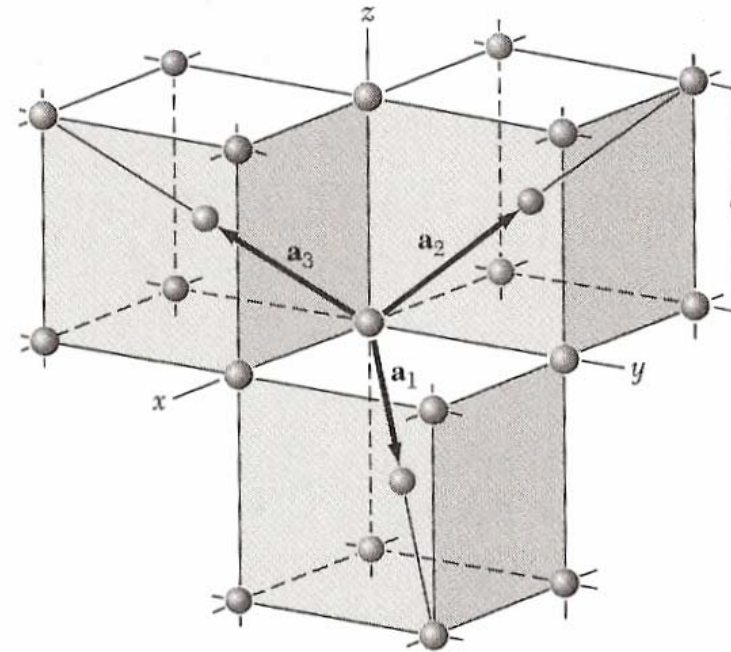


Figure 10 Primitive translation vectors of the body-centered cubic lattice; these vectors connect the lattice point at the origin to lattice points at the body centers. The primitive cell is obtained on completing the rhombohedron. In terms of the cube edge a , the primitive translation vectors are

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) ;$$

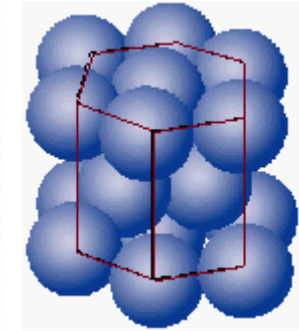
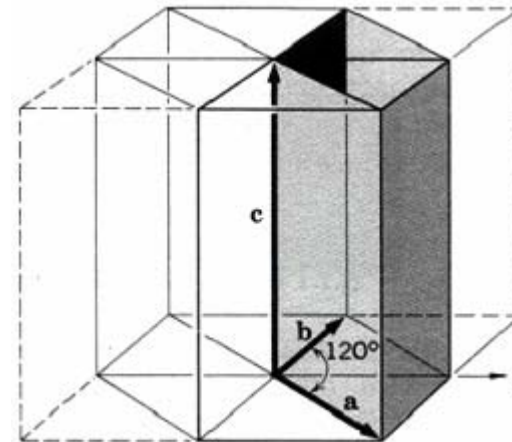
$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) .$$

Here \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} are the Cartesian unit vectors.

Redes hexagonais

Estas redes são casos particulares da rede monoclinica (ver adiante), em que $\gamma=2\pi/3$: as relações entre os parâmetros de rede, neste tipo de estrutura, são $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\pi/2$, $\gamma=2\pi/3$.

Muitos compostos semicondutores, incluindo o diamante hexagonal, o GaAs, o GaN, o SiC, e o ZnS, podem apresentar quer a estrutura cristalina cúbica quer a estrutura hexagonal.

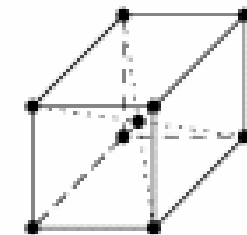
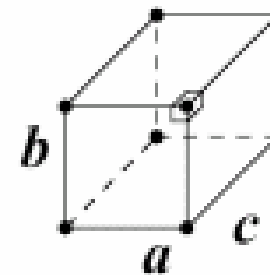


magnésio

As estruturas hexagonais são caracterizadas pela constante de rede no plano hexagonal a e pela distância entre planos hexagonais c . Numa estrutura hexagonal com agrupamento compacto (hcp) ideal, $c \sim 1,633 a$.

Rede tetragonal

Se se alongar ou comprimir a rede cúbica numa direcção fundamental obtêm-se uma rede tetragonal (prisma). Os parâmetros fundamentais da rede tetragonal são $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$. As redes tetragonais não apresentam a variante de faces centradas.



Nesta rede, 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).

Vectores primitivos da rede cúbica de faces centradas e da rede hexagonal

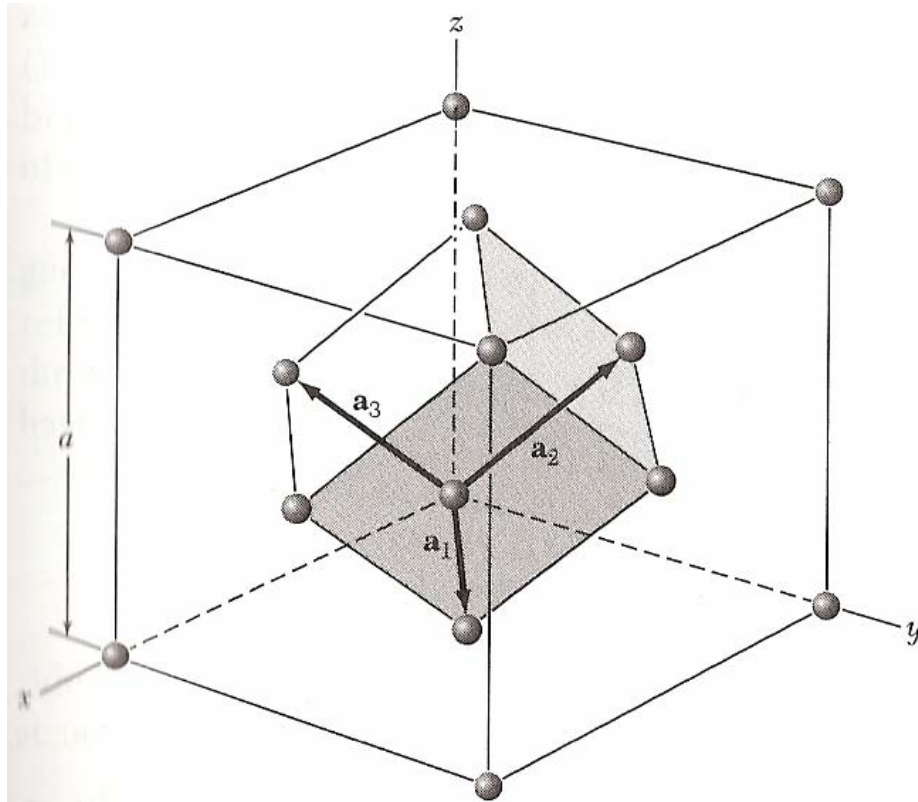


Figure 11 The rhombohedral primitive cell of the face-centered cubic crystal. The primitive translation vectors \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 connect the lattice point at the origin with lattice points at the face centers. As drawn, the primitive vectors are:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) ; \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) ; \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}}) .$$

The angles between the axes are 60° .

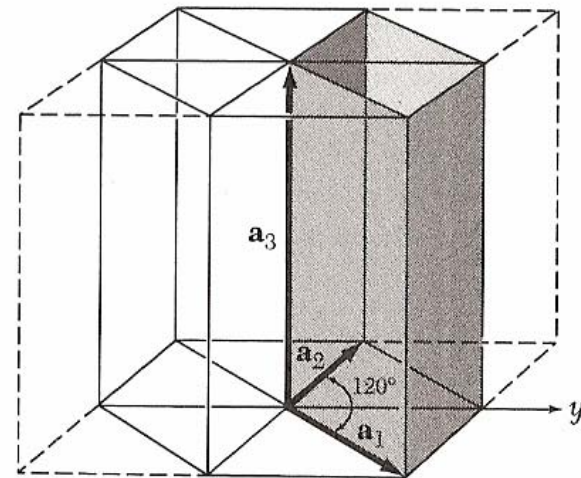
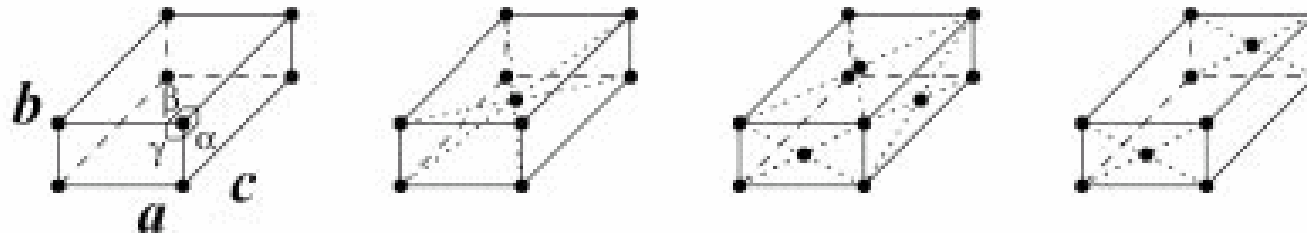


Figure 12 Relation of the primitive cell in the hexagonal system (heavy lines) to a prism of hexagonal symmetry. Here $a_1 = a_2 \neq a_3$.

Rede ortorrômbica

Se se deformar a rede cúbica segundo duas das suas direcções fundamentais obtém-se a rede ortorrômbica. Os parâmetros fundamentais desta rede são $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$.

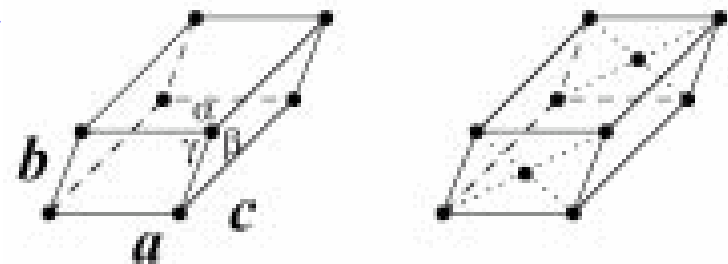


Bases centradas

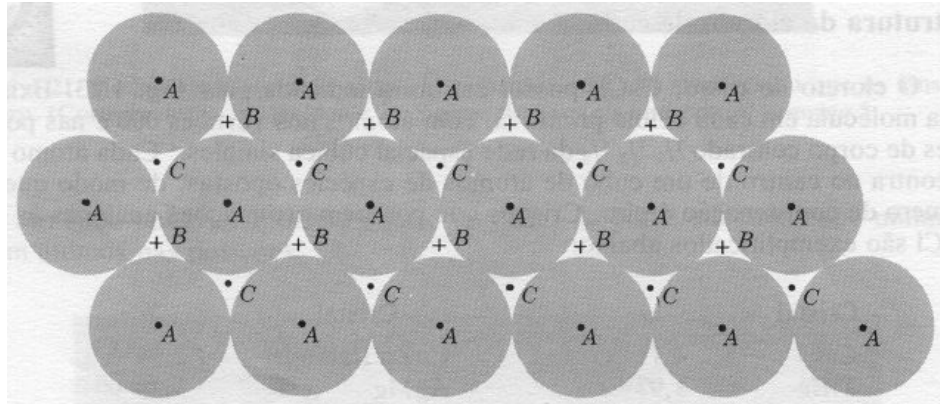
Este tipo de rede cristalina apresenta as três variantes simples, de corpo centrado e de faces centradas, e ainda uma quarta, chamada rede de bases centradas, que é formada por pontos nos vértices de paralelepípedos iguais, dispostos contiguamente, e dois pontos, nos centros de duas faces opostas.

Rede monoclinica

Deformando uma rede ortorrômbica, por forma alterar o valor de γ , deixando os outros parâmetros inalterados, obtém-se uma rede do tipo monoclinico, que apresenta apenas as variantes simples e de bases centradas. A relação entre os parâmetros, neste tipo de rede, são $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$.



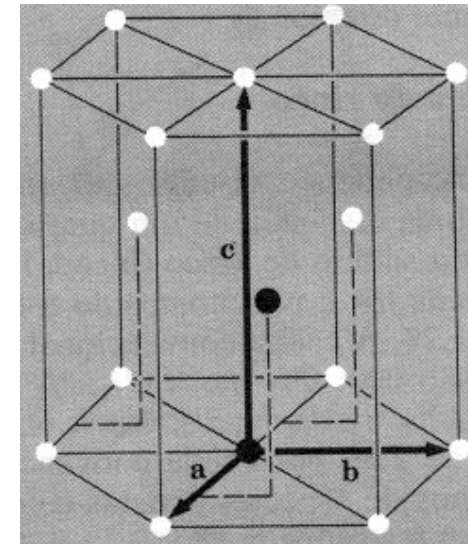
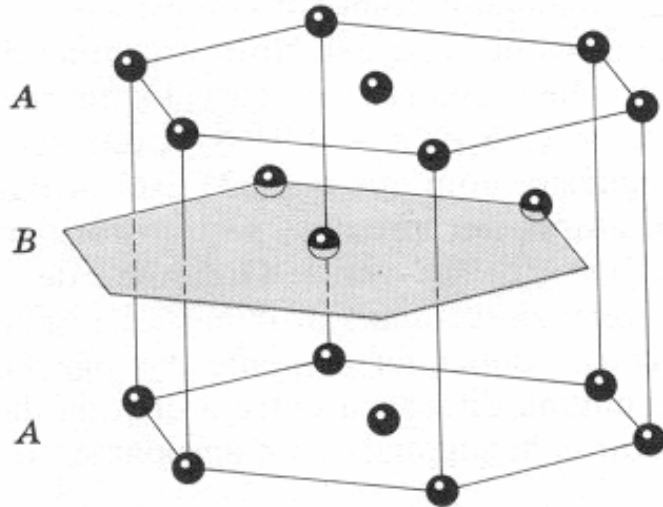
Agrupamentos compactos cúbico e hexagonal



Agrupamento compacto cúbico (fcc):
ABCABC...

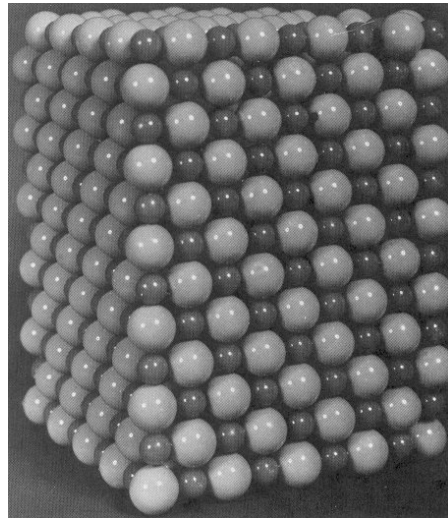
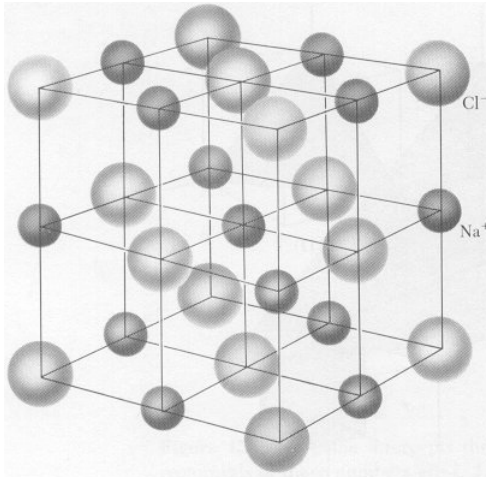
Agrupamento compacto hexagonal (hcp):
ABABAB...

Estrutura hexagonal com agrupamento compacto (hcp)



Exemplos de Estruturas Cristalinas

Cloreto de sódio
Rede cfc



Árgon
Rede cfc

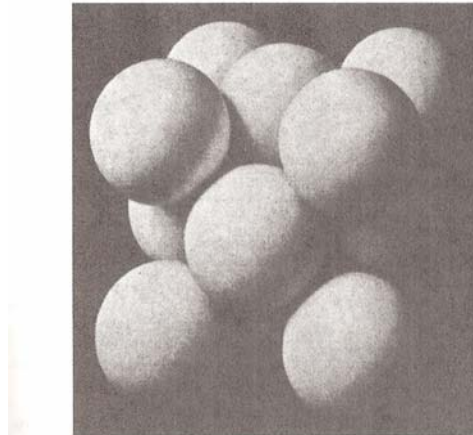
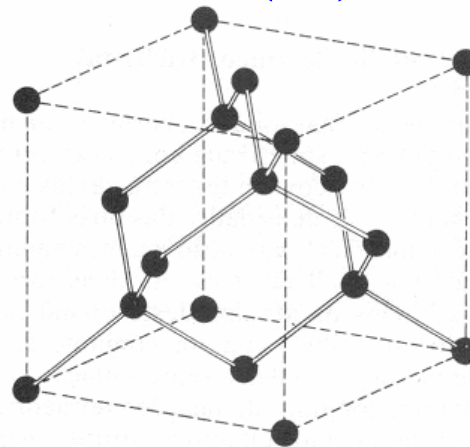
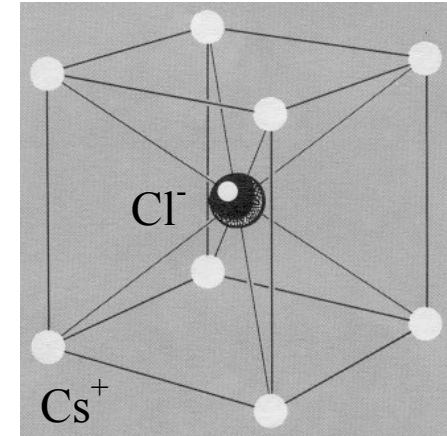


Figure 2 Cubic close-packed (fcc) crystal structure of the inert gases Ne, Ar, Kr, and Xe. The lattice parameters of the cubic cells are 4.46, 5.31, 5.64, and 6.13 Å, respectively, at 4 K.

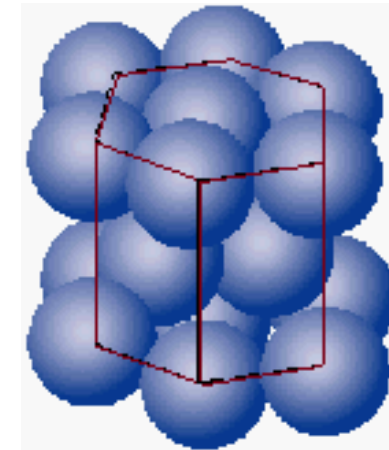
Diamante (cfc)



Cloreto de césio (CsCl)
Rede cúbica simples



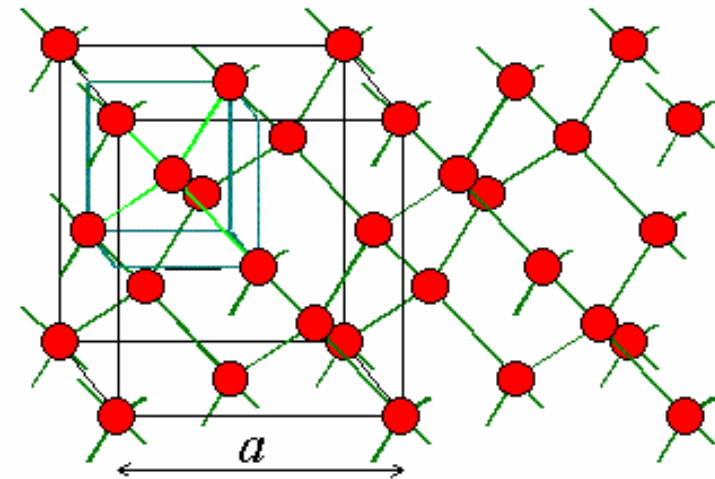
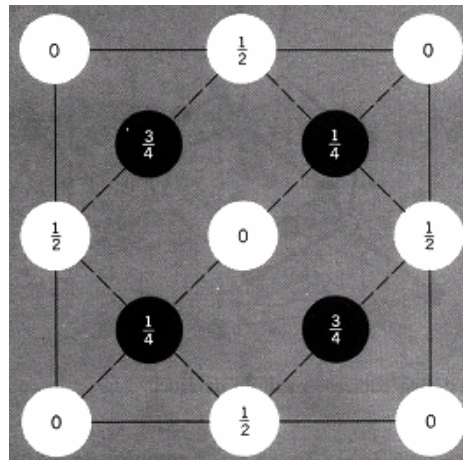
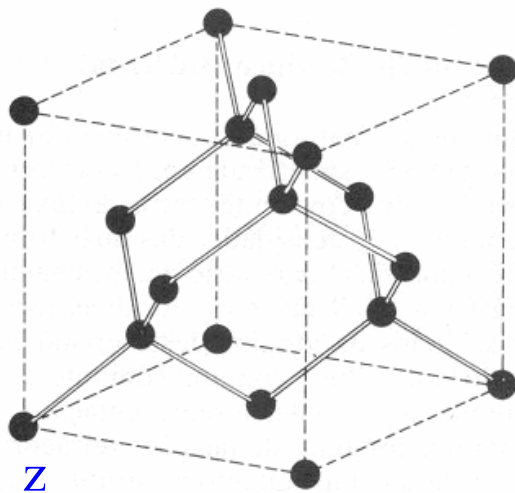
Magnésio (hexagonal)



Estrutura do diamante, silício, germânio ...

A estrutura do diamante é cúbica de faces centradas (cfc), com uma 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 $(1/4, 1/4, 1/4)$. O valor do parâmetro de rede do diamante é $a = 0,356$ nm. A ligação associada a esta estrutura é designada por ligação tetraédrica. Há oito átomos por célula unitária. Note-se que nesta estrutura cada átomo está rodeado por 4 vizinhos mais próximos, que formam um tetraedro regular cujo centro é o átomo em questão.

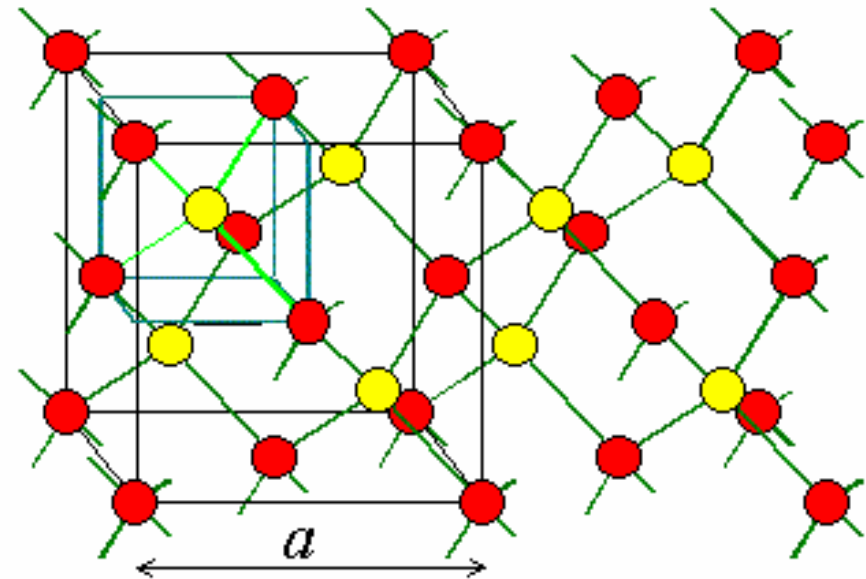
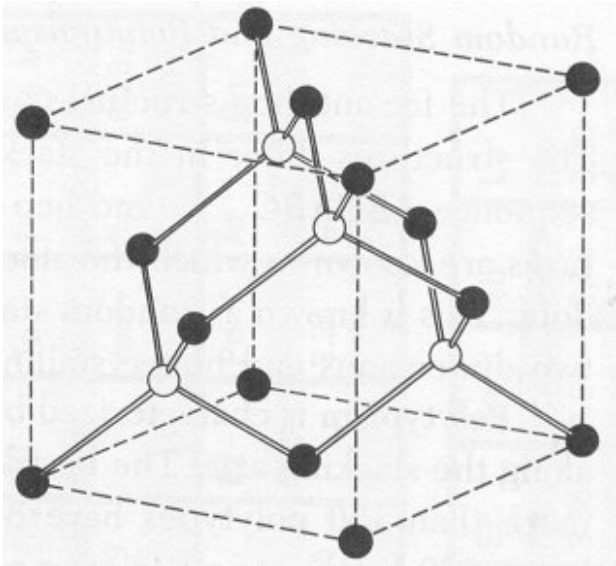
Esta configuração é comum nos cristais semicondutores elementares mais usados (silício e germânio, muito importantes na indústria de semicondutores). O Si e o Ge cristalizam na rede cúbica de faces centradas, com valores para o parâmetro de rede a de 0,543 nm e de 0,545 nm, respectivamente.



Estrutura do sulfeto de zinco

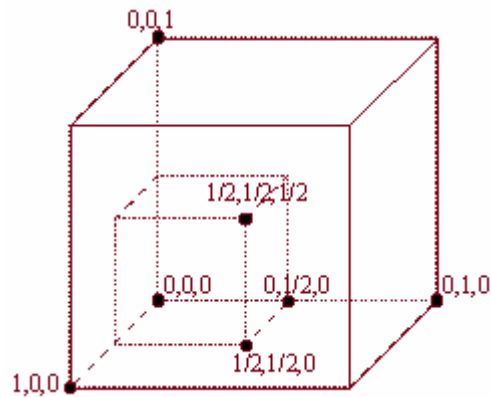
O sulfeto de zinco têm uma estrutura idêntica à do diamante, sendo, no entanto, a base formada por dois átomos diferentes, i.e., Zn e S. Cada célula unitária tem quatro moléculas de ZnS e cada átomo de Zn (ou S) encontra-se no centro de um tetraedro formado por átomos do outro elemento.

Vários compostos semicondutores como o arsenieto de gálio (GaAs), o *fosfeto* de índio (“indium phosphide”, InP), o arsenieto de índio (InAs), o SiC, o InSb, e o GaSb, apresentam a estrutura do sulfito de zinco.

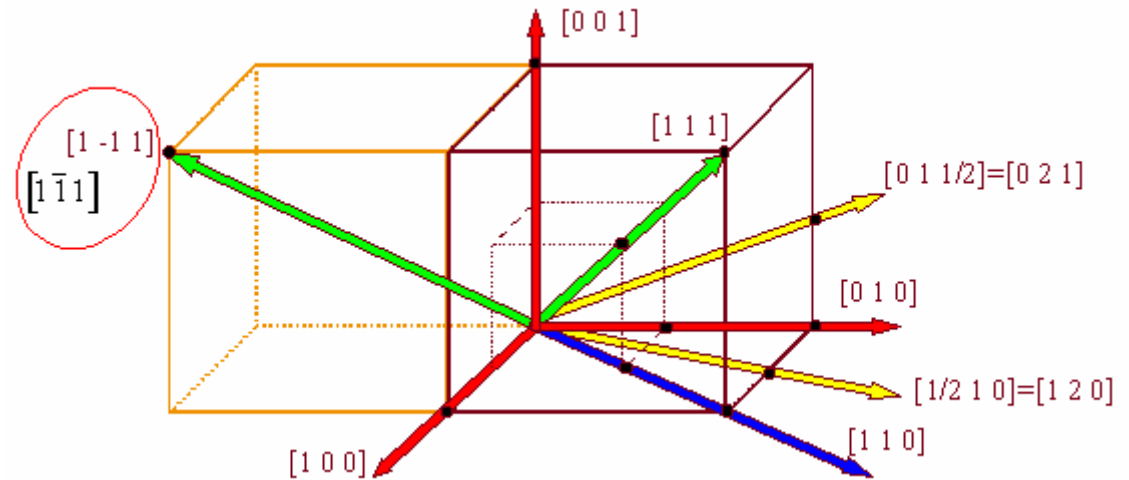


Posições e Direcções Cristalográficas

As posições são definidas dentro da célula.



As direcções são definidas a partir da origem $[rts]$



$\langle rts \rangle$ - família de direcções formada por posições semelhantes dentro da rede cristalina.

Exemplo: $\langle 111 \rangle = [111], [111], [111], [111], [111], [111], [111], [111].*$

*Nota: representa-se a carregado as componentes “negativas” dos índices, i.e., aqui m corresponde \bar{m} .

Os índices $[uvw]$ de um certa direcção de um cristal são dados pelo conjunto formado pelos menores inteiros cujas razões são equivalentes às razões dos componentes do vector na direcção desejada, em relação aos eixos cristalinos.

Planos Cristalinos e Índices de Miller I

A orientação de um plano é, em geral, especificada por meio de índices (índices de Miller) obtidos pelas seguintes regras:

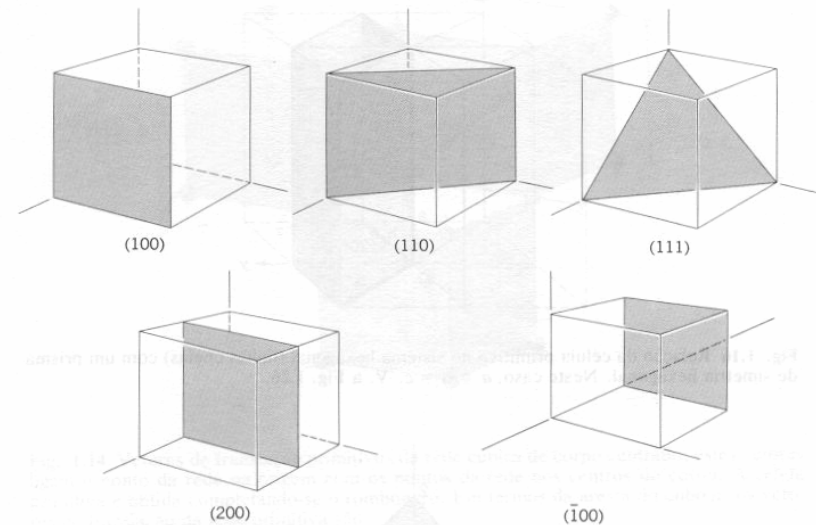
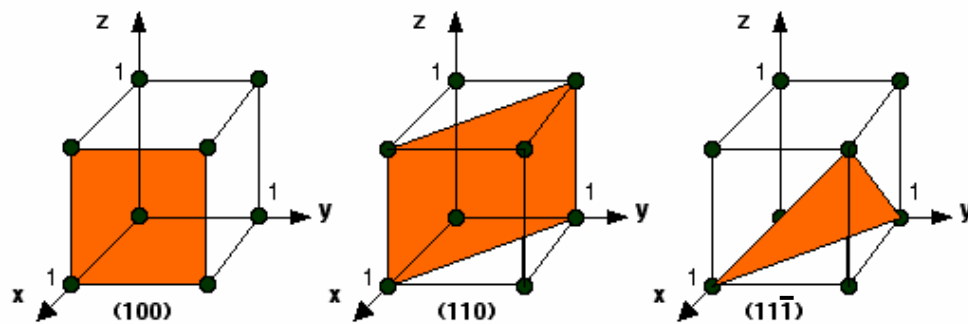
1. determinam-se as intersecções do plano sobre os eixos a , b , c (primitivos ou não) em termos das constantes da rede;
2. tomam-se os inversos destes números e reduzem-se a três inteiros da mesma razão (normalmente os três menores inteiros que satisfaçam a condição;

3.3. O resultado é colocado entre parênteses: (hlm) .

4. Planos equivalentes são representados entre chavetas: $\{hlm\}$

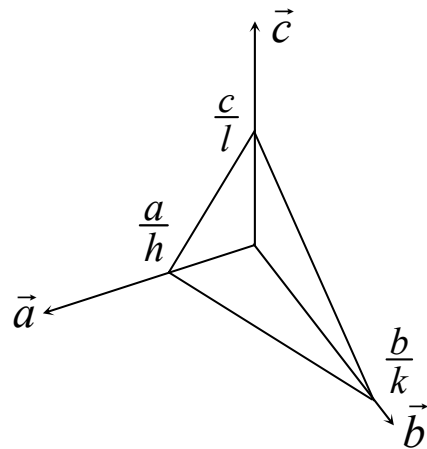
5. Num cristal cúbico, a direcção $[hlm]$ é perpendicular ao plano (hlm) que possui os mesmos índices.

Exemplos:

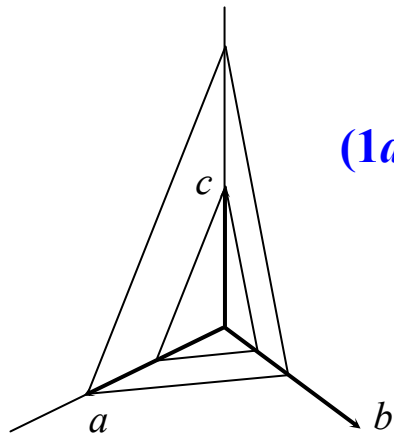


Planos Cristalinos e Índices de Miller II

A notação para os planos usa os índices de Miller (hkl).



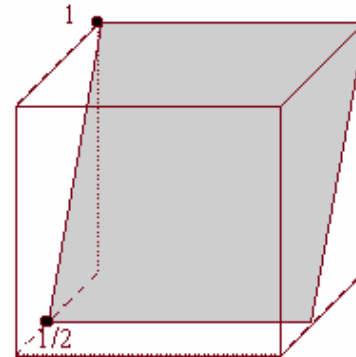
Plano cristalino com índices (hkl)



$(1a, 0.5b, 2c)$

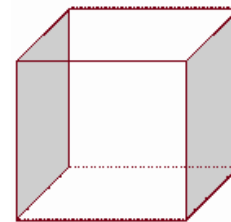
Dois planos da família (241)

$\{hkl\}$ famílias de planos

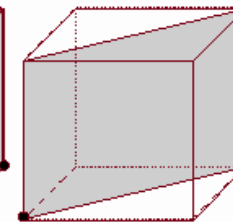


Intersecções: $1/2, \infty, 1$
 Inversos: $2, 0, 1$
Índices de Miller: (201)

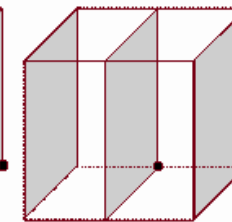
Em sistemas cúbicos o plano (hkl) é normal a direção $[hkl]$



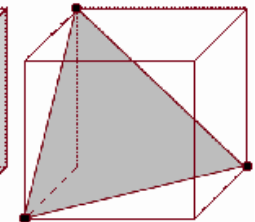
$\bullet \infty, 1, \infty$
 $\bullet 0, 1, 0$
 $\bullet (010)$



$\bullet 1, 1, \infty$
 $\bullet 1, 1, 0$
 $\bullet (110)$

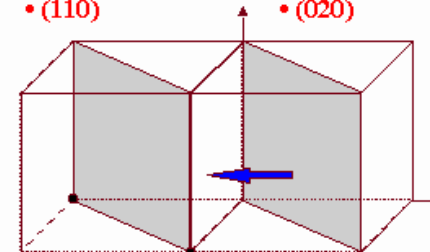


$\bullet \infty, 1/2, \infty$
 $\bullet 0, 2, 0$
 $\bullet (020)$



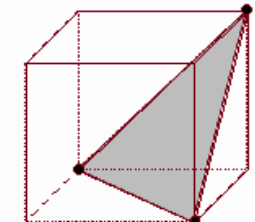
$\bullet 1, 1, 1$
 $\bullet 1, 1, 1$
 $\bullet (111)$

Quando as intersecções com os eixos não são óbvias, deve-se deslocar o plano até obter as intersecções corretas.



$\bullet 1, -1, \infty$
 $\bullet 1, -1, 0$
 $\bullet (1\bar{1}0)$

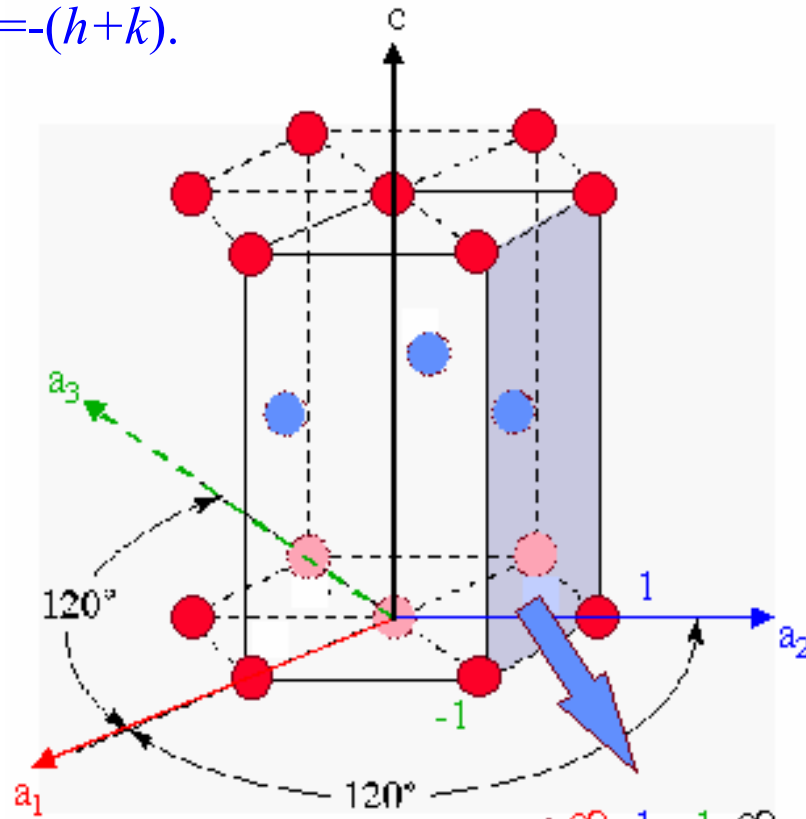
?



$\bullet 1, -1, 1$
 $\bullet 1, -1, 1$
 $\bullet (\bar{1}11)$

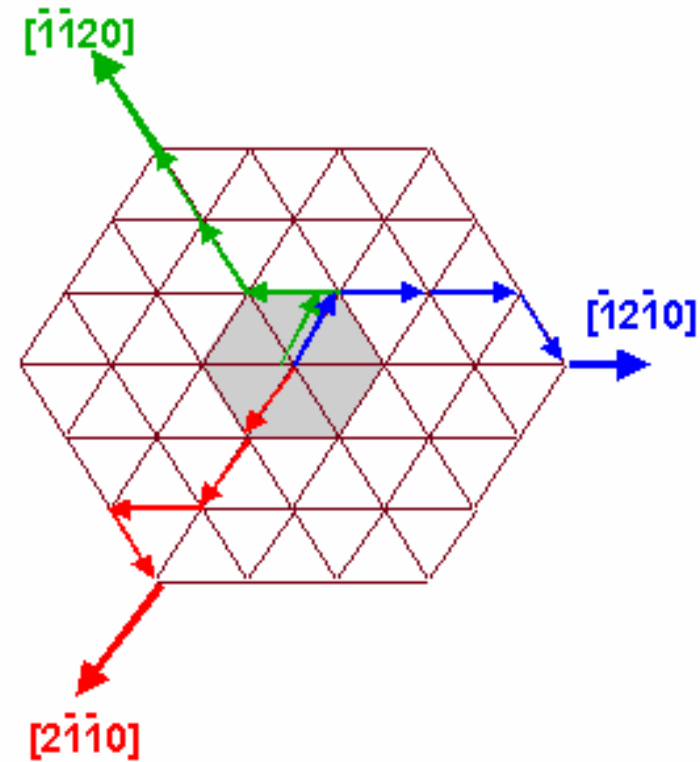
Planos da Rede Hexagonal Índices de Miller

A notação para os planos na rede hexagonal usa os índices de Miller-Bravais (hki), com $i = -(h+k)$.



- Índices de Miller-Bravais**
- 4 coordenadas
 - redundância

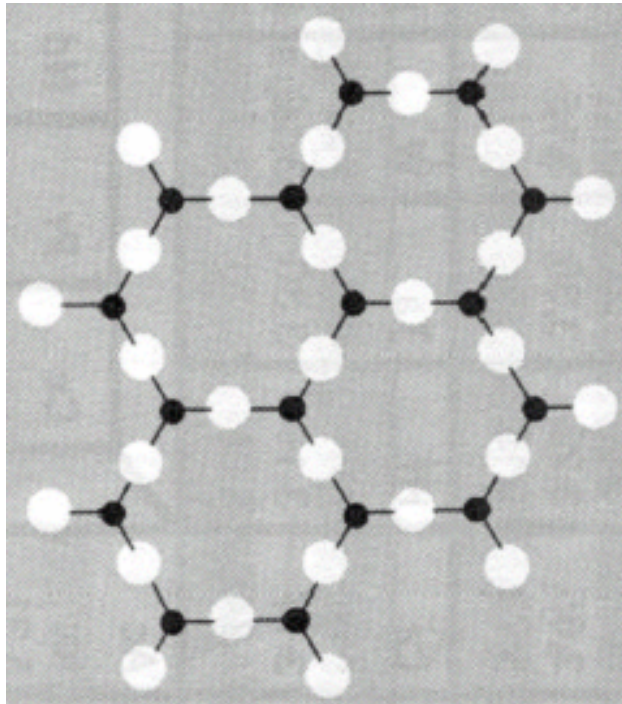
- $\infty, 1, -1, \infty$
- $0, 1, -1, 0$
- $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$
- Face do prisma



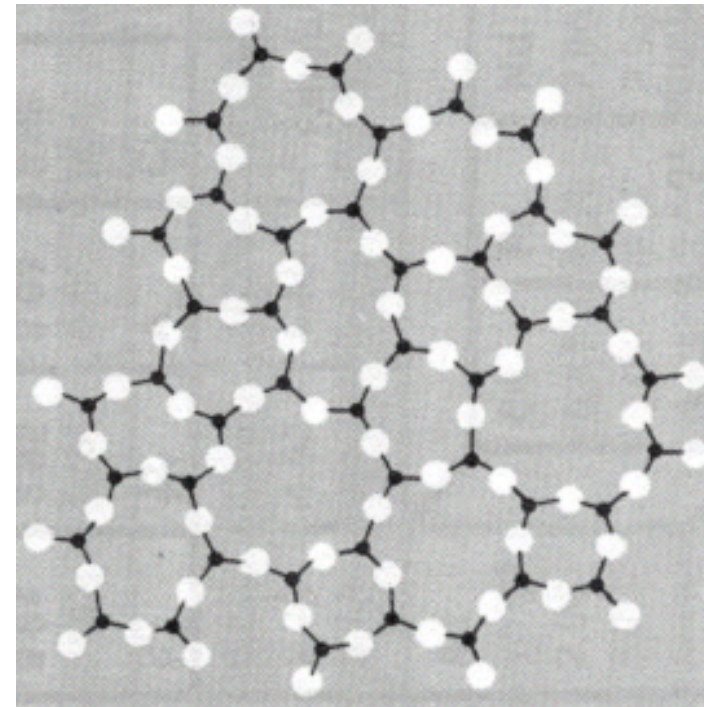
- $\infty, \infty, \infty, 1$
- $0, 0, 0, 1$
- $(0\ 0\ 0\ 1)$
- Base do prisma

Agrupamentos não cristalinos

Estrutura regular de um cristal



Rede caótica de um vidro



Defeitos na Estrutura Cristalina

67

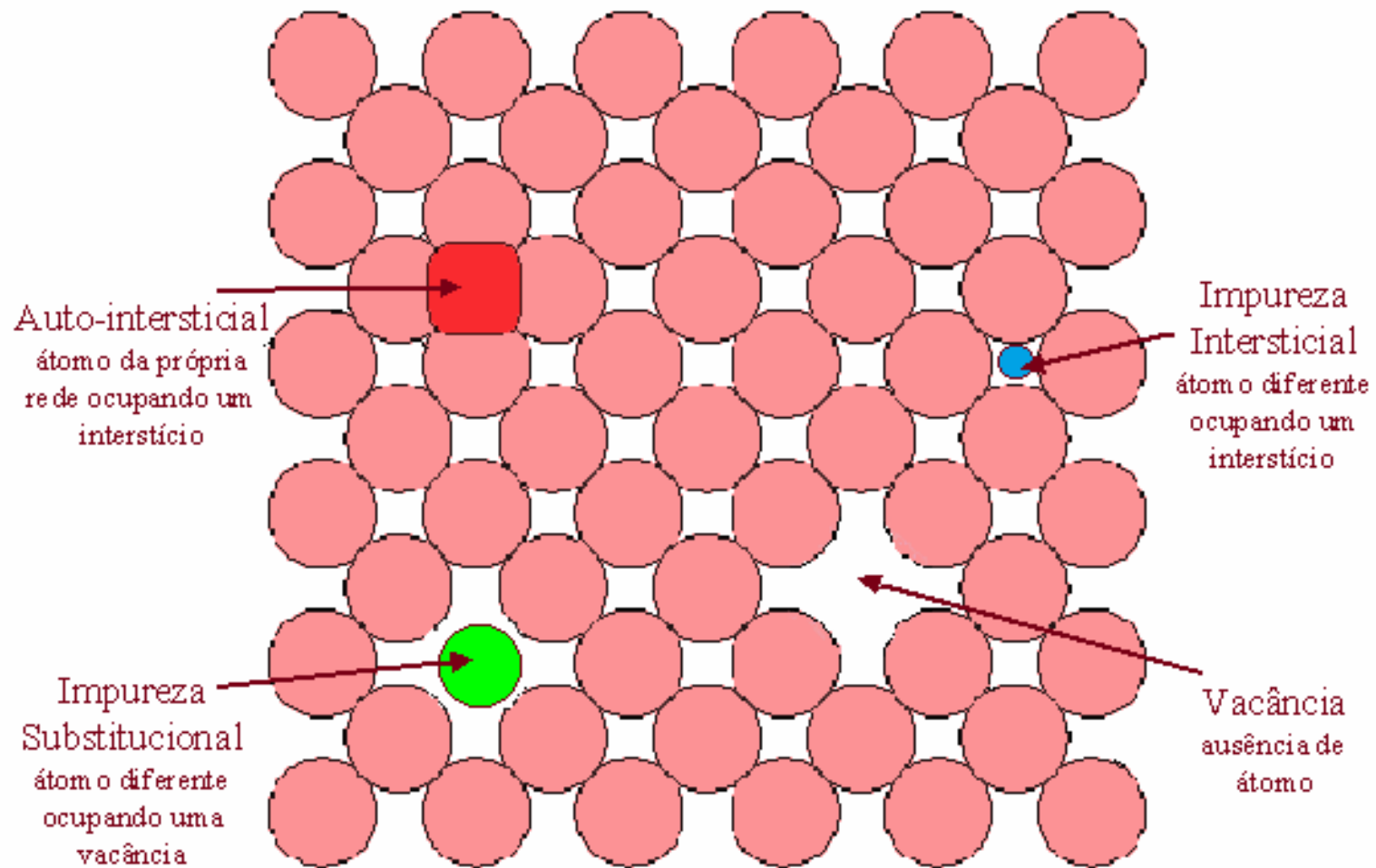
- Os cristais descritos até agora são todos ideais ou seja, não possuem defeitos.
- Os cristais reais apresentam inúmeros defeitos, que são classificados por sua “dimensionalidade”.
 - ☞ Defeitos Pontuais (dimensão zero)
 - ↳ Vacâncias
 - ↳ Impurezas intersticiais e substitucionais
 - ☞ Defeitos Lineares (dimensão um)
 - ↳ Discordâncias (dislocations)
 - ☞ Defeitos Planares (dimensão dois)
 - ↳ Interfaces e fronteiras de grão
 - ☞ Defeitos Volumétricos (dimensão tres)
 - ↳ Vazios, fraturas, inclusões e outras fases.

Defeitos Pontuais

- Devido a agitação térmica, os átomos de um cristal real estão sempre vibrando.
- Quanto maior a energia térmica (ou temperatura), maior será a chance de átomos saírem de suas posições, deixando um vazio em seu lugar.
- Por outro lado, dentro da rede cristalina existem inúmeros interstícios, espaços vazios entre os átomos, nos quais é possível alojar outros átomos.
- Finalmente, é praticamente impossível obter um material infinitamente puro. Sempre haverá impurezas presentes na rede cristalina.

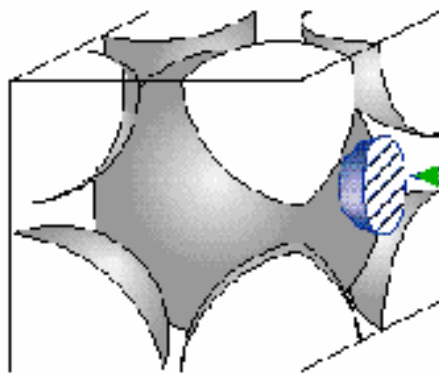
Visualização de Defeitos Pontuais

69



Impurezas

- Impurezas poderão assumir dois tipos de posição na rede cristalina de outro material
 - ☞ Interstícios - espaços vazios na rede
 - ☞ Substituindo um átomo do material
- Impureza intersticial - um exemplo fundamental
 - ☞ Carbono em α -Ferro (aço)



Átomo de Carbono ocupando um interstício na estrutura ccc do Ferro

$$R_{\text{int}} = a/2 - R_{\text{Fe}} \quad a = 4R_{\text{Fe}}/\sqrt{3}$$

$$R_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm} \quad R_{\text{int}} = 0.0192$$

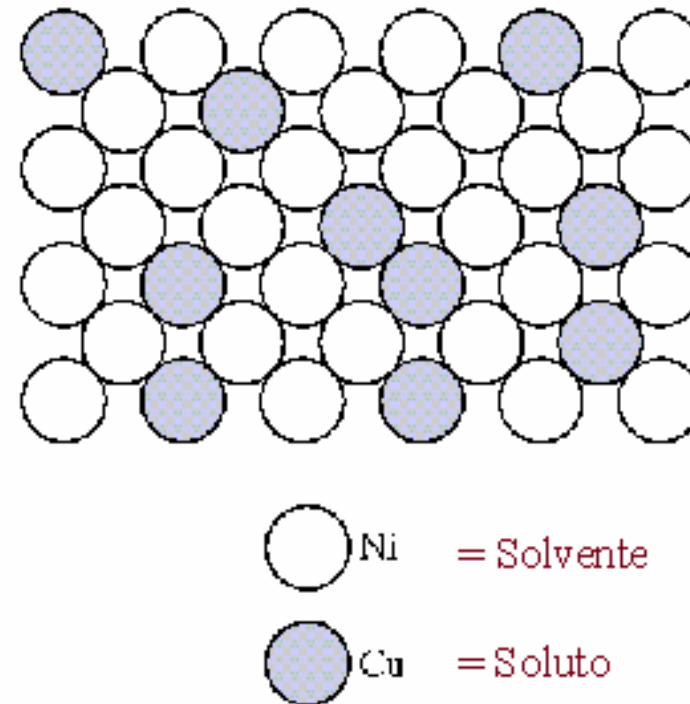
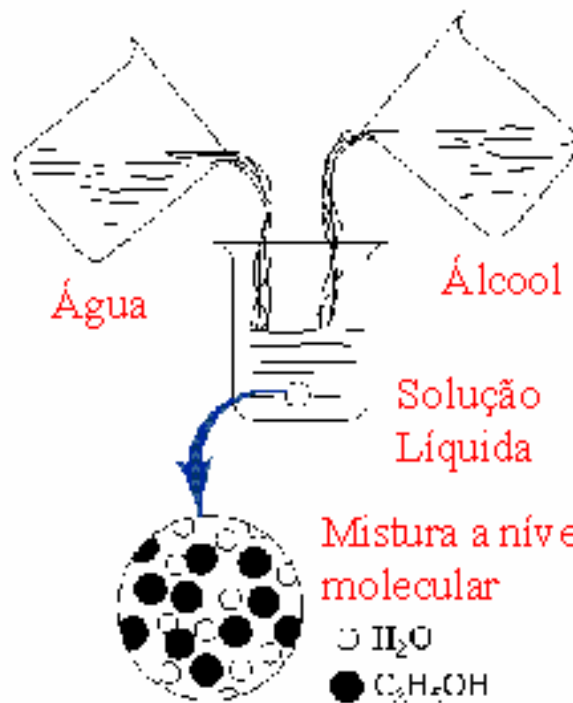
Mas $R_{\text{C}} = 0.077 \text{ nm} \Rightarrow$

$$R_{\text{C}} / R_{\text{int}} = 4.01$$

Ou seja, o C está altamente comprimido nesta posição, o que implica em baixíssima solubilidade ($< 0.1 \text{ at } \%$)

Soluções Sólidas

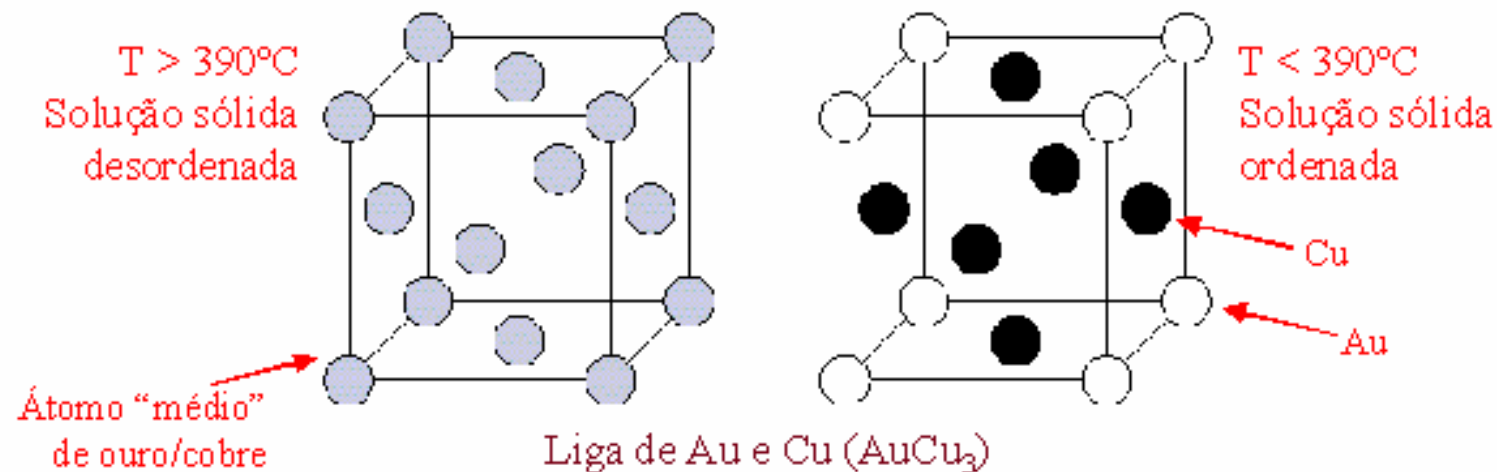
- A presença de impurezas substitucionais gera uma mistura entre os átomos das impurezas e os do material, gerando uma *solução sólida*.



As regras de Hume-Rothery

75

- Para que haja total miscibilidade entre dois metais, é preciso que eles satisfaçam as seguintes condições
 - ☞ Seus raios atômicos não difiram de mais de 15%
 - ☞ Tenham a mesma estrutura cristalina
 - ☞ Tenham eletronegatividades similares
 - ☞ Tenham a mesma valência

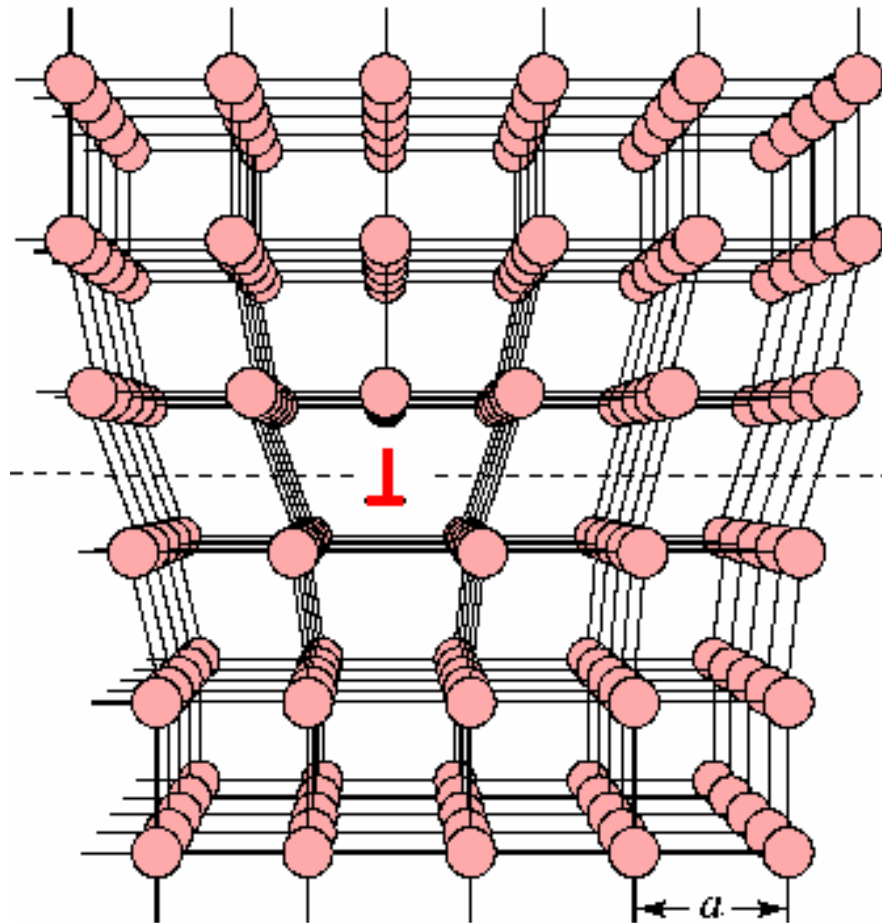


Discordâncias

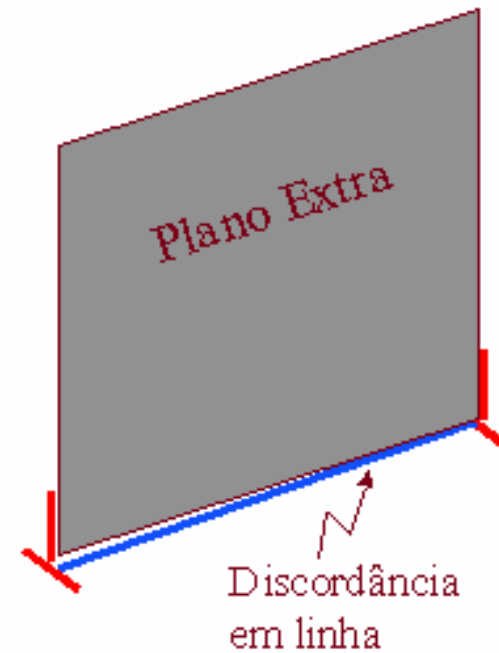
- São defeitos **lineares**. Existe uma linha separando a seção perfeita, da seção deformada do material.
- São responsáveis pelo comportamento mecânico dos materiais quando submetidos a cisalhamento.
- São responsáveis pelo fato de que os metais são cerca de 10 vezes mais “moles” do que deveriam.
- Existem dois tipos fundamentais de discordâncias:
 - Discordância em linha (edge dislocation)
 - Discordância em hélice (screw dislocation)

Discordância em linha

91



A discordância em linha corresponde a borda (edge) do plano extra.



Difracção em Cristais e Rede Recíproca

Difracção em Cristais

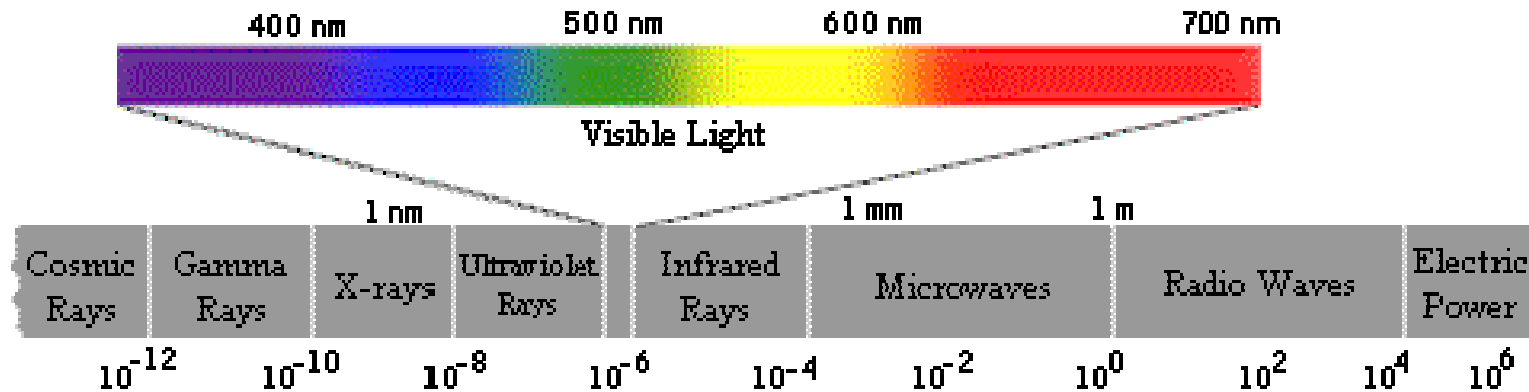
Como é que se pode determinar experimentalmente a estrutura cristalina de um material?

Não é possível usando microscópios ópticos determinar a estrutura de um sólido cristalino. Para os comprimentos 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 refacção e a reflexão ópticas comuns.

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, por exemplo, resolver os planos laminares da grafite. Contudo, não é fácil determinar com grande precisão a estrutura cristalina de substâncias não conhecidas, recorrendo apenas à microscopia electrónica.

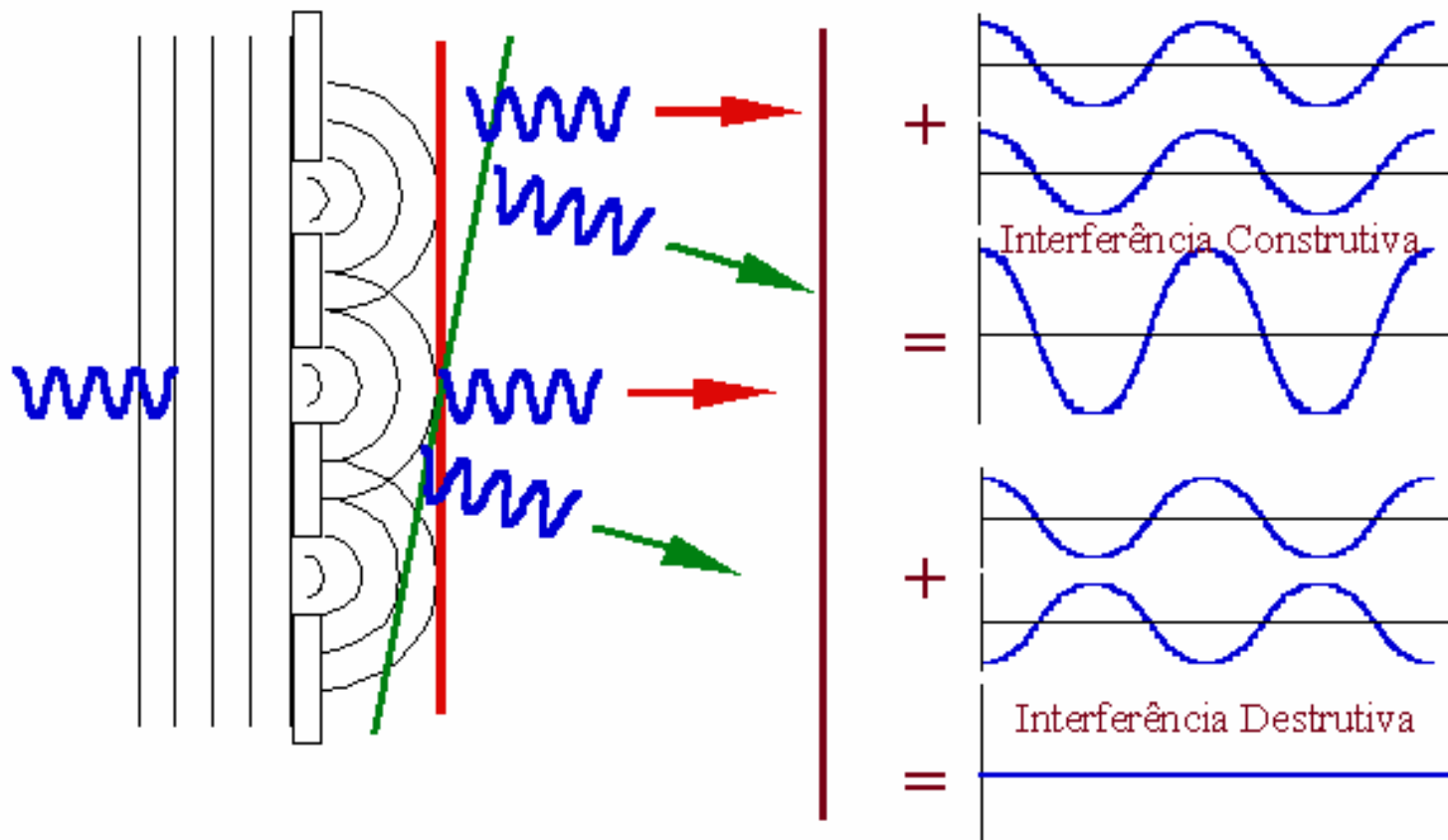
Para estudar a estrutura cristalina são empregues quer ondas electromagnéticas quer feixes corpusculares, já que, à luz da Mecânica Quântica, estes evidenciam também comportamentos ondulatórios. A estrutura cristalina de um sólido é, em geral, obtida a partir da análise dos padrões de difracção de fotões de raios X, de neutrões ou de electrões produzidas pelos cristais. O padrão de difracção de um cristal depende da estrutura cristalina e do comprimento de onda da radiação. O comprimento de onda da radiação ou das partículas usadas deve ser comparável à distância entre átomos. As estruturas cristalinas são, assim, estudadas através da difracção de fotões, de neutrões e de electrões com comprimentos de onda da ordem de **~ 0.1 nm**.

Espectro Electromagnético



A grandeza física envolvida nos processos de difracção e de interferência é, no caso dos raios - X, o campo electromagnético, ao passo que, no caso de 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).

Interferência e Difracção



Fotões Raios-X

Por ser fácil a produção, a detecção e a manipulação (focagem, deflexão, etc.) de feixes de radiação electromagnética, este tipo de radiação é o mais frequentemente usado nas experiências de difracção em cristais.

A radiação interage principalmente com as nuvens electrónicas dos sólidos, e portanto a sua utilização permite a determinação da distribuição electrónica e, a partir daí, da estrutura cristalográfica e de outras propriedades relevantes dos sólidos.

Nas experiências de difracção em cristais usa-se radiação electromagnética da região do espectro correspondente aos 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 respectivo comprimento de onda λ por $E=h\nu=hc/\lambda$. Em unidades correntemente usadas no laboratório, obtém-se

$$\lambda(\text{nm})=1.24/E(\text{keV}).$$

No estudo dos cristais, os fotões 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; do segundo obtêm-se linhas acentuadas.

Um alvo de cobre bombardeado por electrões produz uma linha forte $\text{CuK}\alpha$ centrada a 0.15418 nm:

são os electrões do cobre que espalham os raios X; os núcleos de cobre não espalham os raios X devido à sua elevada massa.

Electrões

Tendo em conta que $E_C = p^2/2m_n$ e que $\lambda = h/p$, a energia cinética de um electrão está relacionada com o comprimento de onda de de Broglie λ por:

$$E_C = h^2/2m_0\lambda^2.$$

Em unidades correntes no laboratório, $\lambda(\text{nm}) = 1,2/\sqrt{E_C(\text{eV})}$

Os electrões devem estar animados de uma energia cinética de cerca de 150 eV para que o comprimento de onda da sua função de onda seja comparável com as distâncias inter-atómicas vulgares nos cristais.

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

Neutrões

Ao contrário dos electrões, os neutrões têm um grande poder de penetração nos sólidos, por terem massa elevada e por serem electricamente neutros. Tendo em conta que $E_C = p^2/2m_n$ e que $\lambda = h/p$, a energia cinética de um neutrão está relacionada com o seu comprimento de onda de de Broglie λ por $E_C = h^2/2m_n \lambda^2$.

Em unidades correntes no laboratório, $\lambda(\text{nm}) \approx 0,9/\sqrt{E_C(\text{meV})}$

A energia do feixe correspondente a um comprimento de onda de 0.1 nm é de 80 meV.

Apesar da sua neutralidade eléctrica, os neutrões apresentam momento magnético diferente de zero e, por isso, interagem electromagneticamente, principalmente, com os electrões, que são responsáveis pelas propriedades magnéticas do meio a que pertencem. Estas interacções não são “mascaradas” pelas forças *coulombianas*, que seriam dominantes se se tratassem de feixes de partículas carregadas, como os protões. Por esta razão, os feixes de neutrões são particularmente usados 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.

Difracção dos Raios-X em Cristais

Quando um feixe de raios-X incide num cristal é espalhado (i.e., é absorvido e re-emitido) pelos átomos do cristal. As ondas espalhadas podem interferir da mesma forma que as ondas difractadas numa rede de difracção. Em 1912, Friederich Knipping e Max von Laue verificaram que os feixes de raios-X espalhados pelos cristais formavam um padrão de interferência, que registaram num filme fotográfico.

No caso de ondas electromagnéticas, as ondas incidentes induzem um momento dipolar eléctrico oscilante em cada centro de espalhamento (átomo). 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. 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 das várias ondas espalhadas, incluindo as distâncias entre a fonte e os centros de espalhamento e destes ao plano de observação.

As condições para que a radiação espalhada atinja o plano observador em fase são:

- i) O ângulo de incidência deve 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 na intensidade no padrão de interferência.

Difracção dos Raios-X

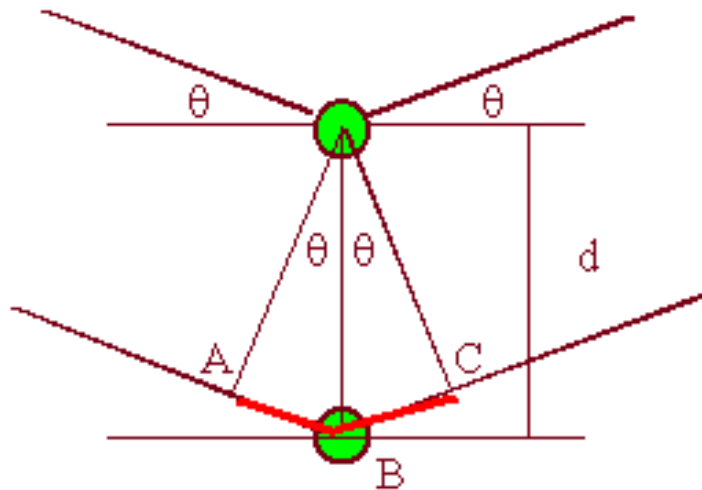
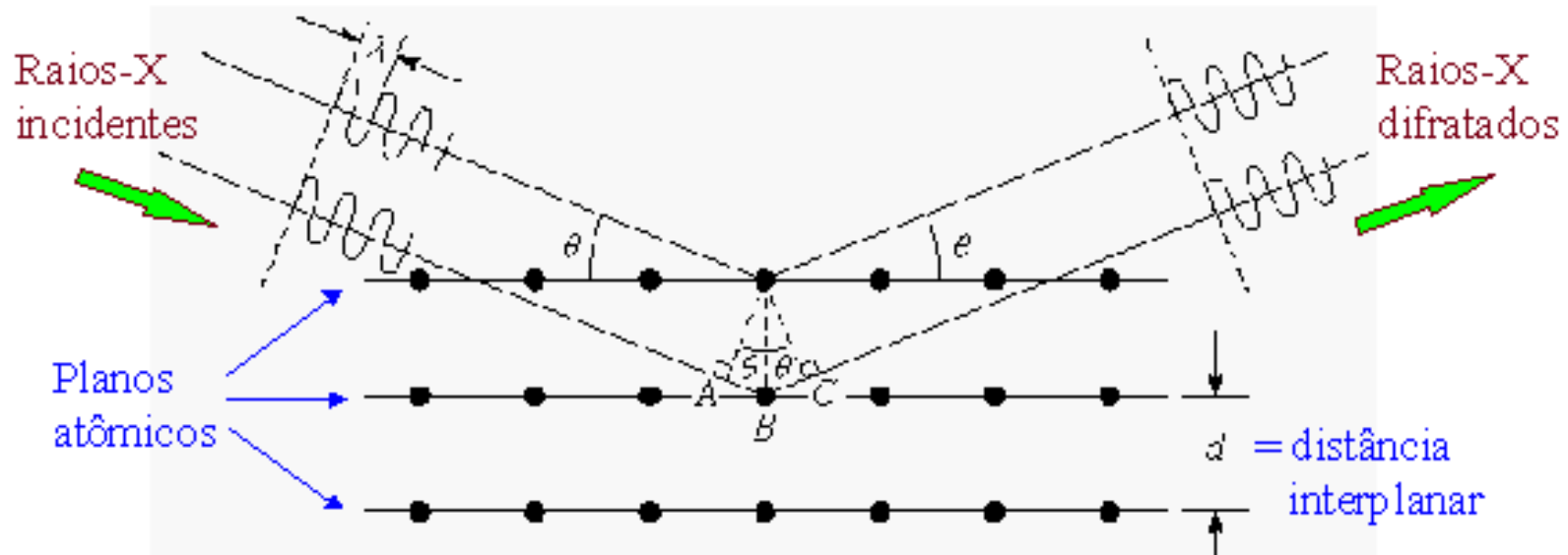
A padrão de interferência pode ser descrito em termos de reflexões pelos diferentes planos. Fortes reflexões (interferência construtiva) ocorrem para as direcções em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de espalhamento e $2d\sin\theta=m\lambda$ é satisfeita. Este fenómeno é conhecido como a **reflexão de Bragg**. A relação $2d\sin\theta=m\lambda$ é também 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 em certas regiões correspondentes a direcções específicas, havendo interferência destrutiva nas regiões correspondentes a todas as outras direcções. A distribuição de intensidade é, usualmente, conhecida como **padrão de difracção**, embora **padrão de interferência** seja a designação mais apropriada.

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

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 genética molecular.

A lei de Bragg



Diferença de caminho dos dois raios:

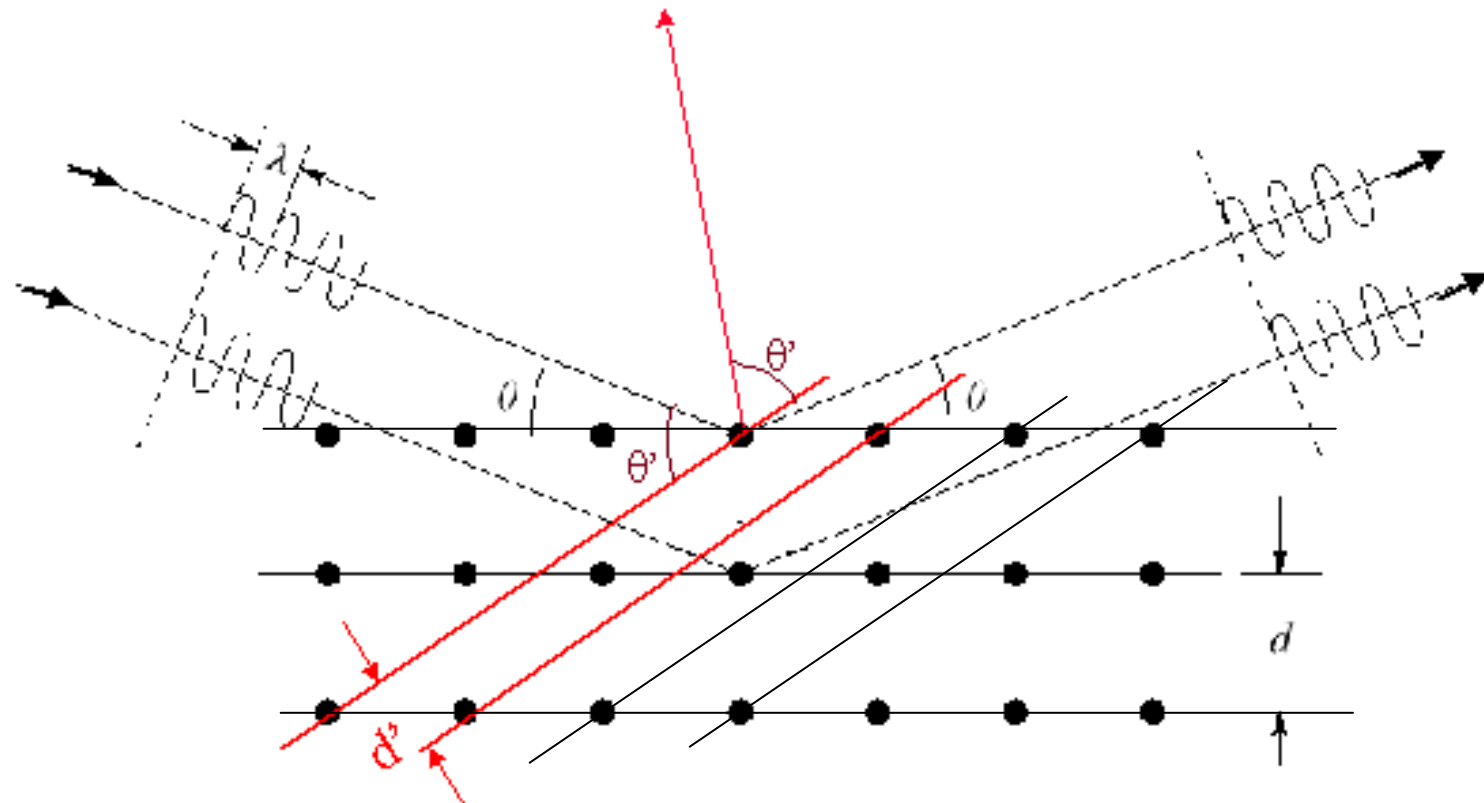
$$AB + BC = 2AB = 2d \sin \theta$$

Condição para interferência construtiva

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

onde n é um número inteiro e

λ é o comprimento de onda do raio-x



Um outro conjunto de planos terá um outro espaçamento interplanar d' , e formará um outro ângulo θ' , com os raios-X incidentes. Em geral, para esta nova condição satisfazer a lei de Bragg, precisaremos de outro comprimento de onda.

A lei de Bragg (cont.)

- A lei de Bragg relaciona quatro variáveis:

☞ $2d\sin\theta = n\lambda$

☞ λ - o comprimento de onda dos raios-X

- pode assumir apenas um valor (monocromático)
- pode assumir muitos valores - raios-X “brancos” (policromáticos)

☞ d - o espaçamento entre os planos

- pode assumir diferentes valores, em função do conjunto de planos que difrata o feixe de raios-X

☞ θ - o ângulo de incidência dos raios-X

- pode variar continuamente dentro de uma faixa
- pode variar aleatoriamente em função da posição relativa dos diversos mono-cristais que formam uma amostra poli-cristalina

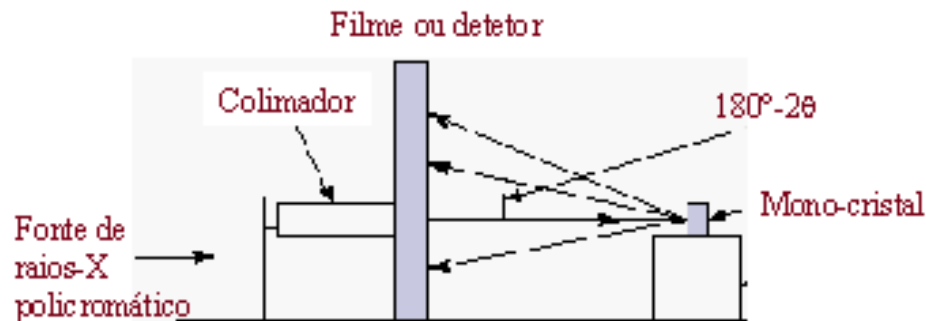
☞ n - a ordem da difração

Métodos de difração de raios-X

63

☛ Laue

- ↳ Uma amostra mono-cristalina é exposta a raios-X com vários comprimentos de onda (poli-cromático).
- ↳ A lei de Bragg é satisfeita por diferentes conjuntos de planos, para diferentes comprimentos de onda.
- ↳ Para cada condição satisfeita, haverá uma forte intensidade difratada em um dado ângulo.



Falta o método do cristal rotativo

Métodos de Difraccção dos Raios-X

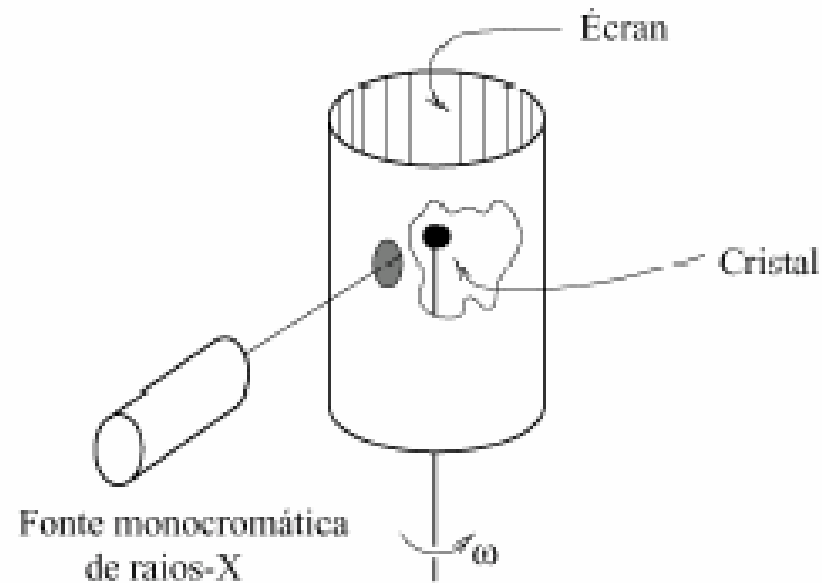


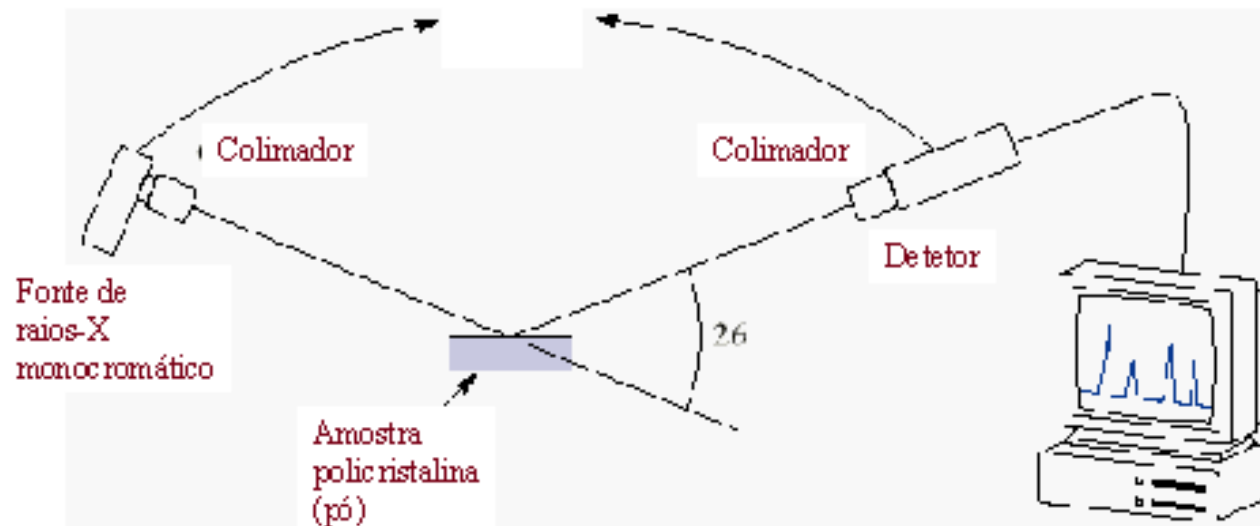
Figura 3.3: Método do cristal rotativo.

Métodos de difração de raios-X

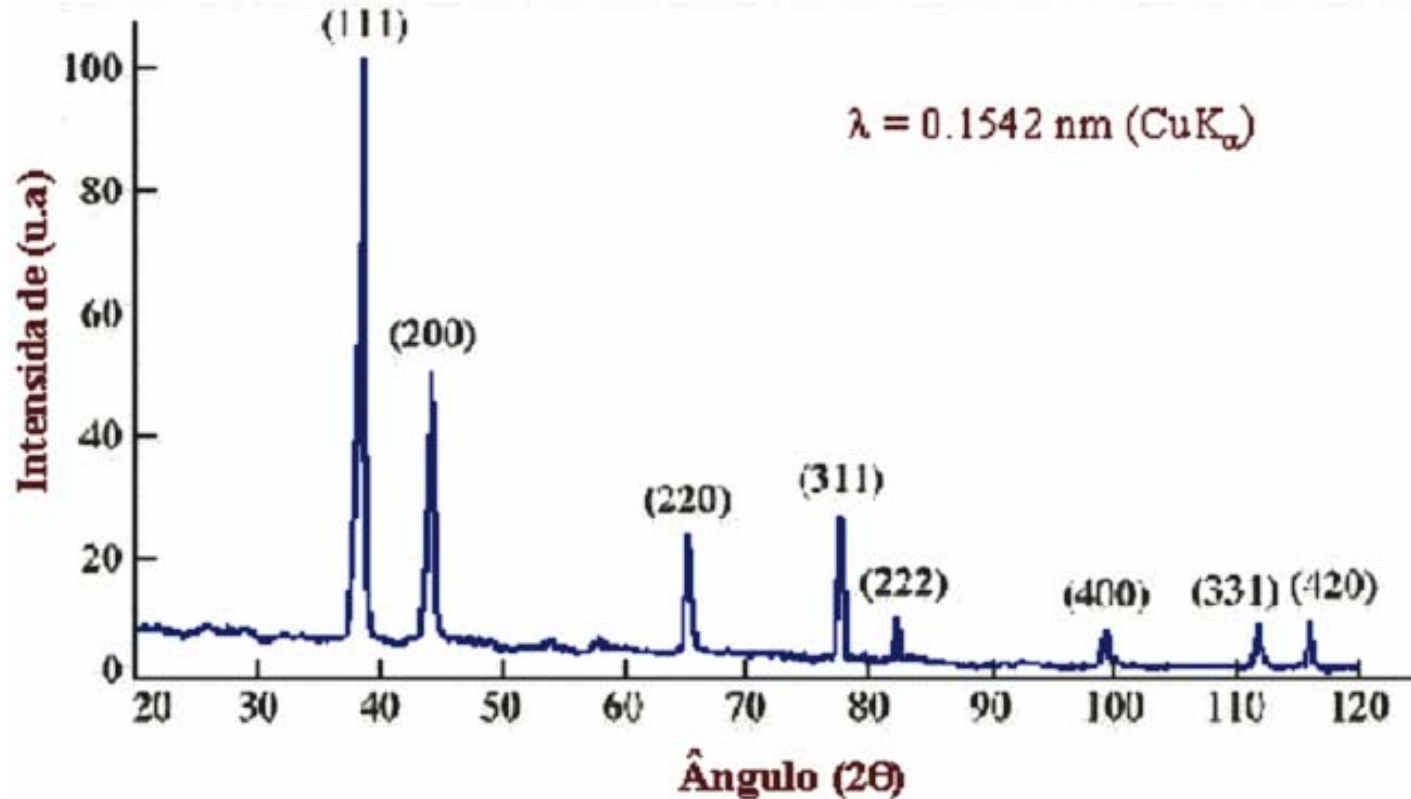
64

☞ Difratômetro (ou método do pó)

- ↳ Uma amostra **poli-cristalina** é exposta a raios-X monocromático. O ângulo de incidência varia continuamente.
- ↳ Para certos ângulos, a Lei de Bragg é satisfeita para algum plano de algum dos mono-cristais, em orientação aleatória.



Exemplo: Espectro de difracção para o alumínio



Uma amostra desconhecida é estudada por um dos métodos de análise atrás referidos. Os seus espectros são comparados com os de materiais conhecidos, que estão tabelados, permitindo a identificação do material.

Rede Recíproca de uma Rede Cristalina

Seja uma rede de Bravais cuja célula unitária primitiva é descrita pelos vectores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , e \vec{c} .

Os vectores primitivos da rede recíproca desta rede cristalina \vec{A} , \vec{B} , e \vec{C} são definidos como :

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}; \quad \vec{A} \cdot \vec{a} = 2\pi, \quad \vec{A} \cdot \vec{b} = 0, \quad \vec{A} \cdot \vec{c} = 0, \dots$$

Como acontece no caso da rede cristalina, qualquer vector da rede recíproca é dado por $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$,

com h , k , e l inteiros. O vector \vec{G}_{hkl} é perpendicular ao plano (hkl) : $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$.

Para redes cúbicas simples: $d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, onde a_0 é o parâmetro da rede.

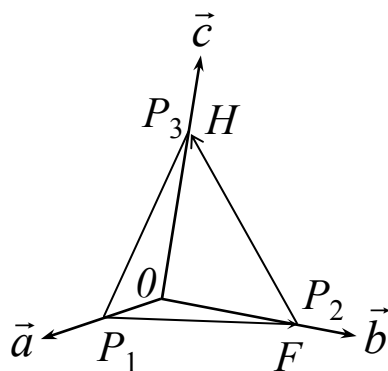
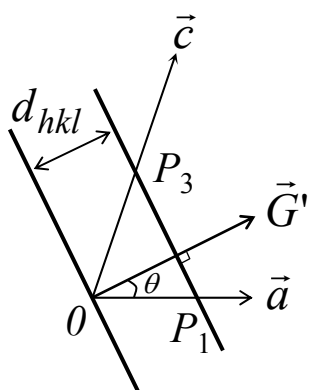
Os vectores \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} , definem uma célula unitária primitiva da rede recíproca da rede inicial. Cada estrutura cristalina possui duas redes: a rede cristalina e a **rede recíproca**. O **padrão de difracção** de um cristal pode ser encarado como uma representação da rede recíproca 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 [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.

Distância Interplanar e vector da rede recíproca

(Fazer exercício na próxima TP)

A distância entre dois planos de átomos consecutivos de uma família de planos paralelos é um parâmetro muito importante no estudo da difracção de radiação pelos cristais. Na Figura estão representados os vectores fundamentais de uma rede cristalina e dois planos de uma família cujos índices são (hkl) .



$$OP_1 = a/h, \quad d_{hkl} = a/h \cos \theta = \frac{\vec{a} \cdot \vec{G}'}{|\vec{G}'|}$$

$$\vec{F} = P_2 - P_1 = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}, \quad \vec{H} = P_3 - P_2 = \frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{b}}{k}$$

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

$$\vec{G}_{hkl} = hkl \frac{2\pi}{V_{cu}} \vec{G}' = \frac{2\pi}{V_{cu}} [l(\vec{a} \times \vec{b}) + h(\vec{b} \times \vec{c}) + k(\vec{c} \times \vec{a})] \text{ é um vector da rede recíproca.}$$

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}{hkl |\vec{G}'|} = \frac{V_{cu}}{hkl |\vec{G}'|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}.$$

Para redes cúbicas simples $d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, onde a_0 é o parâmetro da rede.

Condição de Laue para a Difracção

(ver aula teórica de 15-03-2005)

No espalhamento elástico, a energia dos fótons $h\nu$ é conservada, de modo que a frequência $\omega'=ck'$ do feixe espalhado é igual à frequência $\omega=ck$ do feixe incidente. Portanto, os módulos de \mathbf{k} e \mathbf{k}' são iguais, donde resulta que $|\mathbf{k}|^2=|\mathbf{k}'|^2$.

Usando a relação $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ ou $\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'$, a condição de difracção é dada por $(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2$ ou $2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$ ou ainda $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$.

Este resultado traduz o espalhamento elástico numa rede periódica e corresponde a uma outra forma da lei de Bragg: $(\mathbf{G}=h\mathbf{A}+k\mathbf{B}+l\mathbf{C})$

como $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$, a expressão $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$ é equivalente a: $2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\sin\theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$.

onde θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano. Ter em atenção que os inteiros que definem \mathbf{G} , h , k e l , podem, em geral, conter um factor comum m , obtendo-se: $2d_{h'k'l'}\sin\theta=m\lambda$, onde $d_{h'k'l'}$ é a distância entre planos adjacentes com índices $(h'k'l')$, onde $h'=h/m$, $k'=k/m$, $l'=l/m$.

O resultado $\Delta\mathbf{k}=\mathbf{G}$ pode ser expresso do seguinte modo: $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}=\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}=2\pi h$; $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}=\mathbf{G}\cdot\mathbf{b}=2\pi k$; $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{c}=\mathbf{G}\cdot\mathbf{c}=2\pi l$, onde \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} são vectores da rede cristalina.

Condição de Laue e Construção Ewald

O resultado $\Delta\mathbf{k}=\mathbf{G}$ pode, ainda, ser expresso de outro modo: equações de Laue. Toma-se o produto escalar, em ambos os membros da relação, sucessivamente em relação aos vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} da rede cristalina e obtêm-se **as três condições de Laue** para o vector de espalhamento ou de difracção $\Delta\mathbf{k}$:

$$\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}=\mathbf{G}\cdot\mathbf{a} \Leftrightarrow \mathbf{a}\cdot\Delta\mathbf{k}=2\pi h;$$

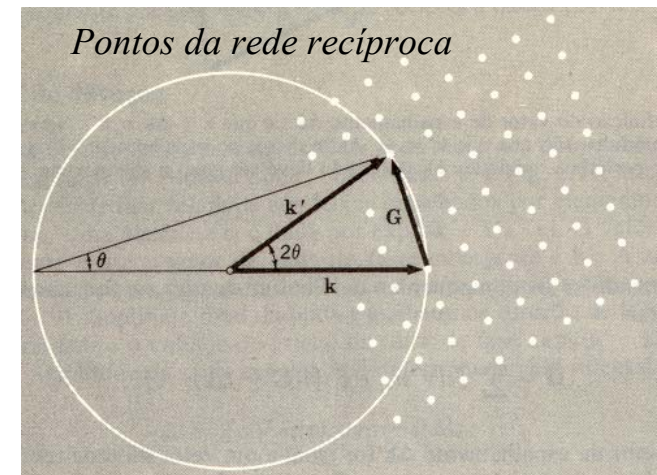
$$\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}=\mathbf{G}\cdot\mathbf{b} \Leftrightarrow \mathbf{b}\cdot\Delta\mathbf{k}=2\pi k;$$

$$\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{c}=\mathbf{G}\cdot\mathbf{c} \Leftrightarrow \mathbf{c}\cdot\Delta\mathbf{k}=2\pi l.$$

Estas três equações podem ser interpretadas geometricamente. A equação $\mathbf{a}\cdot\Delta\mathbf{k} = 2\pi h$ pode interpretar-se como se o vector $\Delta\mathbf{k}$ estivesse sobre um cone definido em torno de direcção \mathbf{a} . As outras duas equações podem ser interpretadas de forma análoga.

Pode, então, concluir-se que num espaço 3D, $\Delta\mathbf{k}$ deve satisfazer as três equações simultaneamente. Porém, só acidentalmente os três cones referidos podem interceptar-se num raio comum. Para criar este “acidente”, deve-se variar continuamente ou a orientação cristalina ou o comprimento de onda.

A **construção de Ewald** corresponde à representação geométrica das equações de Laue: desenha-se o vector \mathbf{k} na direcção da onda incidente, terminando num ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio $k=2\pi/\lambda$ em torno de \mathbf{k} . Um feixe difractado só será formado se esta esfera interceptar qualquer outro ponto da rede recíproca. Os vectores \mathbf{k}' possíveis são obtidos colocando a origem de um vector da rede recíproca \mathbf{G} na extremidade do vector \mathbf{k} , e a extremidade de \mathbf{G} num ponto pertencente à esfera. O vector \mathbf{k}' corresponde ao vector que liga a origem de \mathbf{k} à extremidade de \mathbf{G} .

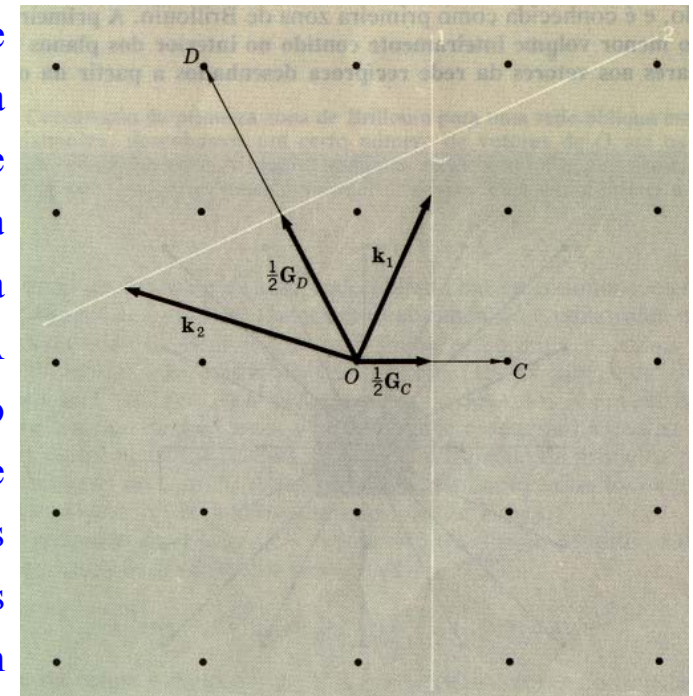


Pontos da rede recíproca

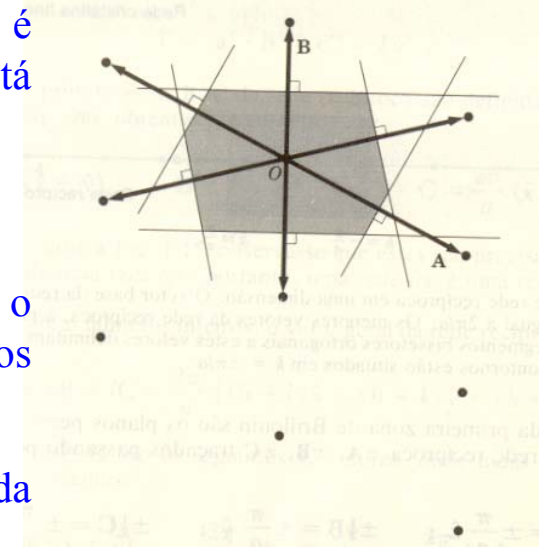
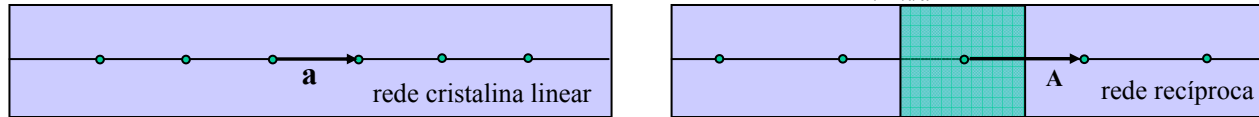
Zonas de Brillouin

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 $2\mathbf{k}\cdot\mathbf{G}=G^2$ ou $\mathbf{k}\cdot(\frac{1}{2}\mathbf{G})=(\frac{1}{2}G)^2$ é a seguinte: constrói-se um plano perpendicular ao vector \mathbf{G} , passando pelo seu centro. Qualquer vector \mathbf{k} da origem de \mathbf{G} até este plano satisfará a condição de difracção. Um feixe incidindo no cristal será difractado se o respectivo vector de onda tiver o módulo e a direcção e o sentido exigidos pela relação $\mathbf{k}\cdot(\frac{1}{2}\mathbf{G})=(\frac{1}{2}G)^2$. O feixe difractado estará na direcção do vector $\mathbf{k}+\mathbf{G}$.

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 é desenhado da origem até a um ponto qualquer destes planos, satisfaz a condição de difracção. **A primeira zona de Brillouin é definida como uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca** (rever), 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 de Fourier do cristal em porções e pedaços desiguais. A região definida pelos planos em torno da origem de \mathbf{G} é uma célula primitiva da rede recíproca.



A primeira zona de Brillouin de uma rede oblíqua em duas dimensões é está indicada na figura ao lado; a de uma rede linear a uma dimensão está representada abaixo



Os limites da zona de Brillouin da rede linear estão em $k = \pm\pi/a$, onde a é o parâmetro da rede primitiva. A construção de Brillouin permite obter todos os vectores de onda \mathbf{k} que podem ser reflectidos segundo a lei de Bragg.

Rever a construção da célula Wigner-Seitz na rede primitiva. A construção da célula Wigner-Seitz na rede recíproca usando o vectores \mathbf{G} é semelhante.

Exemplos de Redes Recíprocas e respectiva Zona de Brillouin

Rede recíproca da rede cs (sc) com vectores de translação primitivos $\mathbf{a} = a\mathbf{u}_x$, $\mathbf{b} = a\mathbf{u}_y$, $\mathbf{c} = a\mathbf{u}_z$.

O volume da célula primitiva é $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = a^3$. Os vectores primitivos da rede recíproca desta rede são dados por: $\mathbf{A} = (2\pi/a)\mathbf{u}_x$, $\mathbf{B} = (2\pi/a)\mathbf{u}_y$, $\mathbf{C} = (2\pi/a)\mathbf{u}_z$.

A rede recíproca da rede cs é, portanto, uma rede cúbica simples, porém com constante de rede igual a $2\pi/a$ e com célula unitária de volume $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C} = (2\pi/a)^3$. Os limites da primeira zona de Brillouin são os planos perpendiculares aos seis vectores da rede recíproca traçados passando pela metade de cada vector:

$$\pm \frac{1}{2}\mathbf{A} = \pm \pi/a \mathbf{u}_x, \quad \pm \frac{1}{2}\mathbf{B} = \pm \pi/a \mathbf{u}_y, \quad \pm \frac{1}{2}\mathbf{C} = \pm \pi/a \mathbf{u}_z.$$

Os seis planos delimitam um cubo com aresta e de volume igual a este cubo é a primeira zona de Brillouin da rede cúbica simples.

Pode mostrar-se que a rede recíproca 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.

Primeira zona de Brillouin

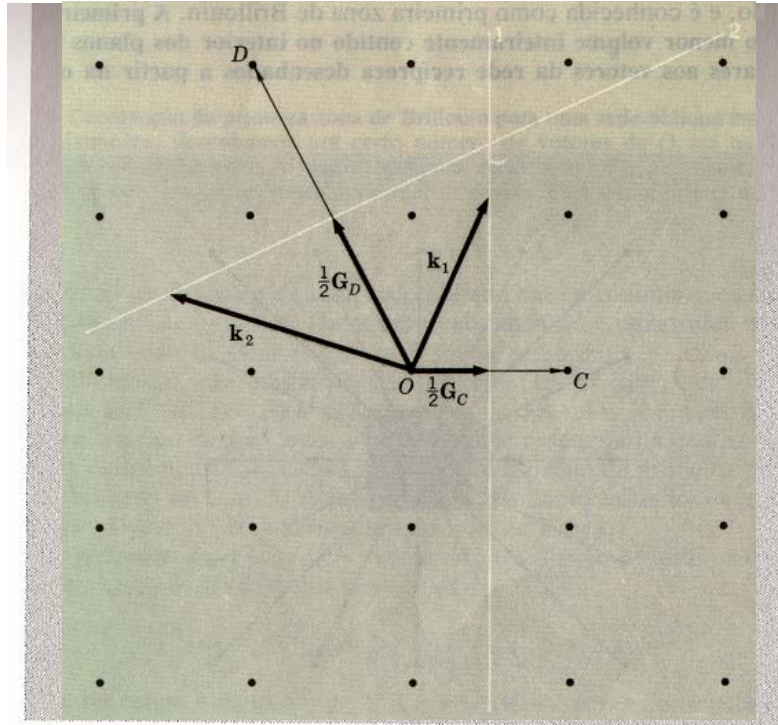


Figure 9a Reciprocal lattice points near the point O at the origin of the reciprocal lattice. The reciprocal lattice vector \mathbf{G}_C connects points OC ; and \mathbf{G}_D connects OD . Two planes 1 and 2 are drawn which are the perpendicular bisectors of \mathbf{G}_C and \mathbf{G}_D , respectively. Any vector from the origin to the plane 1, such as \mathbf{k}_1 , will satisfy the diffraction condition $\mathbf{k}_1 \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{G}_C) = (\frac{1}{2} \mathbf{G}_C)^2$. Any vector from the origin to the plane 2, such as \mathbf{k}_2 , will satisfy the diffraction condition $\mathbf{k}_2 \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{G}_D) = (\frac{1}{2} \mathbf{G}_D)^2$.

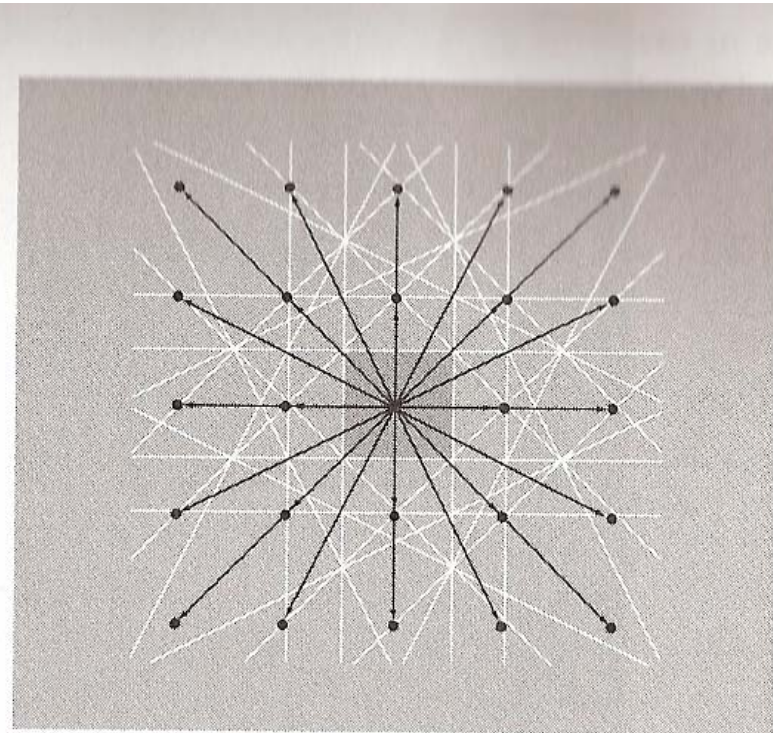


Figure 9b Square reciprocal lattice with reciprocal lattice vectors shown as fine black lines. The lines shown in white are perpendicular bisectors of the reciprocal lattice vectors. The central square is the smallest volume about the origin which is bounded entirely by white lines. The square is the Wigner-Seitz primitive cell of the reciprocal lattice. It is called the first Brillouin zone.

Primeira zona de Brillouin da rede cúbica corpo centrado

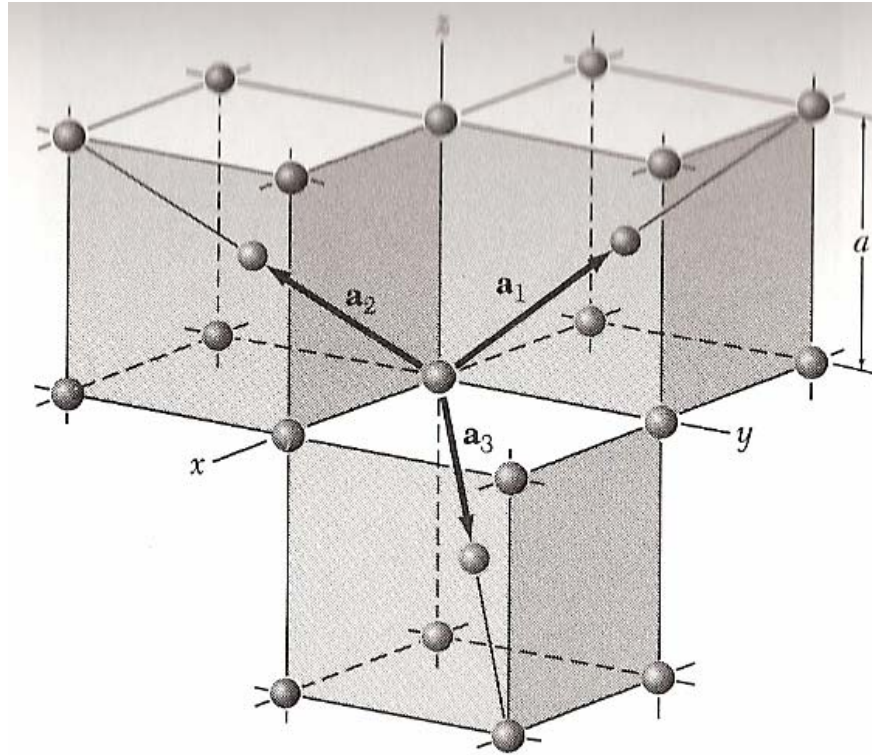


Figure 12 Primitive basis vectors of the body-centered cubic lattice.

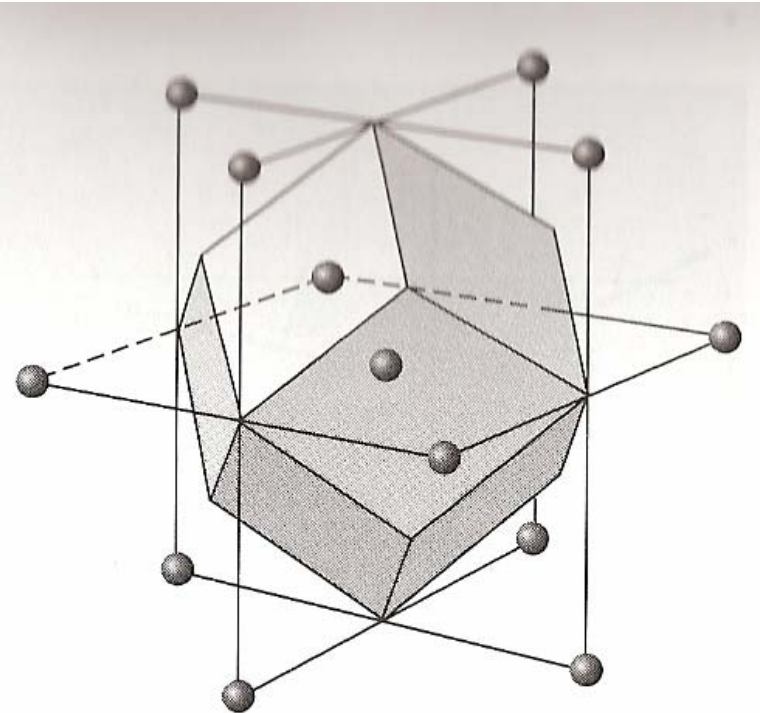


Figure 13 First Brillouin zone of the body-centered cubic lattice. The figure is a regular rhombic dodecahedron.

Zonas de Brillouin da rede cúbica de faces centradas

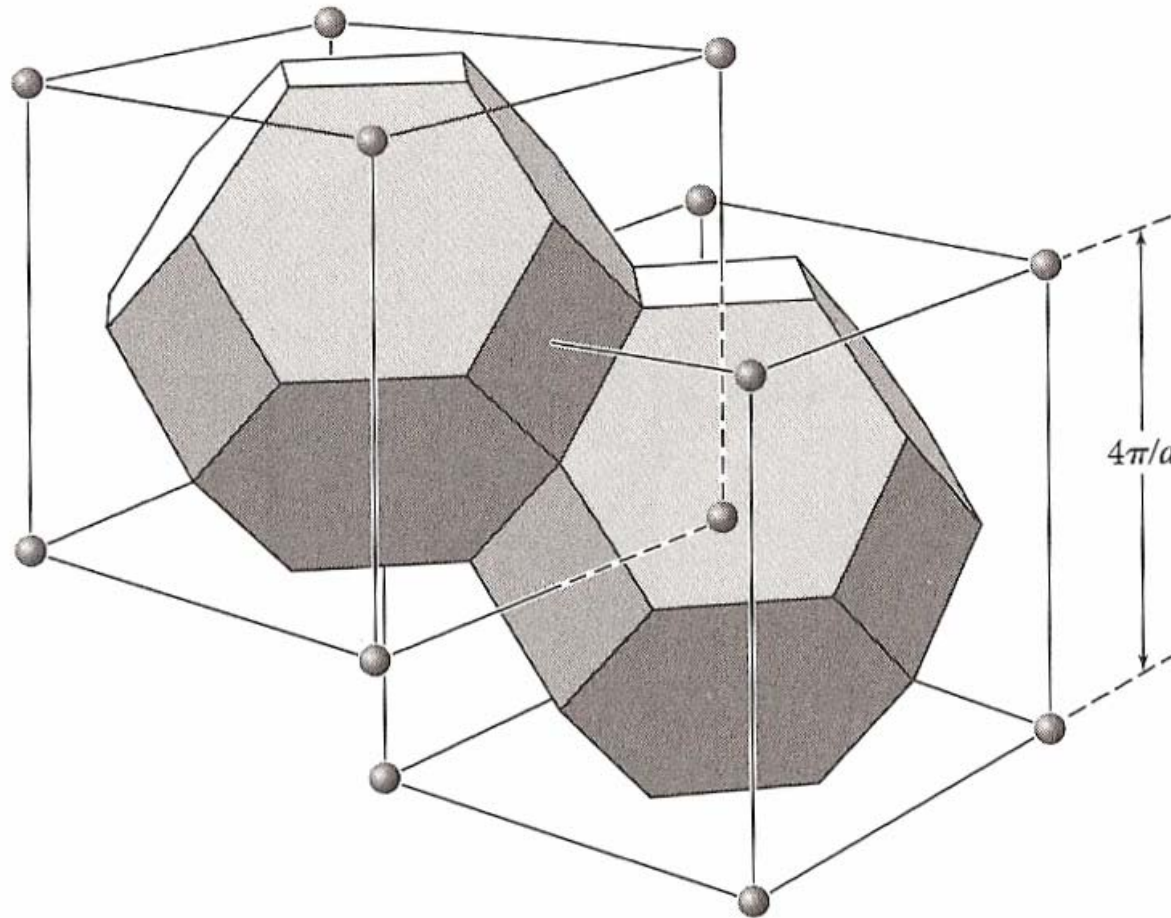
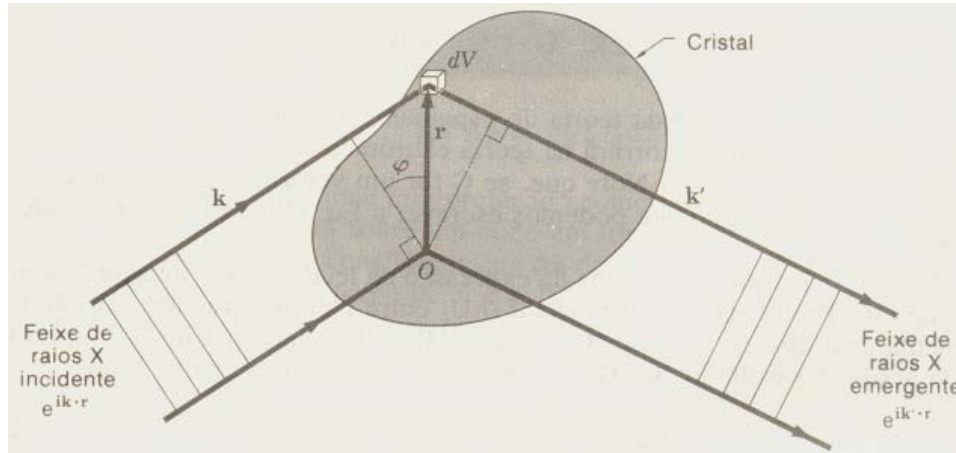


Figure 15 Brillouin zones of the face-centered cubic lattice. The cells are in reciprocal space, and the reciprocal lattice is body centered.

Amplitude da onda espalhada

O conjunto de vectores \mathbf{G} da rede recíproca determina as possíveis reflexões dos raios-X.

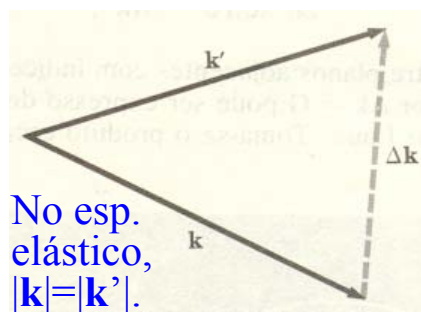


A diferença de fase relativos aos feixes espalhados por elementos de volume separados pela distância r , é dada por:

$\exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} \right]$ onde \vec{k} representa o vector de onda da onda incidente e \vec{k}' o vector de onda da onda espalhada.

A amplitude da onda espalhada por um elemento de volume dV é proporcional à concentração local de electrões:

$\mathfrak{R} = \int n(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) dV$, onde $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$, que é interpretada do como a medida da variação do vector de onda durante o espalhamento, sendo designado vector de espalhamento.



Introduzindo as componentes de Fourier de $n(\mathbf{r})$ na equação acima,

obtem-se: $\mathfrak{R} = \sum_{\mathbf{G}} \int n_{\mathbf{G}} \exp \left[i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r} \right] dV$. Quando $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, $\mathfrak{R} = Vn_{\mathbf{G}}$

\mathfrak{R} é desprezível quando $\Delta\vec{k}$ é significativamente diferente de qualquer vector \vec{G} da rede recíproca.

Análise de Fourier

A onda incidente é espalhada pela distribuição periódica das cargas pontuais situadas nos pontos das redes cristalinas. De facto muitas das propriedades do cristal podem ser relacionadas com as componentes de Fourier da **densidade numérica dos electrões**.

Uma vez que um cristal permanece invariante sob qualquer translação da forma

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c},$$

onde u , v , e w são inteiros e \mathbf{a} , \mathbf{b} , e \mathbf{c} são os vectores primitivos da rede, também designados por **eixos cristalinos**, qualquer propriedade física do cristal é invariante sob qualquer translação \mathbf{T} . A concentração de cargas, a densidade numérica dos electrões, a densidade mássica e a densidade de momentos magnéticos são exemplos de grandezas invariantes sob qualquer translação \mathbf{T} .

Assim, a **função densidade numérica dos electrões** $n(\mathbf{r})$ deve ser uma **função periódica** de \mathbf{r} com períodos a , b , c nas direcções dos eixos cristalinos \mathbf{a} , \mathbf{b} , e \mathbf{c} , de onde se conclui que:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}).$$

Considere-se o caso de uma distribuição unidimensional $n(x)$ com período a . Desenvolvendo a função $n(x)$ numa série de Fourier obtém-se:

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

onde p é um número inteiro e C_p e S_p são os coeficientes (reais) de Fourier.

Análise de Fourier (2)

O factor $2\pi/a$ assegura que $n(x)$ possui período a : $n(x+a)=n(x)$. Pode-se dizer que $2\pi p/a$ é um ponto da **rede recíproca** ou do **espaço de Fourier** do cristal. **Os pontos da rede recíproca identificam os termos permitidos na série de Fourier.**

É conveniente escrever $n(x)$ como: $n(x)=\sum_p n_p e^{i2\pi px/a}$, onde a soma é feita para todos os inteiros p (positivos, negativos e nulos). Os coeficientes n_p são agora números complexos. Para garantir que $n(x)$ seja uma função real, é necessário que $n_{-p}^*=n_p$, para os quais a soma dos termos em p e $-p$ seja real.

A extensão da análise de Fourier para funções periódicas em três dimensões conduz a um conjunto de vectores \mathbf{G} tais que $n(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, seja invariante sob todas as translações \mathbf{T} que deixam o cristal invariante.

A amplitude de um feixe de raios-X espalhado elasticamente por uma estrutura cristalina é determinada pelo módulo do coeficiente de Fourier $n_{\mathbf{G}}$ referente à concentração de electrões.

Vectores da Rede Recíproca e Análise de Fourier

A rede cristalina é uma rede no espaço real; a rede recíproca é uma rede no espaço de Fourier associado. O conceito de espaço de Fourier será clarificado mais adiante. Os vectores de onda são sempre desenhados no espaço de Fourier. Os vectores \mathbf{G} da série de Fourier são os vectores da rede recíproca.

A série de Fourier da densidade de electrões possui a desejável invariância sob qualquer translação cristalina

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} :$$

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} .$$

Donde resulta que $\exp[i\vec{G}\cdot\vec{T}] = 1$, i.e., $\vec{G}\cdot\vec{T} \propto 2\pi m$ (com m inteiro).

Factor de Estrutura e Factor de Forma Atómico

A amplitude da onda espalhada por um elemento de volume dV , quando a condição de difracção $\Delta\mathbf{k}=\mathbf{G}$ é satisfeita, a amplitude de espalhamento é dada por:

$$\mathfrak{R} = \int n(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}) dV.$$

Para um cristal com N células, toma a forma: $\mathfrak{R} = N \int_{cél} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV = N \wp_G.$

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

É comum escrever a concentração electrónica como a sobreposição das distribuições de concentração dos electrões associadas a cada um dos átomos da célula. Seja \mathbf{r}_j o vector de posição do centro do átomo j . A contribuição do átomo j para a densidade electrónica em \mathbf{r} é dada por $n_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$. A concentração total em \mathbf{r} devida a todos os átomos da célula é:

$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$, onde s representa o número de átomos da base. O factor de estrutura pode ser escrito como :

$$\wp_G = \sum_j \int_{cél} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV = \sum_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int_{cél} n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) dV, \text{ onde } \vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j.$$

Define-se o factor de forma atómico da seguinte forma:

$$f_j = \int n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) dV. \text{ O factor de estrutura toma a forma } \wp_G = \sum_j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j)$$

Escrevendo-se a posição do átomo j na base como $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$, o factor de estrutura \wp , para o caso de reflexões nos planos (hkl) toma a forma:

$$\wp(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]$$

O factor de estrutura \wp é, em geral, uma grandeza complexa. Quando \wp é igual a zero, é nula a intensidade espalhada associada a uma reflexão \mathbf{G} permitida pela rede. O factor de estrutura pode cancelar algumas das reflexões permitidas pela rede espacial. **As reflexões ausentes ajudam, também, a determinar a estrutura.**

Factor de Forma Atómico

O factor de forma é uma medida do poder de espalhamento de um átomo. 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 dimensão finita dos átomos. Assumindo que \mathbf{r} faz um ângulo α com \mathbf{G} , então $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = Gr \cos \alpha$. Assumindo como esfericamente simétrica a distribuição de electrões em relação à origem, o factor de forma atómico toma a forma:

$$f_j = 2\pi \int n_j(r) \exp(-iGr \cos \alpha) r^2 dr d(\cos \alpha) = 2\pi \int n_j(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} r^2 dr = 4\pi \int n_j(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr} dr.$$

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 do factor de forma atómicos encontram-se tabelados, por exemplo, em obras associadas à cristalografia de raios-X.

Factor de Estrutura de uma rede ccc descrita como uma rede cúbica simples

A base da estrutura ccc (**bcc**) referida à célula cúbica possui átomos idênticos para $x_1=y_1=z_1=0$ e para $x_2=y_2=z_2=1/2$. A relação

$$\varphi(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]$$

é dada por $\varphi(hkl)=f\{1+\exp[-i\pi(h+k+l)]\}$, onde f é o factor de forma de um átomo. O valor de φ é igual a zero, quando a exponencial toma o valor -1 , o que ocorre quando o seu argumento é igual a um múltiplo inteiro ímpar de $-i\pi$. Assim,

$$\varphi=0, \text{ se } h+k+l=\text{inteiro ímpar}; \quad \varphi=2f, \text{ se } h+k+l=\text{inteiro par}.$$

Exemplo: O sódio metálico possui uma estrutura ccc. O espectro de difracção não conterà, por exemplo, as linhas (100), (300), (111), ou (221). Porém, linhas como (200), (110) e (222) estarão presentes. A anulação da reflexão (100) ocorre na rede ccc porque os planos intermédios são idênticos em composição. Uma anulação semelhante ocorre em estruturas hc (hcp). Como interpretar fisicamente o facto de a reflexão (100) se anular?

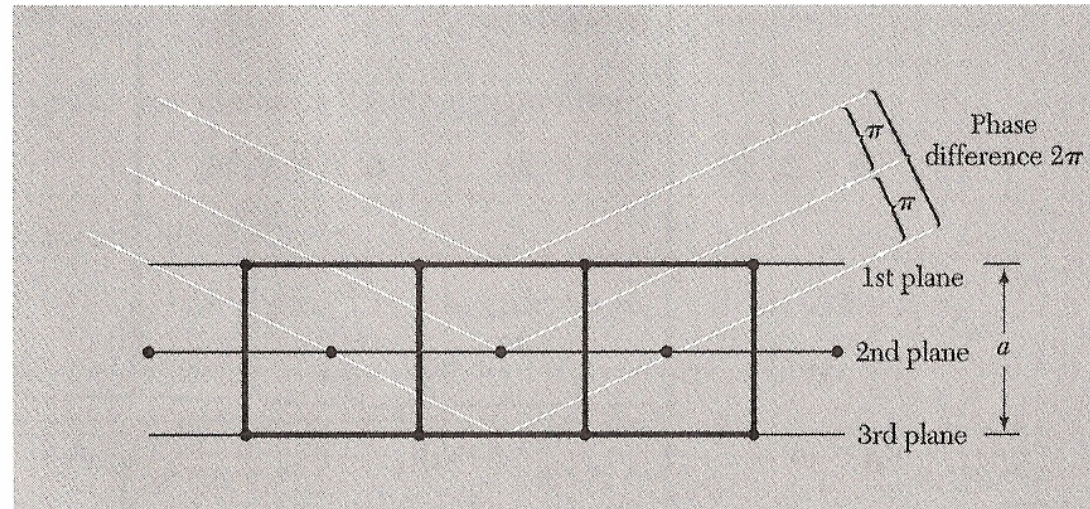


Figure 16 Explanation of the absence of a (100) reflection from a body-centered cubic lattice. The phase difference between successive planes is π , so that the reflected amplitude from two adjacent planes is $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

Difracção do plano (100) de uma rede cúbica de corpo centrado

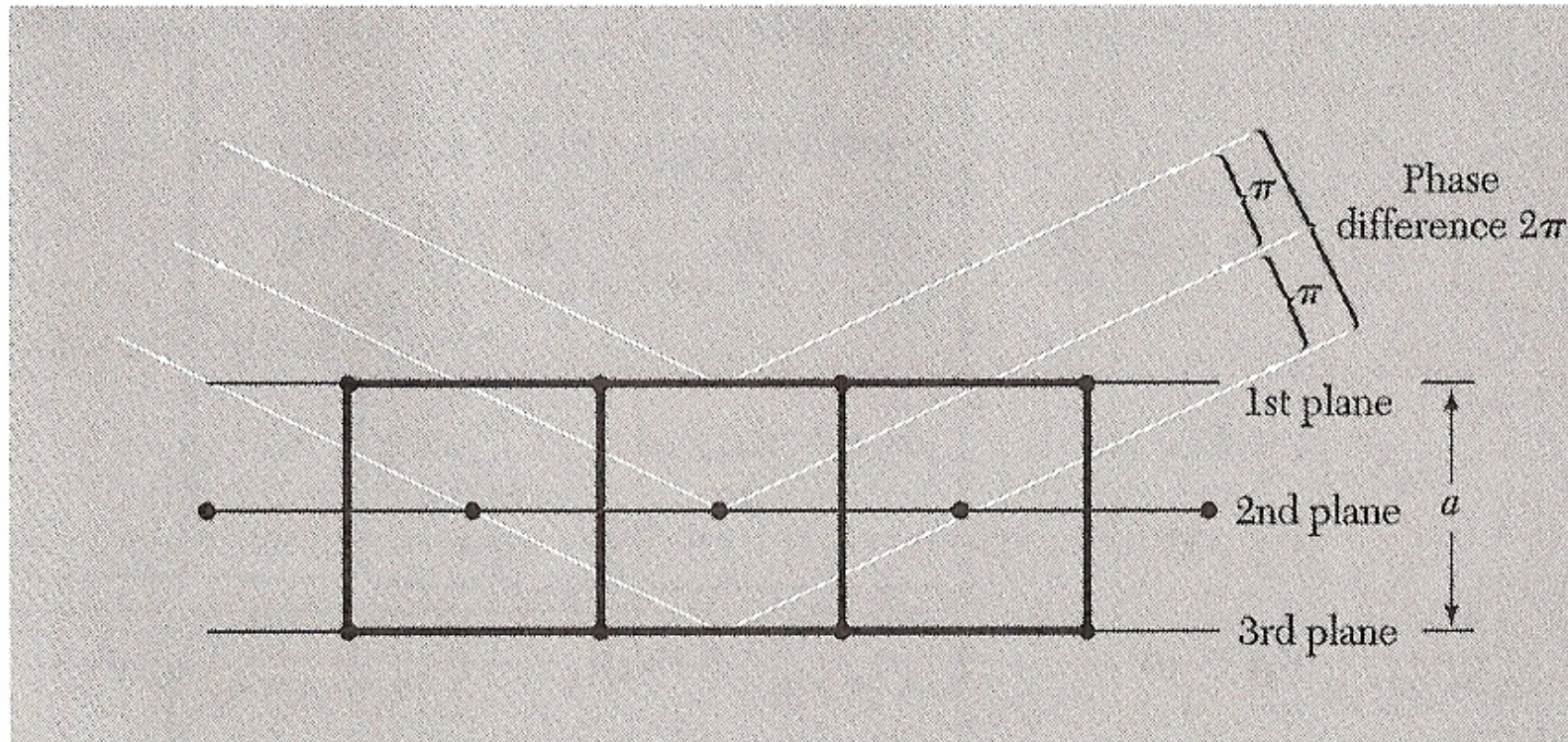


Figure 16 Explanation of the absence of a (100) reflection from a body-centered cubic lattice. The phase difference between successive planes is π , so that the reflected amplitude from two adjacent planes is $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

Factor de Estrutura de uma rede ccc descrita numa rede cúbica simples

Factor de estrutura da rede cfc (fcc)

A base da estrutura cfc referida à célula cúbica simples possui átomos idênticos nas posições (0,0,0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0). Neste caso a relação

$$\wp(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]$$

toma a forma:

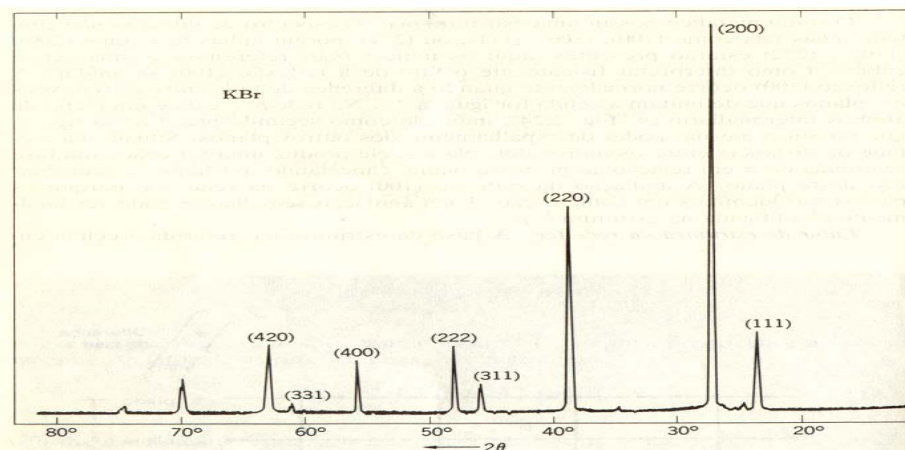
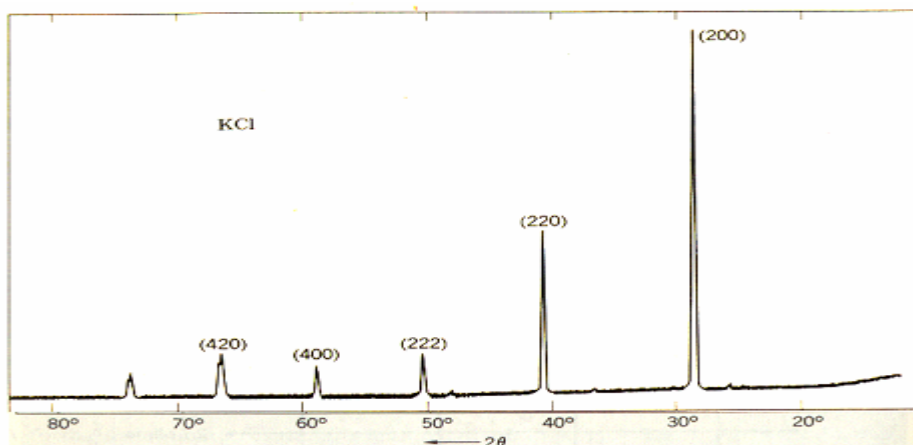
$$\wp(hkl) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)] \}.$$

- Se todos os índices forem números pares, $\wp = 4f$.
- Obtém-se o mesmo resultado quando todos os índices forem inteiros ímpares: $\wp = 4f$.
- Se apenas um dos inteiros for par ou ímpar, dois expoentes serão múltiplos ímpares de $-i\pi$, e \wp anular-se-á: $\wp = 0$ e, portanto, devido à distribuição dos átomos (e, portanto, dos electrões na célula primitiva cúbica simples), os planos com índices parcialmente pares ou parcialmente ímpares produzem interferência destrutiva. Pode concluir-se, que se a rede cfc for descrita como uma rede cs, os planos com índices parcialmente pares e parcialmente ímpares não «contribuem» para o padrão de difracção.

Ter em atenção que apenas se associou apenas um átomo a cada ponto da rede cúbica de faces centradas, para além de se consideraram todos os átomos iguais. Por exemplo, no caso do diamante, a cada ponto da rede cúbica de faces centradas estão associados dois átomos, i.e., a base do diamante quando descrito como uma rede cúbica de faces centradas tem dois átomos iguais, que distam entre si 1/4 da diagonal do cubo.

Exemplo

Comparação entre a reflexão de raios-X produzidas em pós de cristais de KCl e de KBr. Tanto o KCl quanto o KBr possuem redes cfc. No caso do KCl, o número de electrões dos iões K^+ e Cl^- são iguais e, portanto, os factores de **forma atómico** $f(K^+)$ e $f(Cl^-)$ são, praticamente, iguais e como consequência, as amplitudes de espalhamento são também idênticas. Deste modo e perante os raios-X, o cristal comporta-se como se fosse uma rede monoatómica cúbica simples, sendo a constante da rede igual a $a/2$. Apenas nos casos de planos com índices pares de uma rede cúbica simples com parâmetro de rede a ocorre reflexão. Isto é, devido ao facto de o número de electrões dos iões K^+ e Cl^- ser iguais, o KCl simula uma rede cúbica simples.



No caso do KBr o factor de forma do Br é, significativamente, diferente do do K^+ , e todas as reflexões da rede cfc estão presentes.

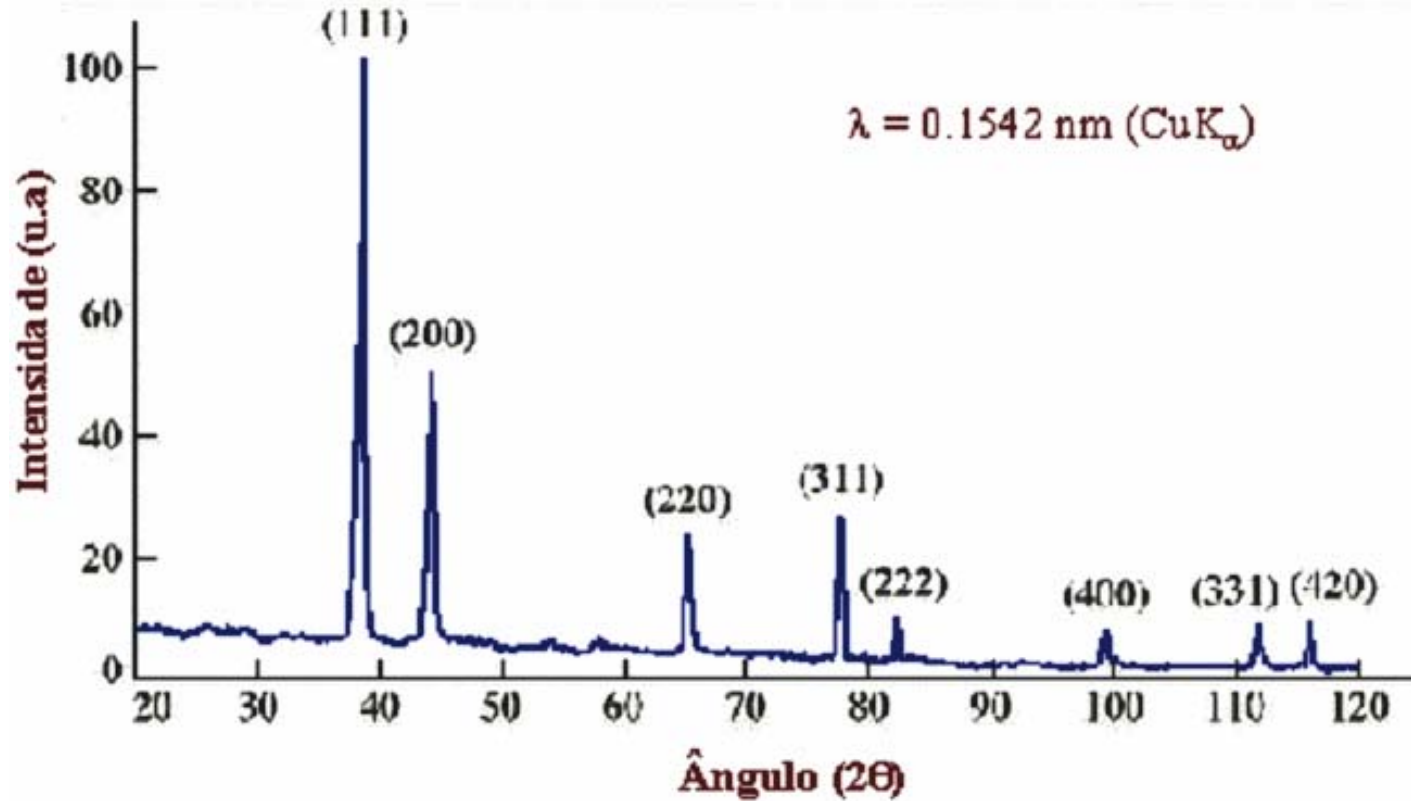
Exercício: Determinação da Estrutura Cristalina usando Difracção dos Raios-X

A incidência de um feixe de raios-X de comprimento de onda 0,154 nm num cristal de vanádio produz um padrão de difracção com as seguintes características:

Nº de ordem de difracção	1	2	3	4	5	6	7
Ângulo de Bragg	21,1°	30,5°	38,5°	46,0°	53,5°	61,7°	72,0°
Amplitude	32,6	30,2	23,6	22,4	19,2	17,8	16,6

Mostre que o vanádio cristaliza numa rede cúbica de corpo centrado e determine o parâmetro da rede.

Exemplo: Espectro de difracção para o alumínio



Considerando o espectro de difracção acima, o que é que pode dizer acerca da estrutura cristalina do alumínio? Justifique.

Influência da Temperatura (1)

P. Debye chegou à conclusão que a largura das linhas de interferência não se modifica, mas 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. Isto é, à medida que a temperatura do cristal aumenta, a intensidade dos feixes de Bragg reflectidos diminui. Contudo, a largura angular das riscas reflectidas não varia. Este facto é uma surpresa, uma vez que o espaçamento instantâneo entre vizinhos mais próximos sofrem variações de cerca de 10%, à temperatura ambiente, o que deveria impossibilitar que se observasse um feixe difractado bem definido.

Considere-se que a posição de um átomo situado nominalmente em \mathbf{r}_j contenha um termo $\mathbf{u}(t)$ que varia no tempo: $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}(t)$. Assume-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: $f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \langle \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}) \rangle$, onde $\langle \dots \rangle$ representa a média térmica. Do desenvolvimento em série da exponencial resulta: $\langle \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}) \rangle = 1 - i\langle \mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle + \dots$. Contudo, $\langle \mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \rangle = 0$, já que \mathbf{u} representa um deslocamento térmico aleatório que não é correlacionável com a direcção de \mathbf{G} . Tem-se ainda que: $\langle (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle = G^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2$. O factor $1/3$ resulta da média geométrica da função $\cos^2 \theta$, tomada sobre uma esfera.

A função $\exp(-1/6 \langle u^2 \rangle G^2) = 1 - \frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 + \dots$ possui o mesmo desenvolvimento em série que a anterior para os dois primeiros termos. 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: $I = I_0 \exp(-1/3 \langle u^2 \rangle G^2)$, 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 médio quadrático de um átomo.

Influência da Temperatura (2)

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

$\langle U \rangle = 1/2 C \langle u^2 \rangle = 1/2 M \omega^2 \langle u^2 \rangle = 3/2 k_B T$, onde C é a constante de força, M a massa do átomo e ω a frequência angular do oscilador, $\omega^2 = C/M$. A intensidade espalhada pode, então, ser escrita como:

$I(hkl) = I_0 \exp(-k_B T G^2 / M \omega^2)$, onde hkl representam os índices do vector da rede recíproca \mathbf{G} . Este resultado, clássico, é uma boa aproximação para temperaturas elevadas.

Usando o modelo de um oscilador quântico, verifica-se que existe movimento a zero absoluto, isto é, $\langle u^2 \rangle$ não se anula para $T=0$. Assumindo um oscilador harmónico independente, a energia no zero absoluto é dada por $(3/2)\hbar\omega$, que representa a energia de um oscilador harmónico quântico tridimensional no seu estado fundamental. Metade da energia do oscilador é dada pela energia potencial, de modo que, no estado fundamental: $\langle U \rangle = 1/2 M \omega^2 \langle u^2 \rangle = 3/4 \hbar\omega$ e $\langle u^2 \rangle = 3\hbar/2M\omega$, obtendo-se: $I(hkl) = I_0 \exp(-\hbar G^2 / 2M\omega)$, no zero absoluto. Se $G = 10^9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e $M = 10^{-22} \text{ g}$, $\hbar G^2 / 2M\omega \sim 0.1$, e, portanto, $I/I_0 \sim 0.9$, 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 \mathbf{G} associado com a reflexão. Para temperaturas elevadas, quanto maior G mais fraca será a reflexão.

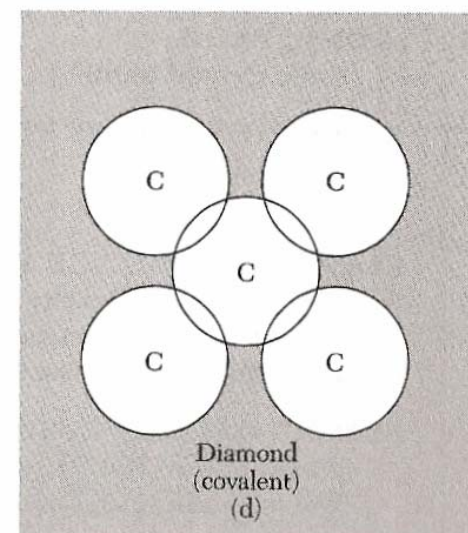
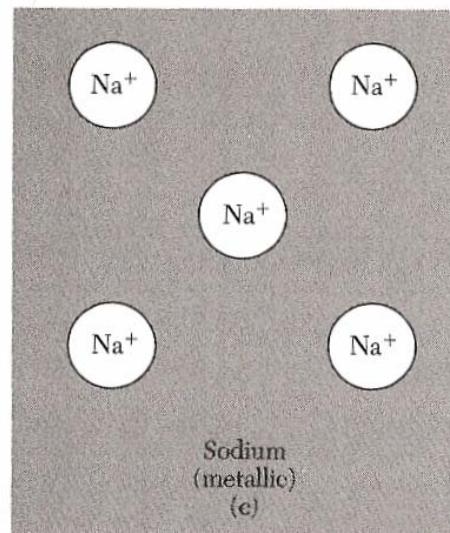
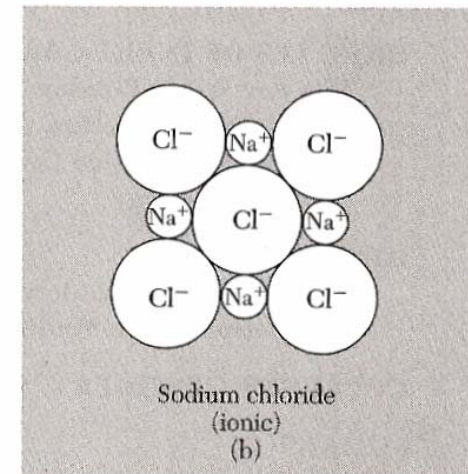
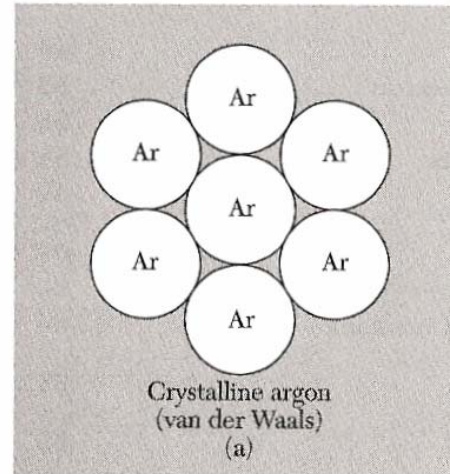
A teoria desenvolvida aqui para as reflexões de raios-X pode ser usada também para a difracção de neutrões e para o **efeito de Mössbauer**, que corresponde à emissão de raios gama, sem recuo, pelos núcleos ligados na rede cristalina.

Forças de Interação e ligações em cristais

Tipos Principais de Ligações Cristalinas

- As propriedades macroscópicas dos materiais dependem essencialmente do tipo de ligação entre os átomos;
- O tipo de ligação depende fundamentalmente da distribuição e do número de electrões de valência;
- O comportamento dos electrões são influenciados 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;
- Se se fornecer energia suficiente a um electrão, este pode abandonar o átomo, sendo o último ionizado.

- **Ligação van der Waals**
- **Ligação iónica**
- **Ligação covalente**
- **Ligação metálica**
- **Ligação de hidrogénio**
- **Raios atómicos**



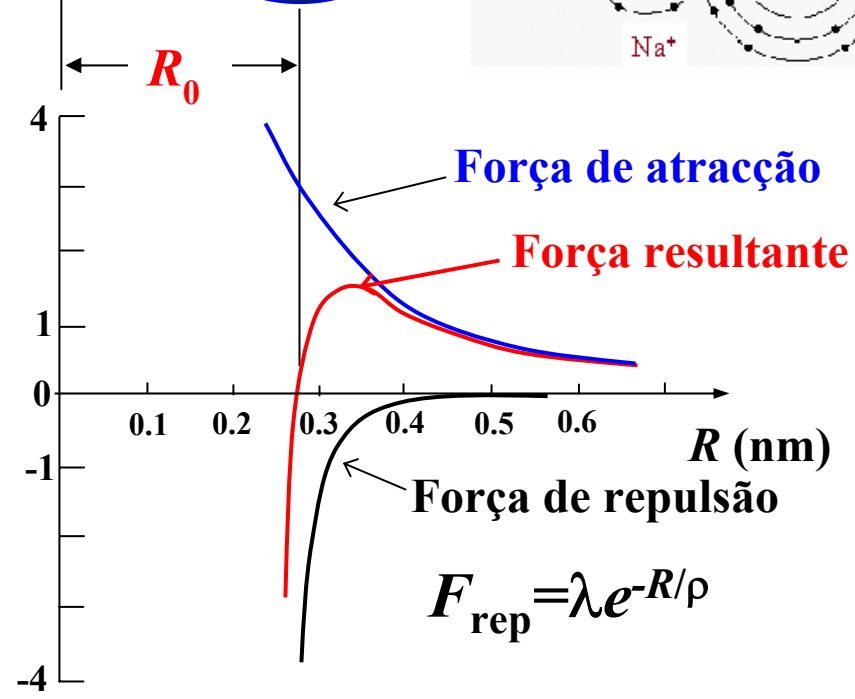
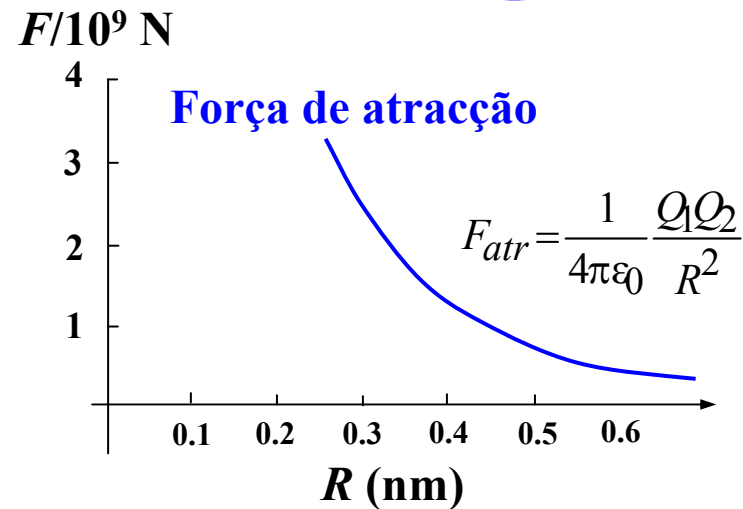
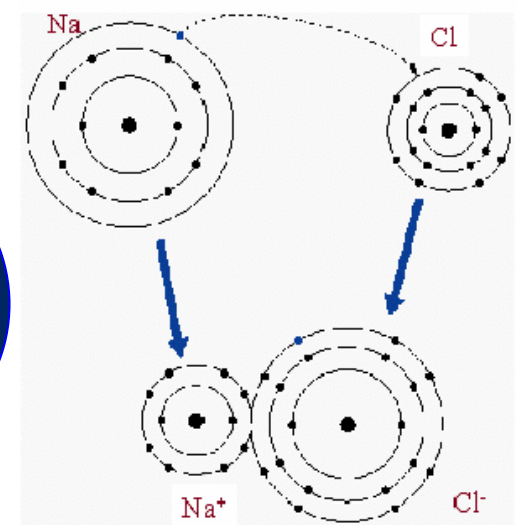
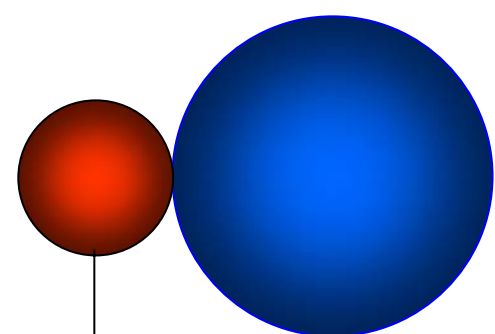
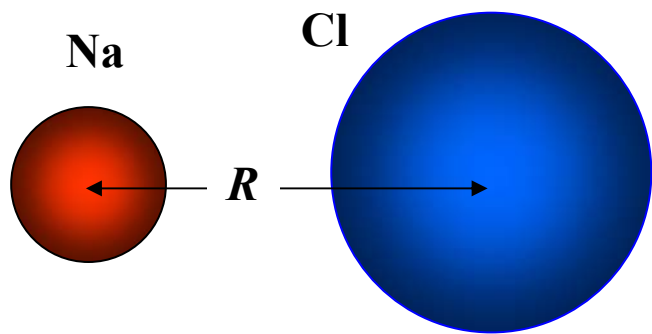
Tipos de Ligações Atómicas

A interacção responsável pela coesão das várias formas de matéria condensada é a **força electrostática** entre os electrões e os núcleos dos elementos. As forças magnéticas desempenham um papel menor na coesão dos sólidos. A força da gravidade não é considerada nesta análise, dada a sua fraca intensidade quando comparada com as outras interacções fundamentais. Foi já demonstrado que a força electromagnética e a força nuclear fraca são duas formas da mesma interacção fundamental **electrofraca**.

As diferentes formas da matéria condensada são consequência das formas diversas como a interacção electrostática se manifesta. Esta variedade resulta das diferenças na distribuição dos electrões das camadas mais externas e na distribuição espacial dos cernes atómicos. A coesão de um sólido pode ser caracterizada comparando a energia total 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 energia dos 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. Os cristais de metais alcalinos apresentam energias de coesão significativamente superiores. Os elementos metálicos de transição (colunas centrais da tabela periódica) são os mais fortemente ligados.

Os principais tipos de ligações cristalinas são a **ligação covalente**, **ligação iónica**, **ligação metálica**, **ligação de van der Waals** e **forças de hidrogénio**. Na ligação covalente, os elementos participantes repartem os electrões mais exteriores de forma que há sobreposição das distribuições electrónicas mais exteriores. Na ligação metálica, os electrões de valência do elemento são "libertados" pelos cernes atómicos para formar uma espécie de mar de electrões, no qual os iões positivos se encontram dispersos. 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. As ligações van der Waals resultam de flutuações nas distribuições electrónicas de átomos neutros com camadas completamente preenchidas, e estas forças são de fraca intensidade.

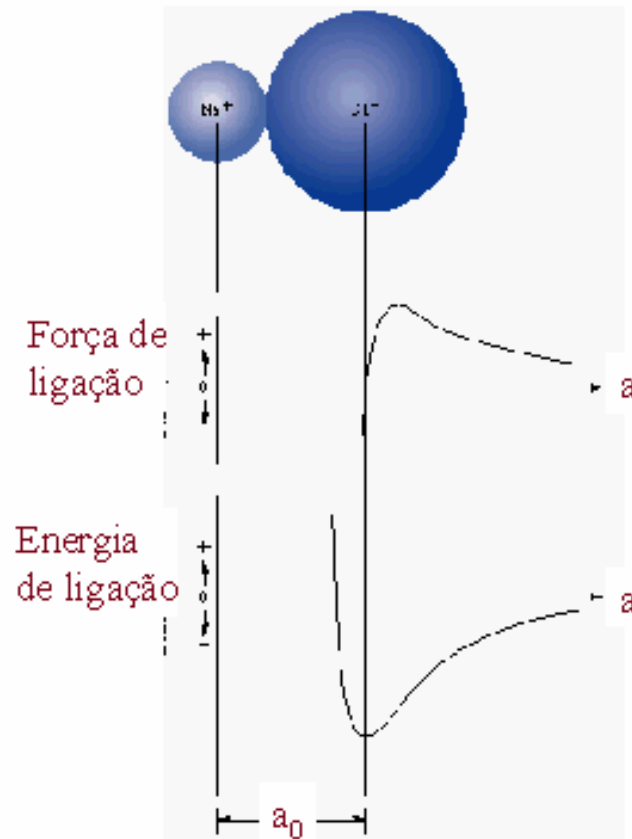
Distância Inter-atômica



$F_{atr}(R_0 = R_{Na} + R_{Cl} = 0.098 + 0.181 \text{ nm} = 0.278 \text{ nm}) \sim 3 \times 10^{-9} \text{ N}$

A força de atracção entre os iões é contrabalançada pela força de repulsão entre as nuvens electrónicas.

Força e Energia de Ligação



$$F = dE/da$$

O ponto em que a força de ligação é zero corresponde ao ponto de **minima energia**

Configuração estável

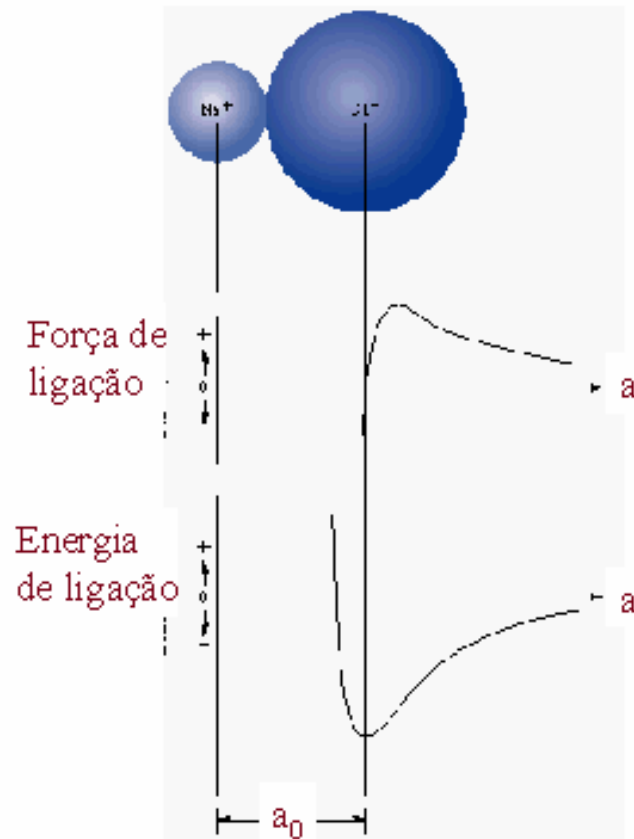
Valores típicos para a₀ são da ordem de 0.3nm (0.3x10⁻⁹m)

Valores típicos para a energia de ligação são entre 600 e 1500 kJ/mol

A energia de ligação está diretamente relacionada com o **ponto de fusão do material**.

Na₂O (0,098+0,132=0,231 nm); F=8,64x10⁻⁹ N.

Força e Energia de Ligação



$$F = dE/da$$

O ponto em que a força de ligação é zero corresponde ao ponto de **minima energia**

Configuração estável

Valores típicos para a_0 são da ordem de 0.3nm ($0.3 \times 10^{-9}m$)

Valores típicos para a energia de ligação são entre 600 e 1500 kJ/mol

A energia de ligação está diretamente relacionada com o **ponto de fusão do material**.

Na_2O ($0,098+0,132=0,231$ nm); $F=8,64 \times 10^{-9}$ N.

Ligações de van der Waals (1)

Os gases nobres formam os cristais mais simples. A distribuição electrónica dos átomos individuais constituintes destes cristais apresentam são muito próximas da distribuição dos átomos livres. Relembrar que as camadas electrónicas externas destes elementos estão completamente preenchidas, e as distribuições de carga dos átomos livres são esfericamente simétricas. A energia de ionização destes elementos são as mais elevadas dos elementos pertencentes aos mesmos períodos da tabela periódica. Os cristais de gases inertes apresentam temperaturas de fusão inferiores a 161 K, 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 do ^4He não solidificam à pressão zero, mesmo a zero kelvin. A energia cinética dos átomos no zero absoluto é um efeito quântico que 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 para o ^4He líquidos, respectivamente.

Ligações de van der Waals (2)

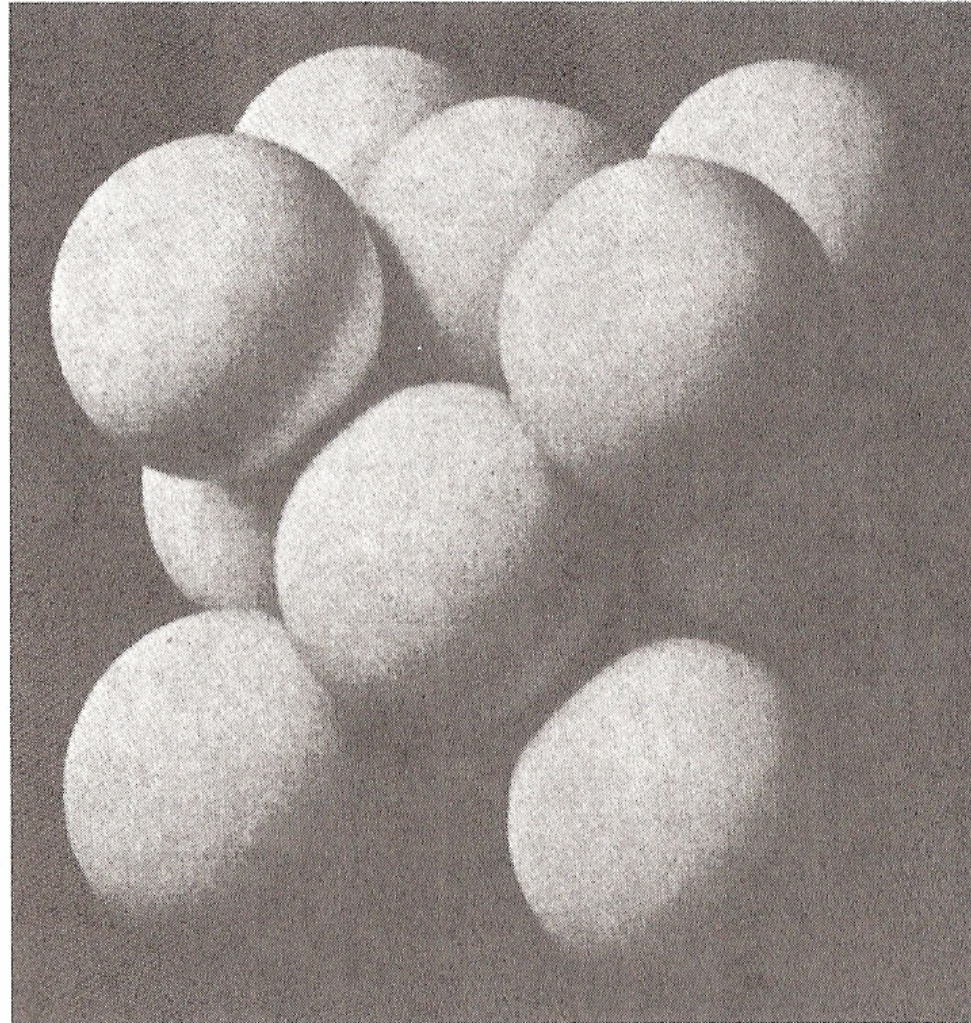


Figure 2 Cubic close-packed (fcc) crystal structure of the inert gases Ne, Ar, Kr, and Xe. The lattice parameters of the cubic cells are 4.46, 5.31, 5.64, and 6.13 Å, respectively, at 4 K.

Ligações de van der Waals (3)

Sejam 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 induzem dipolos eléctricos. Os momentos dipolares induzidos provocam uma interacção do tipo atractivo entre os átomos.

Considere-se o seguinte modelo: dois osciladores harmónicos lineares idênticos, separados de uma distância R . Cada oscilador possui cargas $+ e -$ separadas por x_1 e x_2 , respectivamente. As partículas oscilam ao longo do eixo dos xx . O hamiltoniano do sistema não perturbado é dado por:

$$H_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C \cdot x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C \cdot x_2^2, \text{ com } C = m \cdot \omega_0^2$$

O hamiltoniano da interacção coulombiana dos dois osciladores, tendo em conta a geometria do sistema é:

$$H_{ic} = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + (x_1 - x_2)} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}, \text{ com } |x_1|, |x_2| \ll R$$

O hamiltoniano total do sistema é:

$$H_{tot} = H_0 + H_{ic} = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C \cdot x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C \cdot x_2^2 - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}$$



Ligações de van der Waals (4)

O hamiltoniano total pode ser diagonalizado usando a seguinte transformação:

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

onde os índices s e a identificam os modos simétrico e anti-simétrico.

O hamiltoniano toma então a forma:

$$H_{tot} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right]$$

As frequências normais dos osciladores acoplados são dadas por:

$$\omega_{s,a}^2 = \sqrt{\frac{\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right)}{m}} \cong \omega_0^2 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right]$$

A energia do sistema no zero absoluto é dada por $\frac{1}{2}[\hbar(\omega_s + \omega_a)]$. Devido à interacção a energia do sistema diminui de $2 \times \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ para:

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

Pode concluir-se, assim, que a interacção entre os dois osciladores é atractiva e varia com o inverso da sexta potência da distância entre os osciladores. Esta é a interacção de van der Waals, também conhecida como interacção de London ou interacção induzida dipolo-dipolo. 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 $\hbar \rightarrow 0$. A interacção de van der Waals não depende, para a sua existência, de nenhuma sobreposição das densidades de carga dos dois átomos.

Interacção repulsiva

À medida que dois átomos se aproximam, as suas distribuições de carga começam a sobrepor-se, fazendo variar a energia electrónica do sistema. Para distâncias suficientemente próximas, a energia da sobreposição torna-se repulsiva devido, em grande parte, ao princípio de **exclusão de Pauli**. O princípio de exclusão de Pauli impossibilita a 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 e ainda não ocupados. 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 um potencial repulsivo da forma B/R^{12} , onde B é uma constante positiva quando usada conjuntamente com um potencial atractivo de longo alcance da forma $-A/R^6$.

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

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \text{ onde } 4\varepsilon\sigma^6 \equiv A \text{ e } 4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$$

Este potencial é designado por potencial de Lennard-Jones. A força entre dois átomos é dada por:

$F = -dU/dR$. A distância R_0 de equilíbrio corresponde à configuração de energia mínima. Obtém-se a partir da expressão: $dU/dR = 0$. Para o caso da expressão do potencial Lennard-Jones, resulta: $R_0 \cong 1,12\sigma$, com $U_{\min} = -\varepsilon$. Este valor será o mesmo para todos os elementos com estrutura cfc.

Parâmetro da Rede em Equilíbrio

Se se desprezar a energia cinética dos átomos dos elementos nobres, 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:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N \cdot 4\epsilon \sum_j' \left[\left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right],$$

onde $p_{ji}R$ é a distância entre um átomo i e qualquer outro átomo j , expressa em termos da distância entre os vizinhos mais próximos R . O factor $\frac{1}{2}$ aparece para compensar o facto de se considerarem duas vezes os mesmos pares de átomos na soma. Para a estrutura cfc e hc obtém-se:

$$\text{cfc : } \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13188 \quad \text{e} \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45392,$$

$$\text{hc : } \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13229 \quad \text{e} \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45489.$$

Se se considerar U_{tot} a energia total do cristal, o valor de R no equilíbrio, R_0 , é obtido resolvendo $dU_{tot}/dR=0$ em ordem a R (deve-se confirmar que se trata de um mínimo de energia, i.e., $U_{tot}(R_0)$ é um mínimo):

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[12 \cdot 12,13 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \cdot 14,45 \frac{\sigma^6}{R^7} \right], \text{ obtendo-se } R_0 = 1,09\sigma.$$

Este valor será o mesmo para todos os elementos com estrutura cfc. Os valores experimentais para R_0/σ , concordam com o valor esperado. As pequenas variações podem ser explicadas por efeitos quânticos. É possível, a partir da fase gasosa, prever a constante da rede do cristal.

Constante de Equilíbrio da Rede

Se se desprezar a energia cinética dos átomos dos elementos nobres, 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:

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

onde $p_{ji}R$ é a distância entre um átomo i e qualquer outro átomo j , expressa em termos da distância entre os vizinhos mais próximos R . O factor $\frac{1}{2}$ aparece para compensar o facto de se considerarem duas vezes os mesmos pares de átomos na soma. Para a estrutura cfc e hc obtém-se:

$$\text{cfc : } \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13188 \quad \text{e} \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45392,$$

$$\text{hc : } \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13229 \quad \text{e} \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45489.$$

Se se considerar U_{tot} a energia total do cristal, o valor de R no equilíbrio, R_0 , é obtido resolvendo $dU_{tot}/dR=0$ em ordem a R (deve-se confirmar que se trata de um mínimo de energia, i.e., $U_{tot}(R_0)$ é um mínimo):

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -2N\varepsilon \left[12 \cdot 12,13 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \cdot 14,45 \frac{\sigma^6}{R^7} \right], \text{ obtendo-se } R_0 = 1,09\sigma.$$

Este valor será o mesmo para todos os elementos com estrutura cfc. Os valores experimentais para R_0/σ , concordam com o valor esperado. As pequenas variações podem ser explicadas por efeitos quânticos. É possível, a partir da fase gasosa, prever a constante da rede do cristal.

Energia de Coesão e Módulo de Compressibilidade

A energia de coesão dos cristais de gases nobres no zero absoluto e sob pressão nula é, então:

$$U_{tot}(R_0) = 2N\varepsilon \left[12,13 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{12}} - 14,45 \frac{\sigma^6}{R_0^6} \right] = -2,15 \cdot 4N\varepsilon,$$

e é a mesma para todos os elementos nobres. Ter em atenção que esta é a energia da ligação, assumindo que a energia cinética 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 do isótopo ^{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. Claro que, em geral, as diferenças são pequenas.

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

$$B = -V \frac{dp}{dV}, \text{ onde } V \text{ é o volume e } p \text{ é a pressão.}$$

O módulo de compressibilidade fornece uma medida da rigidez da substância ou da energia necessária para produzir uma dada deformação.

Como no zero absoluto a entropia é constante, da primeira lei da termodinâmica resulta: $dU = -pdV$. A expressão do módulo de compressibilidade toma, então, a forma:

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

Energia de Coesão e Módulo de Compressibilidade

A energia de coesão dos cristais de gases nobres no zero absoluto e sob pressão nula é, então:

$$U_{tot}(R_0) = 2N\varepsilon \left[12,13 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{12}} - 14,45 \frac{\sigma^6}{R_0^6} \right] = -2,15 \cdot 4N\varepsilon,$$

e é a mesma para todos os elementos nobres. Ter em atenção que esta é a energia da ligação, assumindo que a energia cinética 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 do isótopo ^{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. Claro que, em geral, as diferenças são pequenas.

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

$$B = -V \frac{dp}{dV}, \text{ onde } V \text{ é o volume e } p \text{ é a pressão.}$$

O módulo de compressibilidade fornece uma medida da rigidez da substância ou da energia necessária para produzir uma dada deformação.

Como no zero absoluto a entropia é constante, da primeira lei da termodinâmica resulta: $dU = -pdV$. A expressão do módulo de compressibilidade toma, então, a forma:

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

Módulo de Compressibilidade (2)

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, resulta: $V=N \times R^3/\sqrt{2}$. A energia de coesão dos cristais de elementos nobres no zero absoluto e sob pressão nula é, então:

$$U_{tot}(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}, \text{ com } b_{12} = \frac{1}{2}(12,13)N^5 \epsilon \sigma^{12} \text{ e } b_6 = 14,45N^3 \epsilon \sigma^6.$$

No equilíbrio, a pressão nula, obtém-se:

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V^5} + \frac{2b_6}{V^3}, \text{ obtendo-se } V_0(R_0) = \sqrt{\frac{2b_{12}}{b_6}}.$$

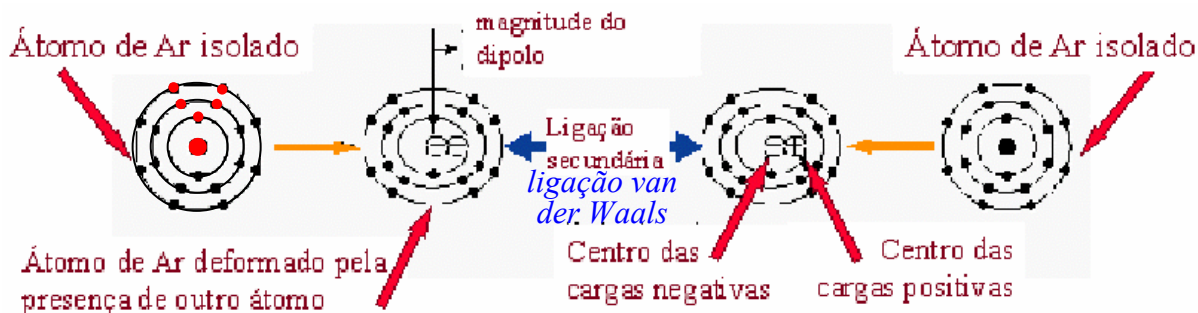
Substituindo na expressão do módulo de compressibilidade, resulta:

$$B = \left(V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{b_6^5}{b_{12}^3}}, \text{ que é da ordem de } \epsilon/\sigma^3.$$

A compressibilidade dos elementos nobres:

- He (4 K): 0,0 Pa;
- Ne (4 K): 0,010 Pa;
- Ar (77 K): 0,016 Pa;
- Kr (77 K): 0,018 Pa.

Ligação van der Waals



Módulo de Compressibilidade (2)

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, resulta: $V=N \times R^3/\sqrt{2}$. A energia de coesão dos cristais de elementos nobres no zero absoluto e sob pressão nula é, então:

$$U_{tot}(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}, \text{ com } b_{12} = \frac{1}{2}(12,13)N^5 \epsilon \sigma^{12} \text{ e } b_6 = 14,45N^3 \epsilon \sigma^6.$$

No equilíbrio, a pressão nula, obtém-se:

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V^5} + \frac{2b_6}{V^3}, \text{ obtendo-se } V_0(R_0) = \sqrt{\frac{2b_{12}}{b_6}}.$$

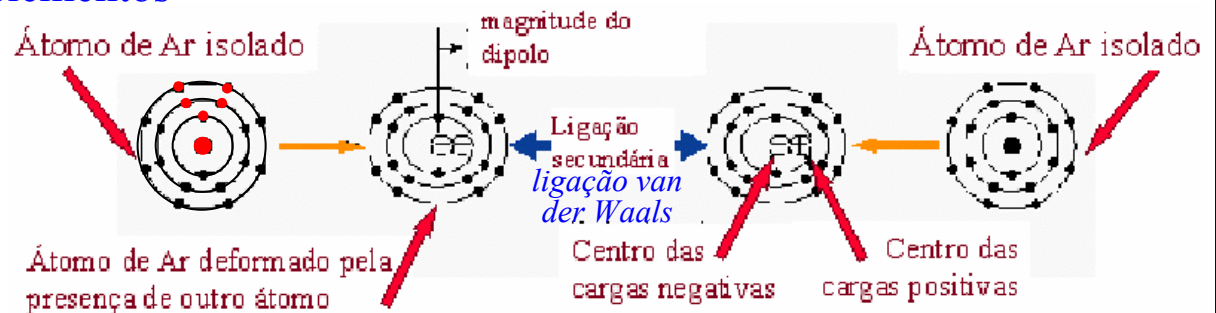
Substituindo na expressão do módulo de compressibilidade, resulta:

$$B = \left(V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{b_6^5}{b_{12}^3}}, \text{ que é da ordem de } \epsilon/\sigma^3.$$

Módulo de compressibilidade dos elementos nobres:

- He (4 K): $0,0 \times 10^{11}$ 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.

Ligação van der Waals

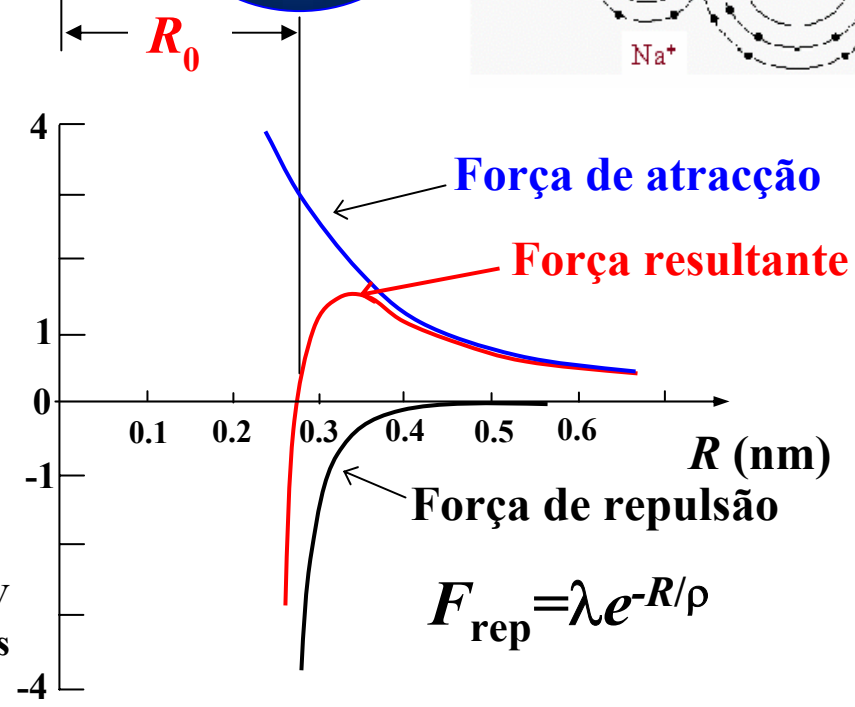
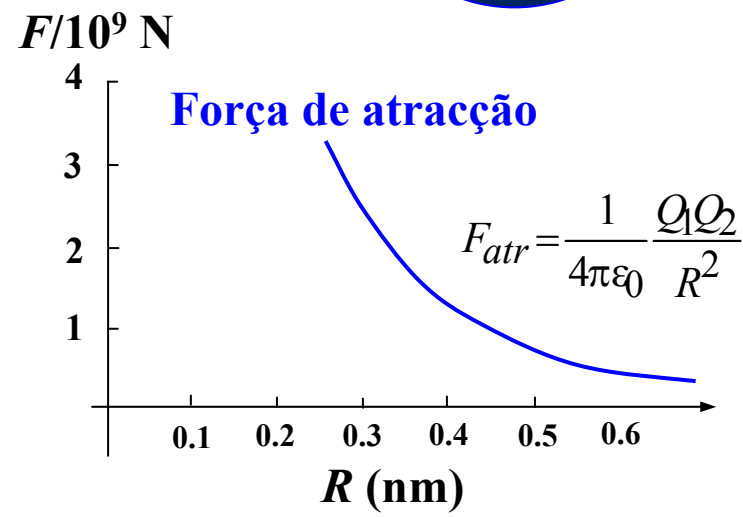
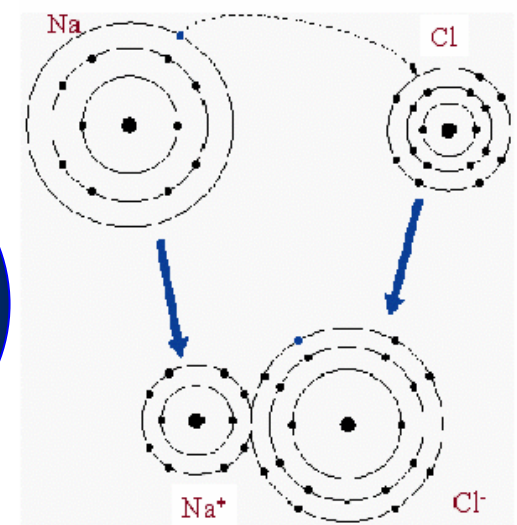
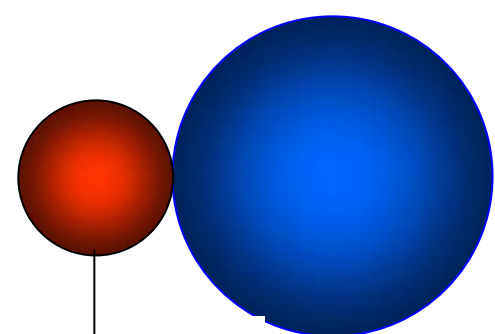
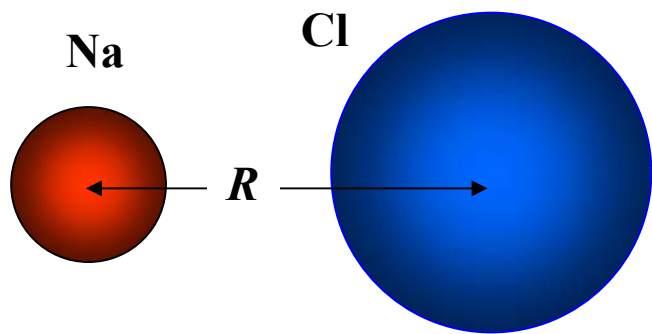


Ligação Iónica

A ligação iónica resulta da interacção electrostática entre iões de cargas opostas. 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. 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 como o CsCl. A estrutura resultante da ligação iónica 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 iónicos apresentam temperaturas de fusão elevadas: cerca de 801 °C no caso do NaCl (comparar com os 97,8 °C do metal Na).

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 $1s^2 2s^2 2p^5$. Os iões $\text{Li}^+ 1s^2$ e $\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$, como no caso do hélio e do néon, respectivamente. As distribuições de carga de cada ião de um cristal iónico tenham aproximadamente simetria esférica, com alguma distorção próxima da região de contacto entre átomos vizinhos. Esta configuração é confirmada por estudos de raios X das distribuições electrónicas. **A ligação iónica não é direccional.** Para se formar um material 3D cada ião tem de estar rodeado por iões de polaridade oposta.

Cristal de NaCl



$F_{atr}(R_0 \sim 0.281 \text{ nm}) \sim 3 \times 10^{-9} \text{ N}$
 A energia por molécula de um cristal de NaCl é 6,4 eV (7,9-5,14+3,61) menor que a energia dos átomos separados.

A força de atracção entre os iões é contrabalançada pela força de repulsão entre as nuvens electrónicas.

Energia electrostática ou energia de Madelung

A interacção de longo alcance entre iões com cargas $\pm q$ é dada pela interacção electrostática $\pm q^2/(4\pi\epsilon_0 R)$, que é atractiva entre iões de cargas opostas e repulsiva entre iões de 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 para a energia de coesão de cristais iónicos, inferior a 2%. **A principal contribuição para a energia de ligação da rede cristalina em cristais iónicos é dada pela interacção electrostática e denomina-se 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: $U_i = \sum_j U_{ij}$, 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 $F_{\text{rep}} = \lambda e^{-R/\rho}$, onde λ (está relacionado com a intensidade da interacção) e ρ (está associado ao alcance da interacção) são parâmetros empíricos, com um potencial coulombiano $\pm q^2/(4\pi\epsilon_0 R)$:

$$U_{ij} = \lambda e^{-R_{ij}/\rho} \pm q^2/(4\pi\epsilon_0 R_{ij}).$$

O termo repulsivo indica a resistência do ião à sobreposição da sua distribuição com as distribuições electrónicas dos iões vizinhos. A forma do potencial repulsivo usado adoptada produz melhores resultados nos cristais iónicos do que a interacção do tipo R^{-12} .

Se se desprezarem os efeitos de superfície, pode-se escrever a energia total do cristal composto N moléculas ou $2N$ iões como: $U_{\text{tot}} = NU_i$.

Energia electrostática ou energia de Madelung (2)

A energia total de uma rede é a energia necessária para separar os iões da rede até uma distância infinita.

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:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-R/\rho} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}, & \text{para os vizinhos mais próximos} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}, & \text{para qualquer outro caso.} \end{cases}$$

A energia total pode, portanto, ser escrita como:

$$U_{tot} = NU_i = N \left(z \cdot \lambda e^{-R/\rho} - \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)$$

onde z é o número de vizinhos mais próximos de qualquer ião, e α

$$\alpha \equiv \sum_j \frac{\pm}{p_{ij}} \equiv \text{constante de Madelung.}$$

O valor da **constante de Madelung** é de fundamental importância na teoria de um cristal iónico.

No equilíbrio, tem-se $dU_{tot}/dR=0$, de modo que:

$$N \frac{dU_i}{dR} = \frac{Nz\lambda}{\rho} e^{-R/\rho} + N\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} = 0, \text{ ou } R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \rho\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z\lambda}$$

A energia total de uma rede cristalina contendo $2N$ iões na configuração de equilíbrio, $R=R_0$, é dada por:

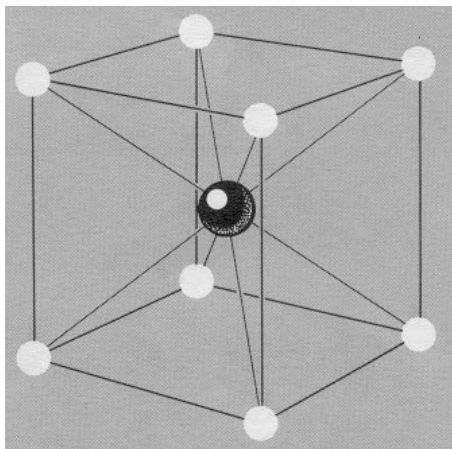
$$U_{tot} = -N\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

O primeiro termo do produto é a **energia de Madelung**. Para que a interacção repulsiva seja de muito curto alcance $\rho \sim 0,1R_0$.

Energia electrostática ou energia de Madelung (3)

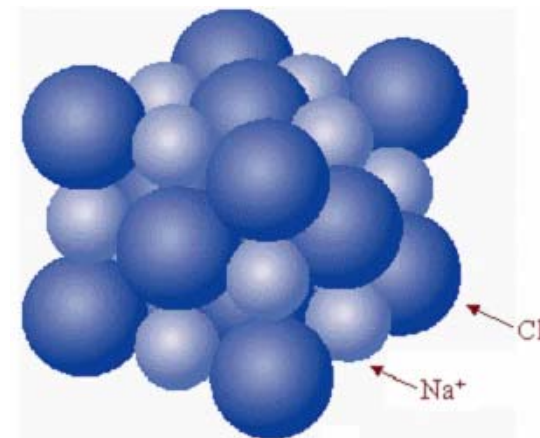
A constante de Madelung para o NaCl é 1,747565; para o CsCl é 1,762675; para o sulfeto de zinco cúbico (blenda) é 1,6381.

Estrutura do cloreto de céσιο



Cada ião está no centro de um cubo formado por oito iões de cargas opostas. Para as mesmas distâncias entre vizinhos mais próximos, a estrutura do cloreto de céσιο possui maior valor da constante de Madelung (~1%) 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.

Estrutura do cloreto de sódio



A energia repulsiva é cerca de 10% da energia total no cloreto de sódio: grosso modo, deve-se esperar que a energia repulsiva seja da ordem de $(8/6)10\% \sim 13\%$ da energia total no cloreto de céσιο. Este acréscimo acentua a diferença de energia de Madelung.

Existem mais cristais iónicos com a estrutura do NaCl do que com a estrutura do CsCl, porém, as diferenças de energias de ligação são pequenas. Para se determinar a estrutura mais estável é necessário considerar as contribuições de ordem superior para a energia.

Os valores calculados para a energia de ligação da rede cristalina concordam de modo excelente com os valores observados.

NaCl; $a=0,2820$ nm, $B=2,4 \times 10^{10}$ Pa, $z\lambda=1,05 \times 10^{-15}$ J, $\rho=0,0321$ nm, $E_{\text{lig}}=765$ (748) kJ/mol;

NaBr; $a=0,2989$ nm, $B=1,99 \times 10^{10}$ Pa, $z\lambda=1,33 \times 10^{-15}$ J, $\rho=0,0328$ nm, $E_{\text{lig}}=727$ (709) kJ/mol.

Ligação Covalentes

A ligação covalente é particularmente comum entre elementos do grupo 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. 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**. Na Química Clássica, em particular na Química Orgânica, a ligação covalente designa-se **par electrónico** ou **ligação homopolar**. 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: bismuto $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$; diamante $+3550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

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. Esta ligação covalente é forte, como comprova a dureza e o elevado ponto de fusão do diamante. O valor típico da energia de ligação entre dois átomos de carbono é $\sim 7\text{ eV}$ por ligação, em relação aos átomos neutros separados. Esta energia é da mesma ordem de grandeza da energia de ligação entre dois iões num cristal iónico. Contudo, a ligação covalente existe entre átomos neutros.

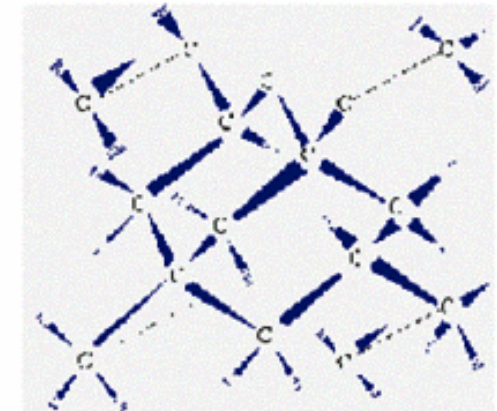
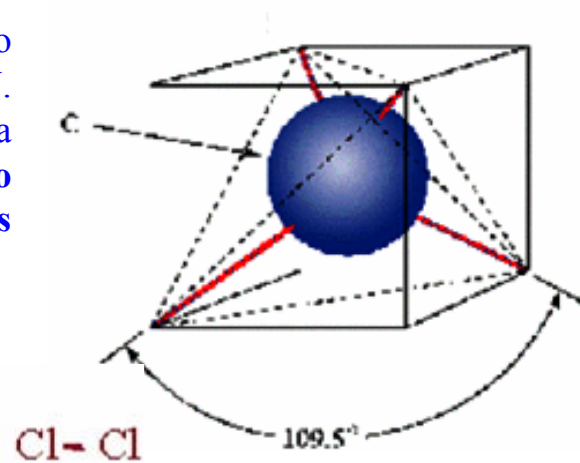
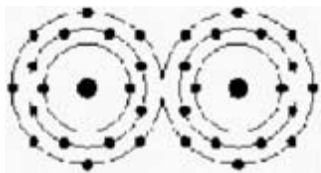
A ligação covalente apresenta **elevada direccionalidade** e forma ângulos bem definidos. Na estrutura cristalina do diamante, as ligações com átomos vizinhos, formam um tetraedro regular. A separação entre átomos é 154 pm e o comprimento da aresta do tetraedro é $0,3567\text{ nm}$. É importante referir que este arranjo corresponde a uma fracção de preenchimento de apenas $0,34$ (muito inferior aos $0,74$ da estrutura cfc ou hc). Esta ligação tetraédrica permite apenas a existência de quatro vizinhos mais próximos, enquanto que, por exemplo, a estrutura cfc possui 12 vizinhos. 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.

Ligação Covalente (2)

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 excitação dos 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. Para além do carbono que apresenta uma configuração electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, também no caso do Si, do Ge, do Sn, etc., são necessários quatro electrões para obter a configuração de um gás raro. Estes elementos formam cristais por ligações covalentes semelhante 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 é de grande relevância tecnológica dado que é um semiconductor muito usado em electrónica.

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 . Estudos de Mecânica Quântica, indicam que 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 podem atingir valores da ordem de centenas de kJ/mol.**



Ligação Metálica

Boa parte dos elementos ocorrem na Natureza na forma de metais. Estes são caracterizados por apresentarem elevadas condutividade (eléctrica e calorífica) e resistência mecânica, para além de apresentarem grande ductilidade. Os metais tendem a cristalizar em estruturas com empilhamento compacto hc, cfc, ccc, e outras estruturas próximas destas. 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**. 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 propriedade dos electrões de valência se comportarem como electrões quase livre que distingue, 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 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).

Ligação Metálica (2)

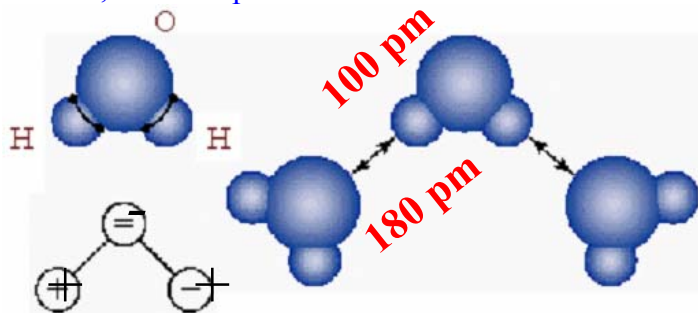
No cristal de sódio, os electrões podem mover-se por todo o cristal, o que reduz consideravelmente a energia cinética média associada a estes electrões, de que resulta uma diminuição apreciável da energia total do sistema, justificando a ligação metálica.

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, 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.

Este modelo de ligação metálica 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 apresentam elevada direccionalidade 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. 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 se tornem 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 direccional, embora haja um compartilhamento de electrões de forma semelhante à ligação covalente. As energia de ligação são da ordem de centenas de quilojoule por mole.

Ligação 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 ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$). A molécula de água é formada por dois átomos de hidrogénio e um átomo de oxigénio. 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). Contudo, 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 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. Esta distribuição de carga produz um dipolo eléctrico na molécula de água, e diz-se que a molécula da água é dipolar. 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). O átomo de hidrogénio possui apenas um electrão. É de esperar que o hidrogénio forme uma ligação covalente apenas com um outro átomo. É possível que, contudo, um átomo de hidrogénio seja atraído fortemente para dois átomos, formando-se, portanto, uma ligação de hidrogénio entre eles com uma **energia de ligação** da ordem de $0,1\text{ eV}$ (20 kJ/mol ; comparar com $\sim 1\text{ kJ/mol}$ das ligações van der Waals e com a energia da ligação covalente O-H, 20 vezes superior). A ligação hidrogénio apresenta uma caracter iónico, sendo formada quase exclusivamente entre os átomos mais electronegativos, como o F, o O e o N. O pequeno tamanho do ião hidrogénio não permite mais do que dois átomos próximos. 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 do gelo e da água. A ligação de hidrogénio restringe as moléculas das proteínas nos seus arranjos geométricos normais. 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.



Exercício

Determine o trabalho necessário para reduzir a separação de equilíbrio de um sistema iónico linear de R_0 para $R_0(1-\epsilon)$, assumindo um **potencial de repulsão entre iões vizinhos do tipo** $U(R)=\lambda e^{-R/\rho}$ (potencial **Born-Mayer**).

Problema 1.3.1., Pag. 40 do livro Solid State Physics, M. S. Rogalski e S. B. Palmer, Gordon and Breach, 2000.

Ligação Covalente-Iónico

Existem, contudo, compostos em que as ligações nem são puramente iónicas nem são completamente covalentes. De facto existe uma variedade contínua de cristais entre o limite iónico e o covalente. Por exemplo, 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 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 partilhar 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.

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 exclusão de Pauli). Esta energia coulombiana dependente do spin denomina-se interacção de troca.

Ligação Covalente-Metálica

Há, ainda, compostos em que as ligações não são puramente covalentes. Contudo, também não possui características iónicas. A ligação apresentam alguma propriedades da ligação metálica. As tendências, iónica ou metálica, das ligações covalentes depende essencialmente da electronegatividade dos átomos envolvidos.

