Part II

Interações na matéria condensada

Esse capítulo baseia-se no capítulo 1 do curso de Estado Sólido - F888. Ver notas na página. Aqui, mudaremos um pouco o foco e ampliaremos o escopo das interações discutidas, procurando ser mais abrangentes. O capítulo está baseado no Capítulo 1 de CL, além das referências que serão citadas.

1 Interações e escalas de energia

Como discutimos na Introdução, procuraremos uma descrição da matéria condensada baseada em modelos macroscópicos, que realizam medias sobre grandes distâncias. No entanto, vamos procurar manter um "contato" com a descrição microscópica. Além disso, ela é, em última análise, responsável pelo comportamento macroscópico, mesmo que seja possível encontrarmos princípios básicos em uma escala maior de energia. Nesse capítulo, portanto, vamos revisar algumas das interações envolvidas e suas ordens de grandeza.

Consideremos inicialmente a ordem de grandeza relacionada a interação eletrostática. A distância característica na escala atômica é o angstrom $(10^{-10}m)$. As distâncias envolvidas, como a distância média da órbita dos elétrons, o tamanho dos átomos, a distância entre os átomos nos estados condensados (sólidos, por exemplo), são todas dessa ordem. A energia eletrostática, nesse caso, é da ordem

$$\frac{e^2}{(1\text{Å})^2} \sim 2.3 \times 10^{-18} J \ (= 14 \, eV = 160.000 \, K) \tag{1}$$

A energia cinética para um elétron localizado em uma caixa da ordem de um angstrom é

$$\frac{\hbar^2}{2m(1\text{Å})^2} \sim 6.1 \times 10^{-19} J \ (= 3.8 \, eV = 44.000 \, K) \tag{2}$$

Como era de se esperar, as duas energias são da mesma ordem, razão pela qual existem os átomos e as ligações químicas ocorrem. Igualmente importante para nós é que as energias envolvidas são muito maiores que a energia térmica a temperatura ambiente: $300\,K\sim0,025\,eV$. Podemos imaginar que, se tivermos um sistema com um grande número de partículas iônicas, com igual número de cargas opostas, elas tenderiam a se empacotar, buscando o máximo empacotamento possível (e.g. NaCl). Se aproximarmos suficientemente as partículas, os estados eletrônicos podem se superpor. Esse efeito tende a diminuir a energia cinética e nesse caso, em vez de termos um mesmo nível energético para os mesmos elétrons dos átomos, esses níveis deslocam-se em pequenos valores de energia formando uma banda de energia. Os elétrons tendem a compartilhar orbitais dos átomos vizinhos, diminuindo sua energia cinética, mas guardando a memória dos seus orbitais atômicos e os átomos vizinhos orientam-se de acordo com a simetria desses orbitais. Por outro lado, se consideramos que alguns elétrons conseguem separar-se de seus átomos de origem, eles poderiam se sobrepor sobre vários átomos, diminuindo a energia cinética em vários eV por elétron.

Essencialmente, as ligações na matéria condensada são uma competição entre esses dois efeitos: a atração Coulombiana e a diminuição da energia cinética. A isso, devemos acrescentar também o princípio de exclusão de Pauli. Vamos examinar em algum detalhe esses casos.

Nota histórica: As primeiras observações sobre a natureza das transformações químicas e, portanto, das ligações químicas, vem da Grécia antiga. Empedocles (filósofo grego), por volta de 500 a.C., associava as mudanças químicas com propriedades similares às relacionadas as emoções entre objetos. Uma das primeiras especulações sobre a natureza da coesão entre os materiais vai aparecer em 1696 com o tratado Principes de Physique, de Nicolas Hartsoeker (1656-1725). A Figura 1 apresenta algumas das ideias discutidas. Os materiais refratários seriam constituídos por partículas retangulares (esquerda superior). Os materiais que podiam ser fundidos apresentariam partículas com formato sem pontas (direita superior). As propriedades do mercúrio, que amolece o ouro, eram visualizadas com partículas esféricas (mercúrio) que penetravam entre as partículas de ouro, poliédricas (centro). As propriedades do ferro, dureza quando frio e maleável quando

quente, eram explicadas pela separação das "ligações" quando aquecido (esquerda, inferior). Finalmente, materiais corrosivos sublimáveis eram vistos como materiais compostos, onde um dos componentes apresenta saliências pontudas (direita inferior). Os cristais, uma classe particular dos sólidos mas de extrema importância como veremos depois, eram fortemente baseados nas propriedades geométricas, observadas nos diversos cristais encontrados na natureza. Sabemos hoje que essas propriedades originam-se no arranjo periódico dos átomos, consequência da natureza das suas ligações químicas. A evidência da existência dos átomos só será resolvida na transição do século XIX e XX. No entanto, a interpretação atomística já era utilizada no desenvolvimento da teoria cinética dos gases na metade do século XIX e, décadas antes, no início do século XIX, com os trabalhos sobre as reações químicas desenvolvidas por Joseph Gay-Lussac, John Dalton e Amadeo Avogadro. A Tabela apresentada na fig. 2, de Dalton (1808), e que estabelece os fundamentos da teoria atômica moderna, que apresenta os elementos químicos e seus pesos atômicos, indica uma representação tipo-atômica para os elementos, os quais são representados por círculos (até essa época a representação dos elementos era diversa e não relacionada com a figura geométrica). O primeiro trabalho a relacionar os conceitos dos sólidos e sua coesão com os átomos químicos foi apresentado pelo físico Ludwig August Seeber (1793-1855), em 1824. Ele associa a formação do sólido com os átomos químicos colocados nos espaçamentos de redes e com a distância interatômica sendo determinda por forças agindo entre os átomos. A força correspondendo a qualquer separação interatômica é dada pela inclinação do potencial interatômico e anula-se quando o potencial tem um mínimo (ver fig. 3). Ele ainda relaciona as propriedades de elasticidade e de expansão térmica a esses conceitos (ref. 4). Infelizmente as conjecturas de Seeber não tiveram muita atenção e os trabalhos sobre os cristais continua seu desenvolvimento baseado nas propriedades geométricas, com o desenvolvimento da cristalografia e dos grupos cristalinos inteiramente independente da natureza da estrutura dos materiais. Somente com o advento dos raios X e os trabalhos de W. Friedrich e Paul Knipping (1912) a natureza atômica e as propriedades cristalinas são correlacionadas.

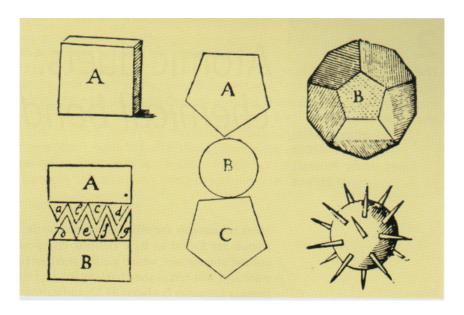


Figure 1: Partículas especulativas propostas por Nicolas Harsoeker (1696) para descrever a coesão entre os materiais. Os materiais refratário são formados por partículas retangulares (esquerda superior). Os materiais que podem ser fundidos apresentam partículas com formato sem pontas (direita superior). A interação do mercúrio com o ouro era identificada com partículas esféricas (mercúrio) que penetravam entre as partículas de ouro, poliédricas (centro). As propriedades do ferro, duro quando frio e maleável quando quente, eram explicadas pela separação das "ligações" quando aquecido (esquerda, inferior). Finalmente, materiais corrosivos sublimáveis eram vistos como materiais compostos, onde um dos componentes apresenta saliências pontudas (direita inferior). Extraído da ref. 2.



Figure 2: Tabela dos pesos atômicos de Dalton (1808). Observe que os símbolos esféricos atribuídos aos elementos reforça a ideia atomística dos elementos. Extraído da ref. 2.

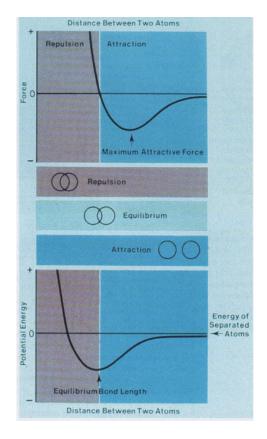


Figure 3: Força e energia potencial em função da distância como visualizado por L. Seeber (1824) para explicar a formação de cristais em função da posição dos átomos químicos no espaçamento de redes. Extraído da ref. 2.

2 Interação de Van der Waals

Vamos considerar o caso em que, baixando a temperatura, gradativamente os átomos diminuem sua energia cinética e tem a tendência a passarem mais tempo próximos um dos outros. Com isso, aumenta a probabilidade de potenciais atrativos serem efetivos permitindo a ligação entre os átomos. Para isso, consideremos a interação entre dois átomos neutros, em função da separação de seus núcleos. Consideremos o caso simples, novamente, do átomo de hidrogênio. As coordenadas consideradas estão representadas na figura 4. Vamos considerar a energia devido a interação entre os átomos como uma perturbação:

$$H = H_0 + H' \tag{3}$$

onde

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right] - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \tag{4}$$

e a perturbação é

$$H' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \tag{5}$$

onde $R = |\vec{R}|$ é a separação entre os núcleos (prótons no nosso caso), $r_{12} = |\vec{R} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ é a separação entre os elétrons, e $r_{1b} = |\vec{r}_1 - \vec{R}|$ e $r_{2a} = |\vec{R} + \vec{r}_2|$ são as separações entre os elétrons e os núcleos opostos. A solução para H_0 é a combinação das soluções já discutidas (eq. 14):

$$\Psi_p = \phi_n(\vec{r_1})\phi_m(\vec{r_2}) \tag{6}$$

e

$$H_0\Psi_p(1,2) = (E_1 + E_2)\Psi_p(1,2) \tag{7}$$

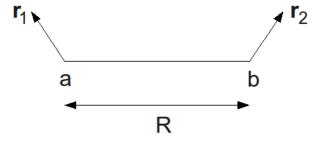


Figure 4: Esquema da posição dos átomos (a,b) separados por uma distância R e os respectivos elétrons nas posições $\vec{r_1}$ e $\vec{r_2}$.

Estamos considerando os dois átomos suficientemente afastados para que possamos desprezar os efeitos da indistinguibilidade das partículas. Nesse caso, podemos aproximar H' no limite $R \gg a_0$,

ou seja, na aproximação dipolar:

$$H' \approx \frac{e^2}{R^3} \left[x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 \right] \tag{8}$$

Para deduzir a expressão 8 basta expandir a eq. 5 em série de Taylor $([1+x]^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - ...)$, lembrando que $\vec{R} = (0,0,R)$ e guardando os termos de menor ordem. A perturbação em primeira ordem se anula. Temos que calcular a perturbação em segunda ordem:

$$\Delta E = \sum_{p} \frac{|H'_{0p}|^2}{E_0 - E_p} \tag{9}$$

onde

$$H'_{0p} = \langle \Psi_p(1,2) | H' | \Psi_0(1,2) \rangle = \frac{e^2}{R^3} \left[\langle \phi_n(1) | x_1 | \phi_0(1) \rangle \langle \phi_m(2) | x_2 | \phi_0(2) \rangle + \dots \right]$$
 (10)

Dessas expressões podemos observar a dependência em $\Delta E \propto \frac{1}{R^6}$ e que a energia é atrativa, portanto, de ligação. Essa dependência só vale, no entanto, para $R \gg a_0$. Essa é a interação de van der Waals. Para cristais de gases nobres, $R \sim 6a_0$ e a energia é da ordem de $10^{-2}\,eV$.

Para o caso atômico, a interação de van der Waals forma-se pela interação entre os dipolos resultantes das flutuações de carga no átomo neutro (e esfericamente simétrico). Por isso a interação não é direcional e os átomos podem se ligar em qualquer direção. Caso o sistema (uma molécula, por exemplo) possua um dipolo permanente, então a ligação torna-se direcional, favorável ao longo da direção do dipolo (ver pontos de hidrogênio, mais adiante).

Exercício 1: Expresse a energia ΔE em termos da polarizabilidade atômica α . ($\alpha = \sum_{p} \frac{e^2 |x_{0p}|^2}{E_p - E_0}$ e $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$)

Exercício 2: Calcule ΔE para o átomo de Hidrogênio.

2.1 Repulsão de esfera rígida

A interação discutida na seção 2 tem problemas quando os átomos ficam muito próximos. É de se esperar que, a medida que os átomos se aproximam, eles devem encontrar resistência cada vez maior. Essa tem origem em dois efeitos: a repulsão coulombiana entre os núcleos e o princípio de exclusão que limita o volume no qual cada elétron pode ocupar (aumentando, portanto, sua energia cinética). A forma desse potencial repulsivo depende da estrutura atômica e molecular do sólido e pode desempenhar um papel importante na estrutura local e global do sólido. Para efeitos de modelos simples, o potencial é aproximado por um termo que varia mais rapidamente que os termos atrativos do potencial. A forma desse potencial pode ser de uma função degrau ou modelo de esfera rígida: $U = \infty$ para $R \le R_0$ e zero no restante do espaço. Esse modelo, embora extremamente simples, é capaz de descrever muitas propriedades físicas da matéria condensada e serve como primeiro modelo. Em particular, uma aplicação simples de física estatística (ver exercício 3.5 do Sethna (ref. 6) permite obter a parte geométrica da equação dos gases de van-der-Waals. No caso do exemplo mencionado, a aplicação é para um gás bidimensional e encontramos:

$$P(A - bN) = Nk_BT (11)$$

onde $b=2\pi r^2,\,r$ é o raio dos discos rígidos, A a superfície do sisstema e as demais grandezas as usuais.

Esse exemplo simples permite também examinarmos uma situação peculiar. Consideremos as esferas rígidas colocadas em um recipiente fechado. Como a única interação é o potencial infinito de contato, não há variação de energia potencial no sistema, ou seja, todas as configurações tem a mesma energia potencial. Logo, as partículas terão a tendência de, com o movimento devido a temperatura finita, distribuirem-se no recipiente procurando ocupar a maior distância uma das outras (aumentando a entropia!). O resultado dessa combinação de fatores é que as esferas rígidas tenham a tendência a organizarem-se no recipiente, inclusive formando uma periodicidade na sua distribuição espacial. Temos o caso em que o aumento de entropia leva a uma ordem no sistema.

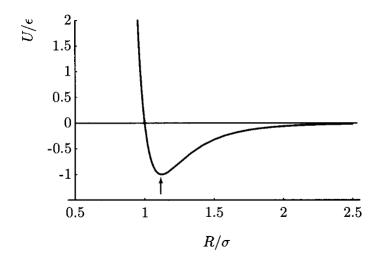


Figure 5: Potencial de Lennard-Jonnes (eq. 12).

Para uma discussão sobre o assunto, ver a ref. 7.

Na prática, sabemos que há uma interação. Para isso, um potencial atrativo é, em geral, adicionado. Ele pode ser de vários tipos, com dependências com a distância do tipo $\exp(R_0/R)$, R^{-n} com n=6, 12. No caso em que n=6 temos uma situação que aproxima=se dos metais enquanto que para n=12 temos um potencial do tipo dipolar, como vimos anteriormente (aplicando-se aos gases nobres). Esse último caso é um dos modelos mais comuns, conhecido como potencial de Lennard-Jones:

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

que representa um potencial de um oscilador fortemente anarmônico (ver figura 5) e capaz de simular várias propriedades dos fluidos.

2.1.1 Cristais líquidos

Ligações de van-der-Waals fazem parte das interações que dão origem aos cristais líquidos. A teoria de Maier-Saupe foi desenvolvida baseada em três considerações:

1. a interação entre as moléculas é atrativa, tipo van-der-Waals, e dependente da orientação.

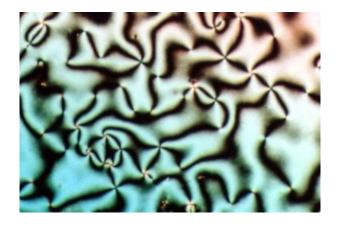


Figure 6: Exemplo de cristais líquidos e fase nemática.

Figure 7: Estrutura química da molécula de N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA).

2. A configuração dos centros de massas das moléculas não é afetada pela interação dependente da orientação.

A teoria é desenvolvida no modelo de campo médio que discutiremos mais tarde. Resumidamente, cada molécula sente um potencial efetivo dado por

$$V(\vec{\nu}, S) = -\frac{3}{2} A_0 S_{\alpha\beta} (\nu_{\alpha} \nu_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta})$$

onde $\vec{\nu}$ é o vetor unitário ao longo da molécula e A_0 é uma grandeza independente das orientações mas dependente do espaçamento entre as partículas (van-der-Waals),

$$A_0 = a \left\langle \sum_j R_{1j}^{-6} \right\rangle$$

S é o parâmetro de ordem, que discutiremos mais tarde. Essa teoria foi bem sucedida na interpretação das fases nemáticas dos cristais líquidos.

2.2 As ligações químicas - o paradigma da molécula de hidrogênio: ligações covalentes, orbitais moleculares, bandas

A molécula de hidrogênio é o caso mais simples que podemos considerar e é instrutivo olharmos para dois tipos de aproximação, dependendo de considerarmos o elétron como ligado ao seu orbital atômico ou compartilhado - delocalizado - pelos dois átomos. Antes disso, convém mencionar a necessidade de fazermos uma aproximação fundamental. Mesmo o problema simples de uma molécula de hidrogênio é um problema insolúvel exatamente. Temos quatro partículas (dois prótons e dois elétrons) e sabemos que só conseguimos soluções exatas para duas partículas (utilizando a transformada do centro de massa) ou em alguns casos especiais de três partículas (no caso clássico). É necessário fazermos algumas aproximações.

Aproximação de Bohr-Oppenheimer — A primeira constatação que podemos fazer para simplificar o problema é a grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Essa diferença nos permite supor que os elétrons respondem quase instantaneamente ao movimento dos núcleos. Uma boa aproximação, portanto, seria considerar os núcleos estáticos e resolver o problema eletrônico para uma determindada configuração dos núcleos. Essa solução pode ser resolvida a medida que consideramos a dinâmica atômica. Ou podemos simplesmente assumir os núcleos como estáticos em suas posições de equilíbrio - posições médias - e trabalharmos com essa configuração. Os termos dinâmicos, que acoplarão o movimento dos núcleos com o eletrônico poderão ser tratados, posteriormente, em perturbação. Essa é a aproximação de Bohr-Oppenheimer e fornece bons resultados para os estados fundamentais sendo menos confiável para os estados excitados. O hamiltoniano para a molécula de hidrogênio, nessa aproximação, se escreve simplesmente como a eq. 3. Mesmo esse hamiltoniano, como já vimos, não pode ser resolvido exatamente, necessitando algum tipo de aproximação.

Orbitais atômicos tipo H - revisão Consideremos o caso mais simples, o do átomo de H, ou, equivalentemente, um elétron de caroço, para um átomo de número atômico Z e desprezando as

interações elétron-elétron, ou ainda um elétron de valência onde consideramos que os Z-1 elétrons blindam perfeitamente a carga em excesso:

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \right] \psi = E\psi \tag{13}$$

a solução dessa equação é conhecida e temos

$$E_n = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} = 13.5 \left(\frac{Z^2}{n^2}\right) eV \tag{14}$$

onde a_0 é o raio de Bohr,

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \ 0.53 \,\text{Å} \tag{15}$$

Algumas das funções de onda estão representadas em suas partes polares e radiais na figura 8. Os dois aspectos que nos interessam aqui são a orientação espacial e a extensão espacial das funções. Para os elétrons compartilharem orbitais dos átomos vizinhos, eles tenderão a formar ligações orientadas no espaço, de acordo com os respectivos orbitais dos elétrons da última camada (elétrons de valência). Elétrons em orbitais tipo s tendem a favorecer o maior empacotamento, devido a simetria esférica. Já elétrons em orbitais tipo p, d, \dots tendem a favorecer uma orientação espacial. A condensação deixa de ser em função do maior empacotamento possível, mas tende a orientar-se pela simetria dos orbitais (ligações covalentes). No entanto, se o preenchimento dos orbitais é tal que a função radial é muito estendida, eles tendem a superporem-se com um grande número de vizinhos, não apenas os mais próximos, e volta a tendência ao maior empacotamento (ligações metálicas). Os elétrons aumentam sua delocalização sobre um grande número de átomos, como é o caso de um metal, a energia cinética diminui em vários eV/elétron e a densidade de empacotamento volta a dominar a condensação. Obviamente, isso se refere aos elétrons de valência, menos ligados. Os elétrons de caroço, fortemente ligados, com energias de ligação da ordem de dezenas de eV (átomos leves) ou mesmo de keV (átomos pesados) encontram-se fortemente confinados e não participam da ligação. A formação do sólido ocorre justamente no equilíbrio entre as energias de interação e a energia cinética dos elétrons. Como um grande número de átomos participam do sólido, os níveis de energia tendem a formar bandas de energia e as características dessas bandas bem como seu preenchimento por elétrons definirão as propriedades do sólido (ver fig. 9).

É importante ressaltar que os elétrons que participarão das ligações químicas são os elétrons da última camada atômica preenchida (penúltima incluída, em alguns casos). Isso porque as energias de ligação dos elétrons nas camadas mais profundas é extremamente alta. Vamos analizar um caso bastante simplificado, do átomo de C. Temos nesse caso 6 elétrons (Z=6) e podemos calcular a ordem de grandeza da energia de ligação do elétron mais profundo (1s) utilizando a eq. 14 com Z=6 e n=1, obtendo E=486 eV, na região do UV. Para o último elétron, podemos considerar que a carga nuclear é parcialmente blindada pelos outros Z-1 elétrons e temos (com Z=1 e n=2) E=3,38 eV, uma energia duas ordens de grandeza inferior e da ordem das energias potenciais e cinéticas estimadas. Para elementos mais pesados, essas diferenças ficam ainda mais exacerbadas e os elétrons mais profundos não têm nenhuma participação efetiva nas ligações químicas, apenas os elétrons das últimas camadas.

A seguir vamos analisar em mais detalhe algumas das ligações químicas para obtermos uma melhor percepção da natureza da formação dos sólidos e sua coesão.

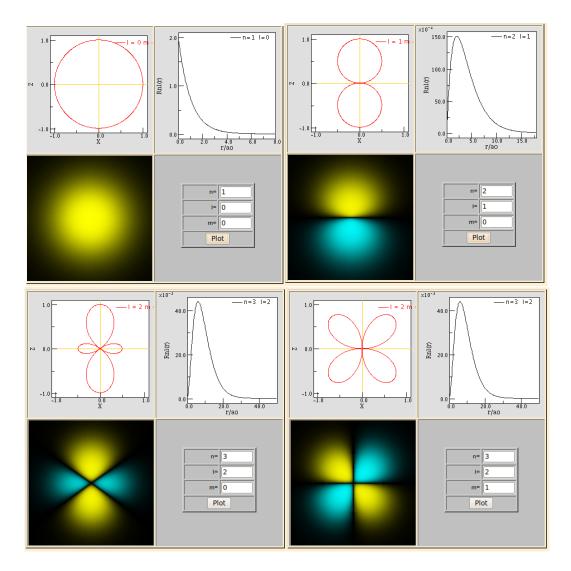


Figure 8: Representação de alguns estados do átomo de hidrogênio (n,l,m). A figura superior da esquerda representa a função polar, a superior à direita a função radial, a inferior à esquerda a visualização do produto de ambas, onde em amarelo representa a parte positiva e em azul a negativa. Extraído de http://webphysics.davidson.edu/faculty/dmb/hydrogen/intro hyd.html.

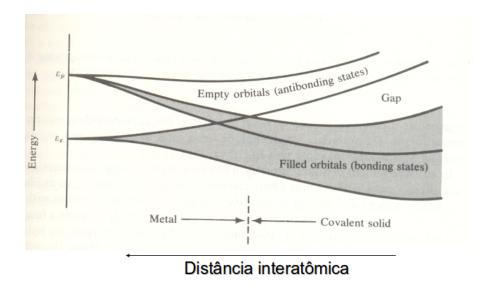


Figure 9: Formação de bandas de energia quando um grande número de átomos condensam. A distância r_0 refere-se à distância entre os átomos quimicamente ligados.

Molécula de hidrogênio - aproximação de Heitler-London Vamos considerar primeiramente o caso em que priorizamos os estados dos elétrons nos seus núcleos de "origem". Isto é, vamos buscar uma solução partindo dos orbitais atômicos (soluções da eq. 13). No entanto, como estamos considerando agora que os átomos estejam mais próximos que no caso em que tratamos a interação de van der Waals, temos que levar em conta o princípio de exclusão de Pauli:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{s}_2; \vec{r}_1, \vec{s}_1)$$
(16)

O hamiltoniano não tem nenhum termo de acoplamento spin-órbita (a interação spin-órbita é um efeito quântico que pode ser visualizada classicamente como a interação entre o campo magnético formado pela carga eletrônica em movimento e o momento magnético do elétron devido ao spin; a aproximação clássica dá um resultado próximo ao efeito quântico, exceto por um fator 1/2). Procuraremos uma solução construída a partir de uma combinação linear dos orbitais atômicos, que seja anti-simétrica:

$$\Psi_s(1,2) \ = \ N_s \left[\phi_n(\vec{r_1}) \phi_m(\vec{r_2}) + \phi_m(\vec{r_1}) \phi_n(\vec{r_2}) \right] \chi_s(\vec{s_1},\vec{s_2})$$

$$\Psi_t(1,2) = N_t \left[\phi_n(\vec{r}_1) \phi_m(\vec{r}_2) - \phi_m(\vec{r}_1) \phi_n(\vec{r}_2) \right] \chi_t(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \tag{17}$$

onde N_s e N_t são constantes de normalização e χ_s e χ_t são as funções singleto e tripleto de spin, respectivamente. Como o hamiltoniano não depende do spin, podemos simplificar a função de onda, considerando apenas a parte orbital. Além disso, para nossos propósitos, vamos considerar apenas o caso mais simples, do estado fundamental, e escrever a função de onda do singleto e do tripleto como sendo

$$\psi_{s,t} = N_{s,t} \left[\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_b(1)\phi_a(2) \right] \tag{18}$$

onde a constante de normalização é

$$N_{s,t}^2 = \frac{1}{2} \left[1 \pm S^2 \right]^{-1} \tag{19}$$

onde

$$S = \int \rho_{ab}(1) \, \mathrm{d}v_1 \tag{20}$$

é a função de superposição e

$$\rho_{ab}(1) = \phi_a(1)\phi_b^*(1) \tag{21}$$

No que se segue, utilizaremos as expressões para as densidades de carga,

$$\rho_a(1) = \phi_a(1)\phi_a^*(1)$$

$$\rho_b(2) = \phi_b(2)\phi_b^*(2)$$
(22)

onde $\int \rho_a(1)dv_1 = 1$.

Calculando a energia da molécula, obtemos, levando em consideração a normalização da função

de onda,

$$E = 2E_{1s} + \Delta E_{s,t} \tag{23}$$

onde a energia de perturbação é

$$\Delta E_{s,t} = \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2} \tag{24}$$

Os termos adicionais tem interpretações bem precisas. Q representa a interação da nuvem eletrônica com os átomos separados não perturbados enquanto que J é a integral de troca e tem sua origem na (anti-)simetrização espacial da função de onda. As expressões para Q e J são:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

onde,

$$Q_1 = \int \rho_a(1) \frac{e^2}{r_{12}} \rho_b * (2) \, dv_1 \, dv_2 + \frac{e^2}{R}$$

é a soma da repulsão coulombiana entre os elétrons e entre os prótons e,

$$Q_2 = -2 \int \rho_b(2) \frac{e^2}{r_{a2}} dv_2$$

é a atração coulombiana entre cada elétron e o próton oposto.

A integral de troca é

$$J = J_1 + J_2 (25)$$

onde,

$$J_1 = \int \rho_{ab}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \rho_{ab} * (2) \, dv_1 \, dv_2$$
 (26)

é a repulsão coulombiana entre as cargas que se superpoem e

$$J_2 = -2S \int \rho_{ab}(1) \frac{e^2}{r_{b1}} \, \mathrm{d}v_1 \tag{27}$$

é a atração devido a superposição entre a densidade de cargas e os prótons.

Esta é a solução para o modelo de Heitler-London, também chamda de aproximação da ligação química. A energia para os estados singleto e tripleto estão representadas na figura 10. A figura 11 representa as densidades de carga dos estados ligante e antiligante. Vemos que a energia de ligação tem sua origem na região entre os prótons. Lembramos que as funções de onda foram construídas de forma que os elétrons nunca compartilham o mesmo átomo. A repulsão coulombiana entre os elétrons é, portanto, a interação dominante. O resultado falha para grandes distâncias. Nesses casos, não há superposição de cargas e o termo Q domina, e é repulsivo. No entanto, vimos que nesses casos a aproximação da interação de van der Waals prevê uma interação atrativa. O problema está na simplificação da nossa função de onde aproximada que não contempla estados mais estendidos. Para pequenas distâncias, o termo de troca domina e a interação é atrativa antes de se tornar novamente repulsiva. Observa-se que a interação é atrativa apenas no estado singleto. Esse é o orbital ligante. Para o estado tripleto, quando os spins estão alinhados, a interação é sempre repulsiva. Esse é o orbital anti-ligante.

Molécula de hidrogênio - orbitais moleculares Vamos considerar agora uma outra aproximação, partindo de uma ideia oposta a anterior, tratanto agora a repulsão coulombiana entre os elétrons como uma perturbação. Para isso, vamos considerar inicialmente o problema da molécula de hidrogênio ionizada, H_2^+ . Na aproximação de Bohr-Oppeheimer, o hamiltoniano é,

$$H_{H^{+}} = -\frac{\hbar^{2}\nabla^{2}}{2m} - \frac{e^{2}}{r_{a1}} - \frac{e^{2}}{r_{b1}} + \frac{e^{2}}{R}$$
(28)

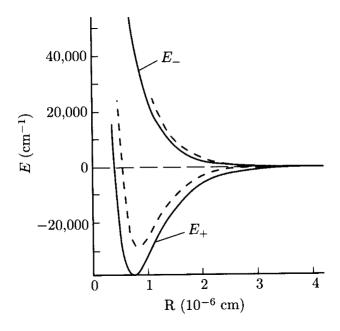


Figure 10: Energia dos estados ligantes e antiligantes calculados no modelo de Heitler-London em função da separação entre os átomos de hidrogênio, R.

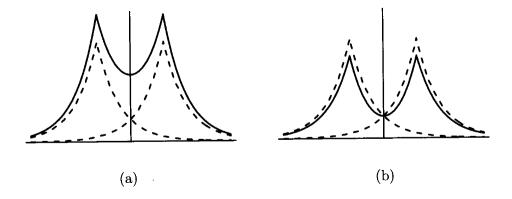


Figure 11: Representação esquemática das densidades de carga (a) ligante e (b) antiligante da molécula de hidrogênio.

Essa equação pode ser resolvida exatamente (utilizando coordenadas elipsoidais, com os dois núcleos posicionando-se no foco das elipses). Não vamos discutir a solução exata, apenas observar que, a medida que as moléculas tornam-se mais complexas ou o número de átomos aumenta, fica praticamente impossível encontrarmos soluções exatas. Tendo isso em mente e os objetivos do curso, vamos buscar uma solução aproximada linear de *orbitais moleculares*. Para isso, escrevemos a função de onda como uma *combinação linear dos orbitais atômicos* (LCAO),

$$\phi = \sum_{r} c_r \phi_r \tag{29}$$

Em princípio, a somatória é sobre todos os orbitais atômicos (inclusive os estados do contínuo!) de todos os átomos, no nosso caso, os dois átomos da molécula de H^+ . Na prática, a base é truncada e a convergência da solução é verificada. A solução do hamiltoniano é obtida utilizando o princípio variacional (c_r são os parâmetros variacionais), o que resume-se a resolver o conjunto de equações seculares,

$$\sum_{r} c_r (H_{rs} - ES_{rs}) \tag{30}$$

onde H_{rs} e S_{rs} são os elementos de matriz do hamiltoninano eq. 28 e o elemento de matriz de superposição. A solução da eq. 30 encontra-se resolvendo o problema generalizado de autovalores,

$$det|H_{rs} - ES_{rs}| = 0 (31)$$

Vamos resolver esse problema para o nosso caso, considerando apenas os estados fundamentais do átomo de hidrogênio na base da eq. 29. Nesse caso, identificamos os elementos de matriz de superposição

$$S_{aa} = S_{bb} = 1$$

$$S_{ab} = S_{ba} = S$$

$$(32)$$

e do hamiltoniano,

$$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \beta \tag{33}$$

onde

$$\alpha = E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \int \rho_b(\vec{r}) \frac{e^2}{r_a} dv$$

$$\beta = \left(E_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - \int \rho_{ab}(\vec{r}) \frac{e^2}{r_a} dv$$
(34)

Observe que o último termo de β identifica-se com $-J_2/2S$ na aproximação anterior. O determinante escreve-se,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{35}$$

e as soluções são,

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 + S} \tag{36}$$

e,

$$c_a^{\pm} = c_b^{\pm} = [2(1 \pm S)]^{-\frac{1}{2}}$$
 (37)

A figura 12 mostra (a) as funções de onda e (b) as energias dos estados. Há uma redução de energia de β (= $J_2/2S$) em relação ao estado de dois átomos de hidrogênio isolados. Isso é uma consequência da delocalização da função de onda. Podemos construir o estado de dois elétrons simplesmente ocupando o orbital E_+ com dois elétrons com spins opostos:

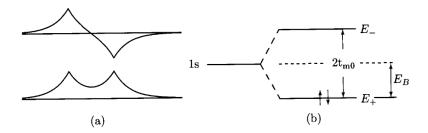


Figure 12: (a)Funções de onda e (b) estados dos orbitais moleculares ligante e antiligantes.

$$\psi(1,2) = \phi_{+}(1)\phi_{+}(2)
= \frac{1}{2} [\phi_{a}(1) + \phi_{b}(1)] [\phi_{a}(2) + \phi_{b}(2)]
= \frac{1}{2} [\phi_{a}(1)\phi_{a}(2) + \phi_{a}(1)\phi_{b}(2) + \phi_{b}(1)\phi_{a}(2) + \phi_{b}(1)\phi_{b}(2)]$$
(38)

A interação elétron-elétron pode ser considerada em perturbação.

Comparação entre os dois modelos Comparando as duas funções, vemos que a diferença entre elas está nos termos $\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)$ que a função da aproximação do orbital molecular possue a mais. Eles representam a probabilidade dos dois elétrons encontrarem-se no mesmo orbital atômico ao mesmo tempo. Podemos pensar a função da ligação de valência como sendo uma solução puramente covalente, isto é, com os dois elétrons participando igualmente da ligação e nunca ocupando o mesmo átomo. A função do orbital molecular pode ser vista como uma mistura de ligação covalente com ligação iônica. Ou, em outras palavras, a tendência da dissociação da molécula na aproximação da ligação de valência é formar dois átomos de hidrogênio neutros enquanto que na aproximação do orbital molecular é de formar dois íons H^+e H^- . Esse resultado é extremado; há uma probabilidade de encontrar os dois elétrons no mesmo átomo mas ela não deve ser tão elevada. Isso se verifica comparando as energias e observando que o estado fundamental da aproximação da ligação de valência é de mais baixa energia do que o da aproximação do orbital molecular (e, como estamos fazendo um cálculo variacional, o estado de mais baixa energia é o

que mais se aproxima da solução real). O fator que evita eletrostaticamente a presença dos dois elétrons na mesma região do espaço é a correlação de carga. Podemos dizer que a aproximação da ligação de valência superestima a correlação enquanto que a do orbital molecular a subestima. Uma forma de buscarmos uma solução melhor para o problema seria escrevendo a função de onda na forma,

$$\psi(1,2) = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \lambda \{\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)\}
= \psi_{cov} + \lambda \psi_{ion}$$
(39)

onde λ é um parâmetro variacional.

Bandas Vamos estender a aproximação do orbital molecular para o caso de quatro átomos. Seguimos o mesmo procedimento, inicialmente calculando as energias de um único elétron e depois preenchendo os estados seguindo o princípio de exclusão de Pauli. A figura 13 mostra as funções de onda e as energias de forma esquematizada. Os estados são separado por valores de energia que tendem a diminuir a medida que aumenta o número de átomos envolvidos. Se considerarmos agora um sólido macroscópico, com um número enorme de partículas, forma-se praticamente um contínuo de energia em algumas regiões energeticamente permitidas (bandas) e, eventualmente, com algumas regiões energeticamente proibidas (gap). As propriedades desses estados, a natureza delocalizada das funções de onda eletrônicas, são um dos componentes fundamentais na descrição dos estados sólidos, em particular os cristalinos. E um dos grandes sucessos da aplicação da mecânica quântica. Seguindo os passos descritos aqui, podemos formular um método de cálculo desses estados, a aproximação do elétron fortemente ligado (tight-binding model) onde escrevemos o hamiltoniano na forma

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{n} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) = H_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) + v(\vec{r} - \vec{R}_n)$$
 (40)

onde,

$$v(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_{m \neq n} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_m) \tag{41}$$

e a solução é dada pela combinação linear dos orbitais atômicos

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \tag{42}$$

A energia final das bandas é

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\left\langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{H} | \Phi_{\vec{k}} \right\rangle}{\left\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \right\rangle} = \frac{\int d\vec{r} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \mathcal{H} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})}{\int d\vec{r} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})}$$
(43)

Note que na expressão para a função de onda não levamos em conta os efeitos de interação entre os elétrons. Na prática, eles são incluídos por diversas estratégias baseadas inicialmente na teoria do funcional da densidade (*DFT* - *density function theory*).

Um aspecto que pode ser considerado desagradável nesse formalismo está no fato que os orbitais atômicos não formam uma base ortogonal. Uma forma de contornar isso - e há outros motivos para essa proposta - é construir as funções de Wannier, $w_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$. Elas são obtidas a partir da transformada de Fourier da função de Bloch,

$$w_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^{3}} \int_{zB} d\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{m}} \Phi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^{3}} \int_{zB} d\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} - \vec{R}_{m})} u_{i\vec{k}}(\vec{r})$$

Elas constituem uma base ortonormal. Um dos aspectos problemáticos desse método é que as funções de Wannier não são únicas e, com escolha das fases pode estar centrada em diferentes posições (embora possa ser demonstrado que a soma dos centros de todas as funções de Wannier em uma célula uniatira seja invariante). Para um cristal simples, com um único átomo na célula primitiva e apenas o orbital s sendo considerado as funções de Wannier são centradas nos orbitais atômicos. No entanto, em outras situações, com escolha apropriada das fases, podemos centrar as funções nas ligações químicas (ver fig.).

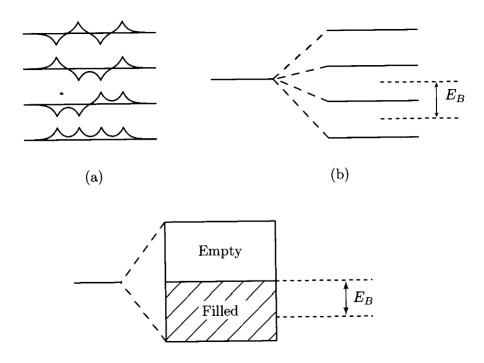


Figure 13: (a) Funções de onda e (b) energias para os estados moleculares de quatro átomos. (c) Esquema de bandas para um grande número de átomos.

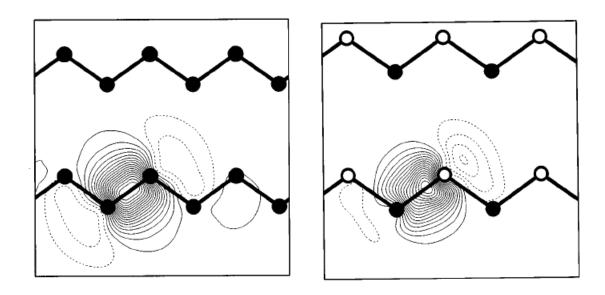


Figure 14: Funções de Wannier localizadas na ligação para o Si (esquerda) e GaAs (direita). Cada figura mostra uma das quatro funções equivalentes encontradas para as quatro bandas de valência ocupadas. Extraído da ref. 17 (ref. original N. Marzarini e D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997)).

Até agora analisamos apenas o caso da molécula de hidrogênio. Para átomos mais complexos, os elétrons de valência, que participam das ligações, podem encontrar-se em estados com momentos angulares maiores. Isso faz com que as ligações covalentes sejam direcionais, com algumas direções favorecendo a superposição dos orbitais e outras não. Essas ligações formam orbitais moleculares e obedecem as mesmas limitações que determinam a distribuição dos elétrons nos orbitais que conhecemos do sistema atômico. Elas são, portanto, saturáveis, isto é, há um número limitado de elétrons que podem ocupar os estados eletrônicos devido ao princípio de exclusão.

Vamos ilustrar a variedade das ligações covalentes com alguns exemplos. Consideremos o ácido fluorídrico HF). O hidrogênio possui um único elétron $(1s^1)$ enquanto que o fluor possui nove elétrons na última camada, com a distribuição nos orbitais atômicos dada por $1s^22s^22p^5$. Sem perda de generalidade, podemos dizer que os elétrons nos orbitais p encontram-se distribuídos na forma $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. A ligação covalente vai ocorrer entre o orbital $2p_z$ do fluor e o orbital 1s do hidrogênio, formando um orbital molecular alongado ao longo da direção que liga os dois átomos. Essa ligação é bastante flexível, podendo rodar em torno do seu eixo sem grande alteração da energia. Se considerarmos agora a ligação entre dois átomos de fluor, formando a molécula de fluor F_2 , a ligação teria uma certa similaridade, com um orbital molecular formado pelos dois orbitais atômicos $2p_z$ e alongada na direção que une os dois átomos. Essa ligação, de grande flexibilidade, é chamda de ligação σ (sigma). Vamos considerar agora o caso do oxigênio (O). O oxigênio possui oito elétrons e sua distribuição nos orbitais atômicos é: $1s^22s^22p^4$. Temos agora dois orbitais p incompletos. Para formarmos a molécula de oxigênio, O_2 , precisamos ter duas ligações químicas. Enquanto que a primeira ligação é similar a que descrevemos, entre os orbitais p_z , o segundo elétron desemparelhado vai formar uma ligação diferente, com os orbitais (por exemplo) p_y , mas em uma direção perpendicular à direção que une os dois átomos. Essa ligação não possui a mesma flexibilidade da anterior, não podendo girar com facilidade em torno do eixo que une os átomos. Essa ligação é mais rígida que a anterior e é chamada de ligação π (pi). Se formos agora para o átomo de nitrogênio (N), com distribuição eletrônica $1s^22s^22p^3$, vemos que a formação da molécula N_2 necessita três ligações, uma ligação σ e duas ligações π . Se considerarmos agora o caso do carbono (C) com estrutura eletrônica $1s^22s^22p^2$. Nesse caso, observaremos um outro efeito. Verificamos na prática que, sob certas condições, é mais favorável promover um elétron para o outro orbital p, mesmo a custa de uma certa energia. O resultado será a formação de orbitais híbridos sp^3 , os quais possuem uma origentação tetraédrica. A ligação química resultante, com um cada carbono ligando-se a outros quatro, compensará a energia dispendida na hibridização. Nesse caso específico temos a formação do diamante. A variedade entre os tipos de ligações covalentes, suas propriedades e direções levam a formação de uma grande variedade de sólidos diferentes. Mas abaixo detalhamos o caso específico do carbono (C) como exemplo.

A energia de ligação dos sólidos do grupo IV da Tabela Periódica - quando covalente - é bastante forte:

C(diamante)	$7,30~{ m eV/\acute{a}tomo}$
Si	$4,64~{ m eV/\acute{a}tomo}$
Ge	3,87 eV/átomo

É, portanto, bastante difícil retirar um elétron da ligação. É necessário dar energia ao sistema para promover um elétron das ligações ligantes (banda de valência) para as ligações anti-ligantes (banda de condução). Estes sólidos são duros e isolantes.

Olhando para a Tabela Periódica, vemos que se transferirmos um elétron de um átomo da coluna V para um átomo da coluna III, estes adquirem uma estrutura eletrônica semelhante a do C. A diferença agora está na ionicidade do composto. O resultado é que compostos III-V também formam ligações covalentes, cristalizando-se em uma estrutura tipo blenda-de-zinco (semelhante a do C exceto por ter átomos diferentes como primeiros vizinhos). O mesmo ocorre com o B (2s²,2p¹) e o N (2s², 2p³). Os compostos II-VI podem também formar a mesma estrutura tipo blenda-de-zinco. no entanto, a forte polarização destes pode levar a uma preferência a formar sólidos iônicos.

Outros tipos de ligações covalentes são, por exemplo, os elementos do grupo V (P, As, Sb) que necessitam uma coordenação de multiplicidade 3, formando estruturas planares. Elementos

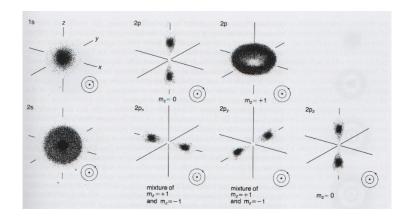


Figure 15: Orbitais-p com diferentes tipos de combinações lineares entre si.

do grupo VI (Se, Te) têm coordenação de multiplicidade 2, formando cadeias lineares.

Para uma discussão mais aprofundada sobre a molécula de hidrogênio e ligações químicas, ver refs. 8 e 9.

Nota avançada:

Vamos aprofundar um pouco sobre os tipos de ligações possíveis, orientações espaciais, hibridização, etc. Para isso, vamos considerar o exemplo do carbono (C). A orientação mais favorável para as ligações vai determinar a estrutura cristalina do sólido covalente. O C pode formar vários tipos de ligação, dependendo do tipo de hibridização entre seus orbitais. Para analisarmos a questão da hibridização, inicialmente, consideremos o caso simples dos orbitais-p. Podemos escrever esses orbitais de diversas formas, como combinações lineares entre si, como ilustrado na fig. . Isso é possível uma vez que os orbitais são degenerados e qualquer combinação linear deles é uma solução do hamiltoniano original. Observamos pela fig. 15 que isso leva a diferentes simetrias nas funções de onda. Isso não tem nenhuma consequência física uma vez que como os orbitais são degenerados, qualquer combinação linear é possível e o sistema vai priorizar a combinação linear que resulta na ligação química que minimiza a energia total do sistema.

Consideremos agora o átomo de C, com configuração final $2s^22p^2$. É possível formarmos várias hibridizações, conforme ilustrado na fig. 16. Essas diferentes hibridizações darão origem a diferentes estruturas para o carbono, com propriedades bastante diferentes. Em certas condições, o

carbono pode formar uma estrutura amorfa, ilustrada na fig. 17, que é altamente desordenada e tendo várias ligações disponíveis, o que permite a formação de moléculas mais complexas, baseadas no carbono. Uma forma de carbono amorfo é o coque, obtido do carvão e que tem seus outros elementos químicos queimados deixando a estrutura amorfa do carbono (ver fig. 17). Se fizermos um processo de refinamento do coque, também chamados de grafitização, obtemos o grafite (ver fig. 18), cuja estrutura cristalina está representada na fig. 18 e é formado pela hibridização sp^2 do C. Os planos de grafite ligam-se entre si por forças de van-der-Waals. O grafite tem diversas utilidades, destacando-se, por exemplo, sua utilização em reatores e aceleradores de partículas, como reguladores. A alta densidade da rede do grafite retarda e regula o movimento dos neutrons, mantendo-os inativos, daí sua aplicação na indústria nuclear. O grafite utilizado para escrever, nos lápis, é formado por grafite em pó comprensado. Se aumentarmos agora a pressão sobre o material, aumentando a densidade, formamos estruturas altamente densas, com estrutura cristalina originada na hibridização sp^3 , que é o dimante, um dos materiais mais duros que se conhece e que possui várias aplicações tecnológicas, além do seu interesse estético (ver fig. 19). Em 1985 Lawrence Scott descobriu o carbono-60, mais conhecido como "bucky-ball" (devido a similiaridade com as estruturas geométricas estudadas por Buckminsterfuller) (ver fig. 21). Essas estruturas possuem inúmeras variações em forma e tamanho. Estruturas alongadas, também baseadas na hibridização sp^2 , dão origem aos nanotubos de carbono (fig. 22), que já começam a encontrar diversas aplicações devido a suas propriedades singulares. Recentemente, sintetizou-se o caso extremo de uma estrutura de carbono com hibridização sp^2 , que é o de uma única folha de grafite, denominada de grafeno (fig. 23). Esse material apresenta várias propriedades promissoras para aplicações e também tem um interesse particular no estudo fundamental pela sua dispersão dito partícula de Dirac. A fig.24 ilustra a "evolução" dos nanotubos e dos bucky-balls a partir do grafeno. A descoberta do grafeno rendeu o prêmio Nobel de 2010 para Andre Geim e Konstantin Novoselov. Finalmente, devemos mencionar as fibras de carbono (fig. 25) que são constituídas de estruturas de carbono alongadas, reunidas em feixes, geralmente compostas com polímeros. Recentemente começa-se a fabricar fibras de nanotubos. Essa rápida "passagem" pelos diferentes tipos de estruturas de carbono ilustra a importância da ligação química e consequente formação de diversos tipos de sólidos com as mais variadas propriedades.

A estrutura na qual o carbono vai se condensar depende de vários fatores como a pressão, temperatura, dinâmica do processo, etc. O diagrama de fase do carbono esta mostrado na fig. 26 para altas pressões e temperaturas. O grafite, hibridização sp^2 é a de menor energia. No entanto, as várias estruturas apresentadas aqui são possíveis e possuem grande estabilidade. Isso deve-se a alta energia de ativação para o material passar de uma fase para outra.

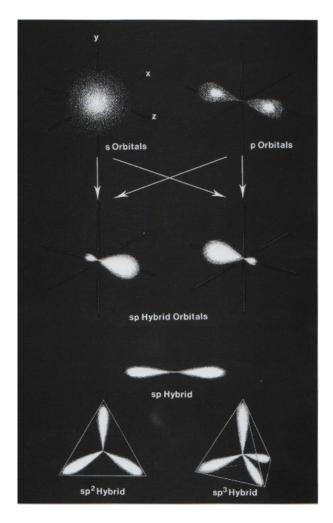


Figure 16: Hibridização a partir de uma camada s^2p^2 .

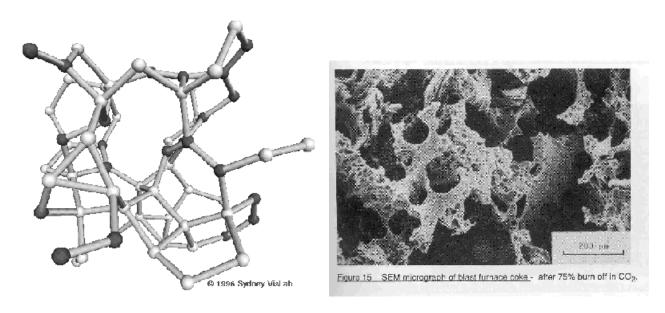


Figure 17: (Esquerda) Estrutura amorfa do carbono. (Direita) Coque produzido a partir do carvão.

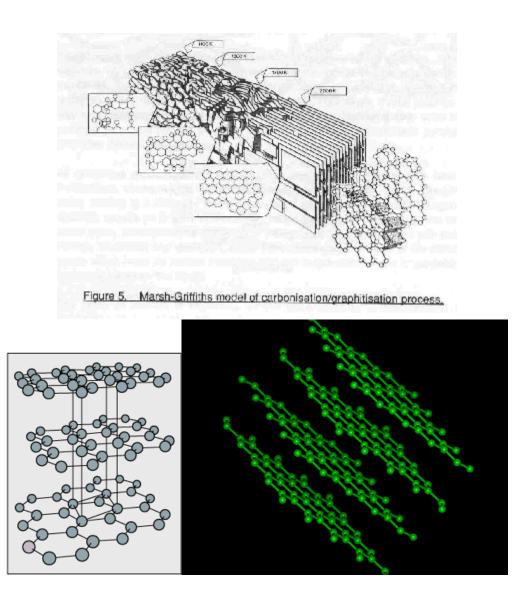


Figure 18: (Superior) Modelo de processo de grafitização. (Inferior) Estrutura cristalina do grafite.

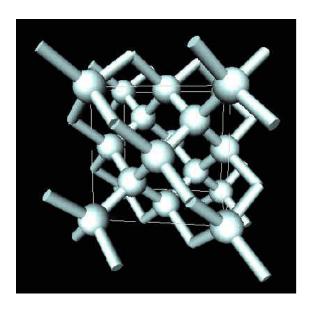




Figure 19: (Esquerda) Estrutura cristalina do diamante. (Direita) Diamante em forma de jóia.

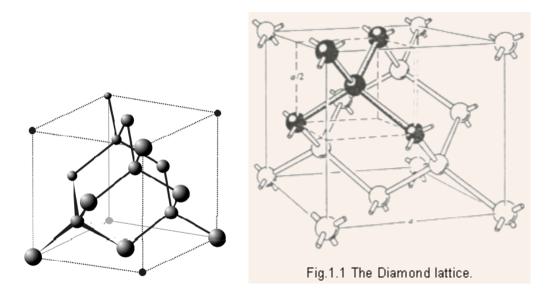
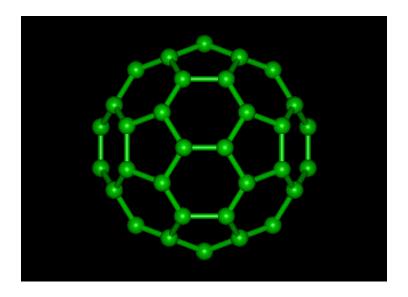


Figure 20: Estrutura cristalina do diamante.



 ${\bf Figure~21:~Estrutura~cristalina~do~bucky-ball.}$

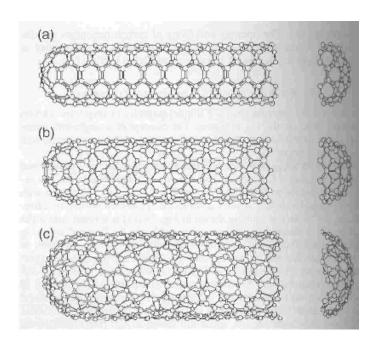


Figure 22: Nanotubos de carbono.

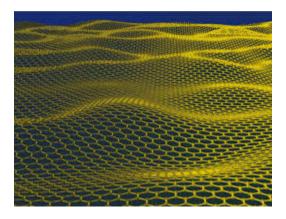


Figure 23: Esquema de uma folha de grafeno apresentando riddles.

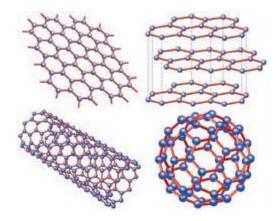


Figure 24: Esquema da "formação" dos nanotubos e bucky-balls a partir de uma folha de C, o grafeno.

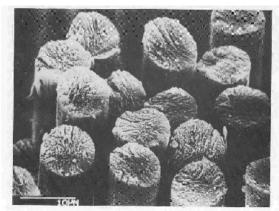


Figure 8. Cut bundle of mesophase-pitch-based carpon fibres.

Figure 25: Fibras de carbono. Observe a escala da imagem da direita.

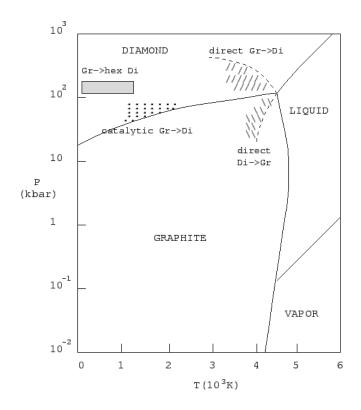


Figure 26: Diagrama de fase do carbono (extraído de F.P. Bundy, Physica A 156, 169 (1989)).

2.3 Ligação iônica

Vamos olhar agora para o outro extremo da Tabela Periódica, os compostos I-VII (protótipo: NaCl). Nesse caso, a tendência é haver uma transferência de um elétron do composto I para o composto VII. A ligação ocorre por meio da atração eletrostática entre os íons. Duas grandezas são importantes:

- energia de ionização, I: energia que devemos fornecer para retirar um elétron de um átomo neutro (levando o elétron até o infinito)
- afinidade eletrônica, A: energia ganha quando se adiciona um elétron a um átomo neutro (a partir do elétron em uma posição no infinito).

O balanço entre estas energias determina se é possível ocorrer a ligação iônica. Para o NaCl, temos,

$$I(Na) = 5.14 \text{ eV}$$

$$A(Cl) = 3.71 \text{ eV}$$

Há um excesso de energia de 1,43 eV. Esta é compensada pela energia coulombiana, a medida que os íons se aproximam. A separação mínima entre eles é determinada pelo raio iônico.

A atração coulombiana é não-saturável. Um ânion pode atrair tantos cátions em torno dele quanto o espaço permitir. A ligação é não-direcional e depende da densidade de empacotamento. Esta é determinada pelo raio iônico, que é uma representação da força de repulsão entre as nuvens eletrônicas no caroço, obedecendo o princípio de exclusão. A configuração mais estável é aquela que maximiza o número de átomos em um determinado volume.

Para o NaCl, o potencial de atração coulombiana é de 4,51 eV e há um ganho líquido de energia de 3,08 eV, o que torna possível a formação da molécula diatômica Na⁺Cl⁻.

Essas duas grandes, energia de ionização e afinidade eletrônica, são muitas vezes combinadas em uma outra chamada de eletronegatividade. A forma de calcular essa última depende do modelo utilizado e não entraremos em detalhe aqui. Na prática, elementos com alta eletronegatividade tem a tendência de adquirir um elétron (o fluor possuí a maior eletronegatividade, igual a 4,0) e os de menor eletronegatividade tem a tendência de perder um elétron (a menor é a do césio, igual a 0,7).

Pode-se calcular a energia de coesão seguindo um modelo clássico. Para um composto binário, há atração coulombiana entre os primeiros vizinhos, repulsão entre os segundos vizinhos, etc... O resultado é uma série que pode ser somada. Além disso, é necessário introduzir uma força de repulsão devido a penetração dos elétrons nas camadas dos íons vizinhos. Essa contribuição é em geral empírica (embora, a priori, possa ser calculada quanto-mecanicamente) e da forma exponencial, $ae^{-r_{ij}/b}$, ou como uma lei de potência, ar_{ij}^{-n} . Se somarmos sobre todos os pares, temos

$$\phi_i = \sum_{j \neq ij} \phi_{ij} \tag{44}$$

e chamando de r a separação entre os primeiros vizinhos,

$$r_{ij} = p_{ij}r (45)$$

onde p_{ij} depende da estrutura cristalina, temos,

$$\Phi = N\phi_i = N\left[-\frac{e^2}{r}\sum_{i\neq j}(\pm\frac{1}{p_{ij}}) + \frac{a}{r^n}\sum_{j\neq i}\frac{1}{p_{ij}^n}\right]$$
(46)

O primeiro termo tem origem na interação eletrônica entre os íons e pode ser somado:

$$A = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \tag{47}$$

e é conhecido como constante de Madelung e caracteriza o sólido.

Os coeficientes a e n que determinam o outro termo podem ser obtidos utilizando a condição de mínimo de energia $\frac{d\Phi}{dr}=0$, para r=R e utilizando medidas de compressibilidade, que estão associadas a segunda derivada volumétrica $\frac{d^2\Phi}{dv^2}$.

Alguns exemplos de energia de ligação e constante de Madelung são:

cristal	A
NaCl	1,7476
CsCl	1,7627
blenda-de-zinco	1,6381
wurtzita	1,6410
CaF_2	5,0388

cristal	E
NaCl	$7,95~\mathrm{eV/ion}$
NaI	$7.10~{ m eV/ion}$
KrBr	$6.92~\mathrm{eV/ion}$

É extremamente difícil retirar um elétron para que ele possa mover-se livremente. Os sólidos iônicos são isolantes. Em solução, fundidos, ou na presença de defeitos, eles podem conduzir electricidade via íons. São sólidos duros e quebráveis.

Como as ligações não são direcionáveis, a tendência é agrupar o maior número de íons opostos possíveis. No caso do NaCl, no entanto, o íon de Na⁺ é muito menor que o de Cl⁻. O resultado é que o Cl⁻busca uma configuração de maior empacotamento possível (veremos depois que é a f.c.c.) mantendo sua coesão devido aos íons de Na⁺colocados nas regiões intersticiais, i.e., formando uma outra f.c.c. intercalada na região intersticial. Já para o CsCl, o átomo de Cs⁺é bem maior que o de Na⁺ e o resultado é que ele busca um maior número de vizinhos de carga oposta, formando uma b.c.c.

Vamos retornar a questão dos compostos II-VI. Tínhamos comentado que eles podem formar estruturas covalentes. Na verdade, eles encontram-se em uma situação intermediária entre os III-VI e os II-VI. A questão que define sua estrutura é onde ocorre a transferência de elétron: se do II para o VI, formando cristais iônicos, ou do VI para o II, formando cristais covalentes. Ambos os casos podem ocorrer, na verdade. O MgO forma um cristal iônico, tipo NaCl. Já o ZnS (cujo nome antigo é blenda-de-zinco) forma um cristal covalente, embora fortemente iônico, com estrutura tipo blenda de zinco.

2.4 Polarização

2.4.1 Relação de Clausius-Mossotti

A relação de Clausius-Mossotti estabelece uma conexão entre a polarização atômica e a constante dielétrica. Consideremos o sólido submetido a um campo elétrico \vec{E} que responde com um momento de dipolo $\vec{p} = \alpha \vec{E}$. Vamos considerar o caso mais simples, um cristal cúbico com uma amostra esférica. A vantagem da forma esférica está nas seguintes características:

1. Um materia dielétrico esférico submetido a um campo externo \vec{E}_0 tem uma polarização \vec{P} e

um campo elétrico \vec{E} no seu interior dado por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \frac{4\pi}{3}\vec{E}$$

Podemos esperar então que todas as células unitárias observam a mesma polarização microscópica \vec{p} .

2. Para um cristal cúbico, a célula unitária no centro da esfera observa um campo com simetria cúbica. Isso evita problemas de divergências nas somas

Consideremos então a célula unitária no centro da esfera. O campo \vec{E}_{cell} tem duas fontes, o campo esterno \vec{E}_0 e o campo

$$\vec{E}_{1} = -\sum_{\vec{R} \neq 0} \vec{\nabla}_{\vec{R}} \frac{\vec{p} \cdot \vec{R}}{R^{3}} = \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[3 \frac{\vec{R}(\vec{R} \cdot \vec{p})}{R^{5}} - \frac{\vec{p}}{R^{3}} \right]$$

devido a todos os outros momentos de dipolos das outras células. Devido a simetria cúbica, $\vec{E_1}$ deve anular-se e, consequentemente,

$$\vec{E}_{cell} = \vec{E}_0$$

 $\Rightarrow \vec{p} = \alpha \vec{E}_{cell} = \alpha \vec{E}_0$

Para uma densidade de n dipolos,

$$\vec{P} = n\alpha \vec{E}_0$$

A constante dielétrica é obtida calculando a razão entre $\vec{E}+4\pi\vec{P}$ e \vec{E} , de onde obtemos a relação de Claussius-Mossotti,

$$\epsilon = \frac{3 + 8\pi n\alpha}{3 - 4\pi n\alpha}$$

A situação é mais complexa quando levamos em conta a dinâmica dos íons uma vez que o movimento iônico não pode ser separado do movimento das cargas que estão associadas ao íon. Como em um isolante não temos cargas livres, as interações coulombianas de longo alcance não são blindadas e tem que ser consideradas. O cálculo é bastante complexo mas pode ser simplificado com as seguintes considerações:

- 1. Os íons vizinhos interagem por meio de forças de curto alcance que estabilizam o cristal. Essas forças são modeladas por forças lineares entre os primeiros vizinhos.
- 2. Os íons interagem por meio de forças coulombianas de longo alcance onde temos que considerar a relação de Claussius-Mossotti.
- 3. Os íons polarizam-se individualmente, desenvolvendo momentos de dipolo internos em resposta ao campo elétrico.

O resultado dessas aproximações nos permite calcular a função dielétrica para um campo externo com uma frequência

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_{0}}{\left(\frac{\omega^{2}}{\bar{\omega}^{2}} + i\frac{\omega}{\tau\bar{\omega}^{2}}\right)\left(\frac{\epsilon_{0} + 2}{\epsilon_{\infty} + 2}\right) - 1}$$

onde ϵ_{∞} e ϵ_0 são os limites para $\omega \to \infty$ e $\omega \to 0$, $\bar{\omega}$ é a frequência de ressonância do oscilador e τ é o tempo de relação que descreve o decaimento da resposta quando o campo externo é desligado.

2.4.2 Polarização e ligação química

A polarização pode desempenhar um papel importante nas ligações químicas dando origem a uma contribuição que depende da estrutura cristalina e pode ser da ordem da ligação química iônica. Por exemplo, para o CuF, que forma uma estrutura tipo blenda-de-zinco, temos uma contribuição octupolar para a polarização que produz uma energia por ligação de

$$\Delta E = 1,25 \, eV$$

Essa contribuição pode favorecer uma estrutura cristalina contra uma outra que não produz polarização (por exemplo, tipo NaCl).

2.4.3 Ferroelétricos

Alguns materiais apresentam um fenômeno que chamamos de ferroeletricidade. Essencialmente, distorções na estrutura cristalina podem levar ao aparecimento de uma polarização e, portanto, um campo elétrico, não nulo mesmo quando o campo elétrico externo anula-se. Nesses materiais, a polarização por célula unitária pode ter duas direções opostas possíveis. Como consequência, uma competição entre a interação entre os dipolos e o termo entrópico leva a existência de uma fase ordenada, ferroelétrica, e uma fase desordenada, paraelétrica.

Aqui é importante enfatizarmos uma dificuldade em definirmos a polarização em um cristal. Fundamentalmente, a origem do problema está que as cargas não podem ser identificadas como sendo localizadas nos íons, mas são, na verdade, representadas por estados estendidos. Com isso, a possibilidade de associarmos uma polarização atômica ou melhor separarmos a polarização em regiões adquire um caráter ambíguo. Isso pode ser exemplificado se considerarmos a figura, onde representamos um caso simples onde podemos escrever a polarização de forma sem ambiguidade,

$$\vec{P} \equiv e \frac{\vec{d}}{\Omega} = e \frac{1}{\Omega} \int_{td \, espaco} d\vec{r} n(\vec{r}) \vec{r}$$

Uma variação de polarização $\Delta \vec{P} = \vec{P}^{(1)} - \vec{P}^{(0)}$ pode ser calculada facilmente considerando a diferença de densidade, $\Delta n = n^{(1)} - n^{(0)}$ entre o ponto inicial 0 e o ponto final 1, independentemente do caminho tomado.

Se considerarmos agora um sistema estendido, e buscarmos uma polarização do bulk, \vec{P}^{bulk} , temos uma dificuldade que pode ser visualizada na figura . Dependendo de como fizermos a

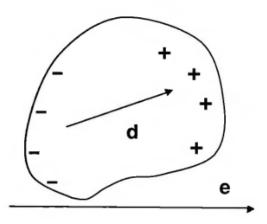


Figure 27: Figura extraída da ref. 17.

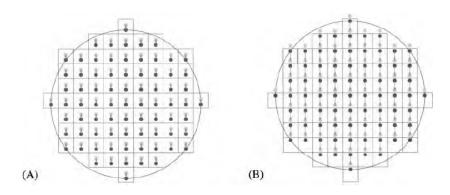


Figure 28: Figura extraída do Marder.

separação dos dipolos, a polarização pode ter qualquer valor. Nenhuma grandeza mensurável é afetada, no entanto, uma vez que a variação na polarização do bulk é compensada por modificações na polarização devido às cargas superficiais. Esse problema foi resolvido utilzando as funções de Wannier para representar a polarização. Com isso, associamos o efeito ferroelétrico a fase de Berry dos estados de Bloch. Para uma revisão sobre o tema, ver Resta (1994) (ref. 18).

2.5 Ligação metálica

A ligação metálica pode ser vista como um extremo das ligações covalentes, com os elétrons acumulando-se entre os íons. Nesse caso, no entanto, os elétrons estenderiam-se além dos primeiros vizinhos. com isso, a ligação ficaria não direcional. Como consequência, haverá um alto número de coordenação, sobrando "orbitais" nos quais o elétron pode formar a ligação. O elétron pode

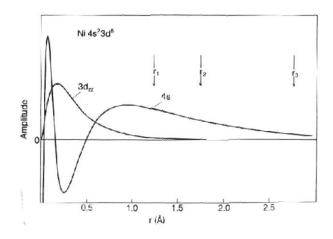


Figure 29: Amplitude da função de onda para as últimas camadas do Ni. Extraído do Ibach&Luth (ref. 5).

passar de um orbital a outro, permitindo a condução. Em termos de bandas, isto significa que a banda está parcialmente cheia. A energia de ligação é tipicamente de $4 \sim 9 \, \text{eV} / \text{átomo}$. A estrutura cristalina é aquela de maior empacotamento possível (f.c.c. ou, em alguns casos, h.c.p.). Olhando para a Tabela Periódia, vemos que muitos dos metais tem a estrutura b.c.c. Isto deve-se a natureza da ligação metálica, que superpõe-se aos segundos vizinhos. Nesse caso, o número de "vizinhos" efetivos é maior para a b.c.c que a f.c.c. Um caso particular são os metais de transição. Estes possuem a camada d incompleta, a qual vai participar das ligações, com seus elétrons fazendo parte dos elétrons de valência. Os orbitais d, no entanto, são fortemente localizados em torno do íon, formando ligações direcionais. Devido a simetria dos orbitais d, esses metais tenderão a formar estrutura cristalina tipo f.c.c. A figura 29 mostra a extensão da função de onda dos orbitais da última camada, ds, que participam da ligação química, e o orbital d0 incompleto, que participa da ligação. Vemos claramente que o orbital d2 é mais localizado enquanto que o orbital d3 estende-se além dos três primeiros vizinhos. A figura d30 mostra alguns exemplos de estrutura cristalina de alguns metais.

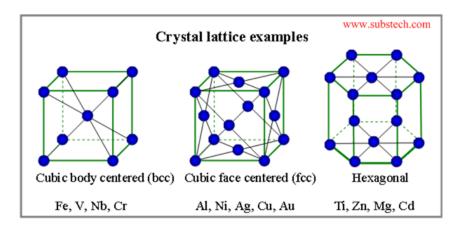


Figure 30: Estrutura cristalina fcc, bcc, e hcp.

2.6 Pontes de hidrogênio

Já mencionamos, quando discutimos o exemplo da água, as pontes de hidrogênio. Isso ocorre quando o hidrogênio liga-se a dois outros átomos. Em princípio, como o hidrogênio possui apenas um elétron, ele ligaria-se apenas com um átomo. No entanto, se a ligação covalente que ele forma for com um átomo fortemente eletronegativo, o seu elétron é praticamente todo transferido para o outro átomo (oxigênio, no caso da água). Como consequência, o próton restante pode se ligar por atração eletrostática, com a nuvem eletrônica de um segundo átomo. Um terceiro eventual átomo não consegue se ligar. Isso porque o próton é pequeno e a nuvem eletrônico estendida, blindando a carga do próton (screening). Como consequência, o hidrogênio apresenta um número de coordenação dois (ver fig. 31). Para diferenciarmos das interações de van-der-Waals, observa-se a distância entre os átomos, sendo que nas pontes de hidrogênio a distância é menor que se a interação fosse dipolo-dipolo. A energia típica é da ordem de 0,1 eV/ligação.

São as pontes de hidrogênio que dão a característica peculiar da água, tão bem conhecida. As pontes de hidrogênio são responsáveis pelas ligações entre cadeias atômicas, como proteínas e, em particular, o ADN (as duas cadeias do ADN formam a dupla-hélice por meio de pontes de hidrogênio).

Figure 31: Esquema das ligações de ponte de hidrogênio.

2.7 Outros exemplos

As ligações químicas que discutimos até agora dão origem a uma grande complexidade de sólidos e outros sistemas condensados. Em sistemas moleculares complexos, mais de um tipo de ligação química participa (como é o caso das pontes de hidrogênio, por exemplo). Vamos discutir dois exemplos, que são particularmente importantes.

Polímeros Os polímeros são formados por cadeias rígidas, com os átomos apresentando, em geral, ligações covalentes. Em geral, eles encontram-se em formas desordenadas mas podem alinharse, em condições especiais. As cadeias dos polímeros podem ligar-se entre si, enovelando-se, ou com outras cadeias, por meio de pontes de hidrogênio (ver. fig. 32). Essas são muito mais fracas, como vimos, que as ligações covalentes que formam a estrutura central do polímero. É essa diferença, de ordens de grandeza, entre os tipos de interação, que dão a grande resistência e, ao mesmo tempo, a grande maleabilidade dos polímeros.

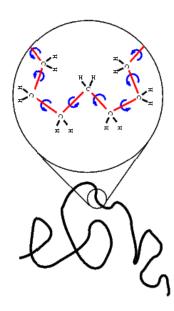


Figure 32: Esquema de um polímero. (cortesia de Harry Westfahl)

Proteínas As proteínas, que como sabemos hoje, desempenham papel fundamental nos seres vivos, nada mais é que um polímero muito complexo, formado a partir de uma cadeia de aminoácidos ligados covalentemente. Essa cadeia enovela-se, por meio de um complexo arranjo de ligações, entre elas as pontes de hidrogênio, interações de van-der-Waals, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, formando estruturas secundárias e terciárias. A estrutura tridimensional (terciária) determina a função da proteína. Essa função é, em geral, exercida, por meio da grande maleabilidade da proteína, consequência, mais uma vez, da grande diferença entre as energias envolvidas entre os diferentes tipos de ligações, as que formam a cadeia (estrutura primária) e as que dão origem ao enovelamento. As figuras 33-36 mostram a evolução a partir da estrutura primária, cadeia de aminoácidos, a formação de estruturas secundárias, conhecidas como hélice-alfa e folhasbeta, e a formação da estrutura terciária da proteína até a formação de complexos de proteínas (estrutura quaternária). Para a determinação da estrutura terciária da proteína uma das técnicas mais utilizadas é a cristalografia de proteínas o que exige a formação (cristalização) de cristais, bastante complexos, de proteína.

Figure 33: Estrutura primária da proteína. A cadeia do peptídeo mostra o terminal-N (NH_2) e o terminal-C (COOH). Os terminais R, que originam-se dos 20 aminoácidos que formam as proteínas, formam as cadeias laterais.

(http://www.chemguide.co.uk/organicprops/aminoacids/proteinstruct.html)

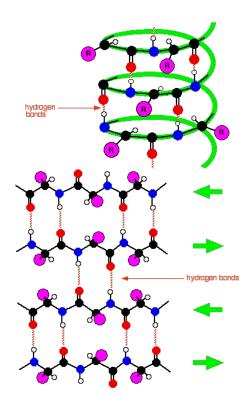


Figure 34: Estruturas secundárias de proteínas. Hélice-alfa (acima) e folhas-beta (abaixo).

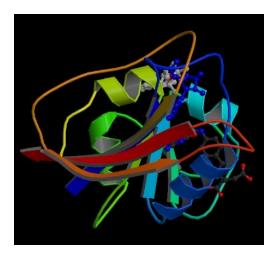


Figure 35: Estrutura terciária da proteína (enzyme dihydrofolate reductase).

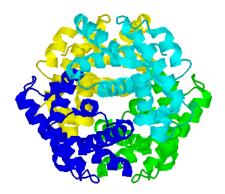


Figure 36: Estrutura quaternária (complexos de proteínas) (arranjo de quatro sub-unidades da Isomerase D-Xylose).

2.8 Últimas considerações sobre as ligações químicas

Não fizemos uma discussão exaustiva, mas apresentamos, de forma geral, os vários tipos de ligações químicas, as suas energias de ligação e principais características. São elas e combinações dessas ligações no mesmo sistema que permitem a formação de uma enorme variedade de materiais condensados e sólidos, levando inclusive a formação de sistemas orgânicos. Esses materiais podem ser muito rígidos, e estáveis a temperatura ambiente, ou flexíveis e fundirem-se a temperatura ambiente, dependendo dos tipos de ligações envolvidas.

Antes de concluírmos, vale ressaltar um aspecto importante. Embora todas as ligações químicas, fundamentalmente, envolvem interação eletromagnética, a qual é de longo alcance, as ligações

químicas são de curto alcance e esgotam-se a pequenas distâncias, de poucos diâmetros atômicos. Isso deve-se a blindagem eletrônica promovida pela ligação química, neutralizando os átomos e moléculas. Quando dois objetos são colocados em contato, alguns átomos ficam ao alcance um do outro. Esse efeito, limitado (afinal, dificilmente vemos as duas superfícies "colarem-se" expontaneamente) pode ser observado na fricção.

3 Interação de troca e magnetismo

A resposta a questão (3) é intuitiva: o alinhamento entre os spins de átomos vizinhos é o estado de menor energia do cristal. Esse pode se dar em qualquer direção favorável dentro da estrutura cristalina (a menos dos eixos preferenciais). A energia do sistema é degenerada para o alinhamento em qualquer dessas direções. Por isso, a magnetização cancela-se inicialmente. Uma vez que uma direção dos domínios sendo favorável (magnetização), não há porque o cristal deva alterar seu estado após a perturbação ter sido desligada, uma vez que as direções têm energias idênticas.

A interação magnética é responsável por várias fases da matéria condensada (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, etc.). A primeira questão que surge é a origem dessa interação. A primeira tentativa é a interação entre os dipolos magnéticos (interação dipolar). A interação dipolar magnética, para dois dipolos \vec{m}_1 e \vec{m}_2 , separados por uma distância \vec{r} , é,

$$U = \frac{1}{r^3} \left[\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right]$$
 (48)

Os momentos magnéticos são da ordem de

$$m_1 \sim m_2 \sim g\mu_B \approx \frac{e\hbar}{mc}$$
 (49)

e a ordem de grandeza da energia de interação é,

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \alpha^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 (Ry) = \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 (Ry)$$
 (50)

onde fizemos $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137 \equiv \text{constante}$ de estrutura fina. Nos sólidos magnéticos, $< r > \approx 2 \text{Å}$. Temos então, $U \approx 10^{-4} eV$. Esse valor é, pelo menos, três ordens de grandeza menor que o valor necessário para justificar os resultados experimentais conhecidos. Além disso, considerando que $k_B T \approx 0,025~eV$ para T=300 K, ou seja, a temperatura ambiente, não deveríamos esperar que a fase magnética seja estável a temperatura ambiente caso a interação dipolar fosse a única dominante. As flutuações térmicas destruiriam qualquer ordenamento.

O exemplo da molécula de hidrogênio nos permite observarmos a origem dessa interação ou pelo menos um fenômeno associado a spin que tem a ordem de grandeza necessária. Isso está exemplificado na grandeza J (eqs. 25-27) do modelo de Heitler-London. Esse termo tem sua origem nas exigências de simetria da parte orbital da função de onda que devem ser complementares a parte de spin garantindo a anti-simetrização da função total, consequência da estatística quântica para férmions. Ou seja, depende do ordenamento de spins. Trocar o valor do spin, portanto, tem um custo da ordem de $\sim 2J \sim 6-8\,eV$, que é da ordem de grandeza necessária para explicar o ordenamento magnético em sistemas com fase magnética estávem a temperaturas ambiente. Podemos imaginar que seja possível reescrever o hamiltoniano ou pelo menos um hamiltoniano efetivo para os spins que leve em conta esse termo. Esse é o hamiltoniano de Heisenberg.

Para exemplificar esse caso, vamos descrever o sistema mais simples possível, com um núcleo de carga positiva, fixo, igual a Ze, e dois elétrons. Vamos supor que conhecemos as soluções para o problema de um elétron, e vamos desprezar a interação spin-órbita:

$$H_0\psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\vec{r}) \tag{51}$$

O spinor será designado por $\eta_{\mu}(\vec{\sigma})$ (onde $\mu = \alpha$ para o spin-up e $\mu = \beta$ para o spin-down). O hamiltoniano se escreve,

$$H_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}|}$$
 (52)

onde \vec{R} é a posição - fixa - do núcleo. O hamiltoniano para dois elétrons é,

$$H = H_0(\vec{r}_1) + H_0(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$
(53)

Vamos assumir que a interação elétron-elétron é pequena em relação a ε_n e pode ser tratada em perturbação. Como o hamiltoniano, sem a interação elétron-elétron, é separável, podemos partri de um produto das funções de onda. Nesse caso,

$$\Psi = \psi_n(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1)\psi_m(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \tag{54}$$

descreve dois elétrons com estados orbitais n, m, ambos com spin-up. Sabemos pelo princípio de Pauli que a função de onda total deve ser atntisimétrica em relação à troca de partículas. Vamos utilzar então a descrição das funções de onda em termos de determinante de Slater:

$$\Psi \to \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_n(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_n(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \\ \psi_m(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_m(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \end{vmatrix}$$
(55)

onde assumimos que as funções ψ_n são ortogonais.

Vamos considerar agora que ψ_a e ε_a são o autovetor e o autovalor, fundamentais, do elétron 1 e ψ_b e ε_b para o elétron 2. As possíveis funções de onda para ambos os elétrons são,

$$\Psi_{1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a}(\vec{r}_{1})\alpha(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{a}(\vec{r}_{2})\alpha(\vec{\sigma}_{2}) \\ \psi_{b}(\vec{r}_{1})\alpha(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{b}(\vec{r}_{2})\alpha(\vec{\sigma}_{2}) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a}(\vec{r}_{1})\beta(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{a}(\vec{r}_{2})\beta(\vec{\sigma}_{2}) \\ \psi_{b}(\vec{r}_{1})\alpha(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{b}(\vec{r}_{2})\alpha(\vec{\sigma}_{2}) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a}(\vec{r}_{1})\alpha(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{a}(\vec{r}_{2})\alpha(\vec{\sigma}_{2}) \\ \psi_{b}(\vec{r}_{1})\beta(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{b}(\vec{r}_{2})\beta(\vec{\sigma}_{2}) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{4} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a}(\vec{r}_{1})\beta(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{a}(\vec{r}_{2})\beta(\vec{\sigma}_{2}) \\ \psi_{b}(\vec{r}_{1})\beta(\vec{\sigma}_{1}) & \psi_{b}(\vec{r}_{2})\beta(\vec{\sigma}_{2}) \end{vmatrix}$$

$$(56)$$

Utilizando essa base de estados de dois elétrons, o hamiltoniano total se escreve,

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_{a} + \varepsilon_{b} + K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{a} + \varepsilon_{b} + K_{ab} & J_{ab} & 0\\ 0 & J_{ab} & \varepsilon_{a} + \varepsilon_{b} + K_{ab} & 0\\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{a} + \varepsilon_{b} + K_{ab} - J_{ab} \end{bmatrix}$$
(57)

onde,

$$K_{ab} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\psi_b(\vec{r}_2)|^2$$
(58)

$$J_{ab} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)$$
 (59)

A soluçação do hamiltoniano é,

um singleto:
$$\varepsilon_S = \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} + J_{ab}$$

três tripletos: $\varepsilon_T = \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} - J_{ab}$ (60)

 J_{ab} é a auto-energia da distribuição " $e\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$ " e é definida positivamente. O tripleto terá então energia mais baixa que o singleto. Essa é a origem da regra de Hund de máxima multiplicidade para os momentos.

Vamos reescrever o hamiltoniano de forma a obter os mesmo autovalores mas partindo de uma base formada apenas pelo produto dos spins (Dirac).

Para isso, observamos que toda matriz 2×2 pode ser escrita como uma combinação das matrizes de Pauli. Da mesma forma, toda matriz 4 × 4 pode ser escrita como uma "função quadrática" do produto "direto" das matrizes de Pauli (ver ref. 15). O produto direto é definido na forma,

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{bmatrix}$$

$$(61)$$

Por exemplo, o produto direto entre,

$$\sigma_{1x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, e, \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(62)$$

é,

$$\sigma_{1x} \otimes \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(63)$$

Queremos uma forma quadrática que tenha três autovalores idênticos. Identificamos esse termo com,

$$\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$
 (64)

O hamiltoniano equivalente ao da eq. 57 nessa base de spinors é,

$$H = \frac{1}{4}(\varepsilon_S + \varepsilon_T)\overline{1} - \frac{1}{4}(\varepsilon_S - \varepsilon_T)\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 = \text{constante} - \frac{J}{4}\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$$
 (65)

onde fizemos,

$$J = \varepsilon_a + \varepsilon_b - 2J_{ab} \tag{66}$$

Quando J é **positivo** (**negativo**) material apresenta (**anti**) **ferromagnetismo**. O hamiltoniano da eq. 66 normalmente é escrito na forma geral,

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$
 (67)

onde a primeira soma é feita sobre todos os pares de spin e a segunda sobre todos os spins. J_{ij} são as constantes de acoplamento de troca. O hamiltoniano 67 é o hamiltoniano de Heisenberg. Ele permite descrever muitas das propriedades dos sistemas magnéticos dominados pela ordem magnética, em particular o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo.

Para um sólido, com íons magnéticos nos sítios da rede de Bravais, \vec{R} , escrevemos,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \vec{S}(\vec{R}) \cdot \vec{S}(\vec{R}') J(\vec{R} - \vec{R}') - g\mu_B H \sum_{\vec{R}} S_z(\vec{R})$$
 (68)

onde,

$$J(\vec{R} - \vec{R}') = J(\vec{R}' - \vec{R}) \tag{69}$$

Não vamos avançar mais nessa discussão. Apenas ressaltamos que o hamiltoniano de Heisenberg é um primeiro passo para descrevermos a grande riqueza de efeitos magnéticos em materiais com os elétrons correlacionados.

Uma "versão" simplificada dessa interação magnética é o modelo de Ising, que se escreve na forma

$$H = -J\sum_{ij} s_i s_j \tag{70}$$

onde s_i é a componente z (por exemplo) do spin, podendo assumir os valores (discretos) $\pm 1/2$.

Embora a interação de troca seja a grande responsável pela formação das fases magnéticas, não devemos desprezar a interação dipolo-dipolo. Enquanto que a interação de troca é de curto alcance, decaindo exponencialmente por depender da superposição das funções de onda, a interação dipolo-dipolo é de longo alcance e tem importância em fenômenos macroscópicos dando origem a campos de demagnetização, responsáveis pela formação dos domínios nesses sistemas.

4 Interação fônons-elétrons e a supercondutividade

A interação entre elétrons e fônons é responsável por vários efeitos na matéria condensada, em particular sendo um dos mecanismos dominantes na limitação da mobilidade dos elétrons em semicondutores quando a temperatura ambiente. No entanto, a baixas temperaturas, essa interação é responsável por um resultado inesperado que é a fase supercondutora que alguns materiais podem estabilizar-se. A teoria de Bardeen-Cooper-Schriffer (BCS) baseia-se nessa interação. Embora os supercondutores a altas temperaturas (high-TC) não tem ainda uma teoria completa, a interação eletrón-fônon também desempenha um papel nesses casos. Vamos apenas delinear algumas ideias envolvendo essa interação para termos uma noção de sua origem. Essa discussão deve-se a Fröhlich, nos anos 1950s (ref. 16).

A primeira dificuldade da interação entre elétrons para formar o par de Cooper, elemento básico da teoria BCS, é que, obviamente, elétrons se repelem devido a interação coulombiana. É, portanto, necessário a intervenção de outras partículas (ou campos) para contornar essa repulsão. O primeiro aspecto que temos que levar em consideração é que a interação coulombiana nos metais é fortemente reduzida devido a presença dos outros elétrons. Esse fenômeno de blindagem (screening) reduz significativamente essa interação. Essencialmente, um elétron carrega uma nuvem eletrônica devido os outros elétrons o que diminui sua carga efetiva. Isso se manifesta por meio da sua função

dielétrica

$$\epsilon(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{4\pi\chi_c}{q^2} = 1 + \frac{\kappa_c}{q^2}$$

onde χ_c é a susceptibilidade elétrica do material. No entanto, o elétron em movimento cria um campo que afeta também os íons. Como resultado, temos uma blindagem do campo elétrico gerado pelo elétron, modicando sua função dielétrica, devido ao acoplamento elétron - íons ou, se preferimos, elétron-fônons. Como consequência dessa interação, a função dielétrica se escreve na forma

$$\epsilon(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{\kappa_c}{q^2} + \frac{q^2 \omega_{pi}}{q^2 + \kappa_c^2}$$

onde $\omega_{pi} = 4\pi n e^{*2}/M$ é a frequência iônica de plasma (M é a massa dos íons e e* sua carga efetiva). Podemos agora escrever o potencial de interação entre dois elétrons na forma

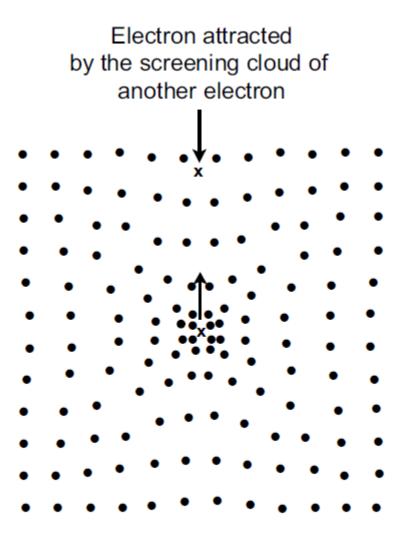
$$U_{eff} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon(\vec{q}, \omega)q^2} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa_c^2} \left[1 + \frac{\omega_{\vec{q}}^2 - \bar{\omega}_{\vec{q}}^2}{\omega^2 - \bar{\omega}_{\vec{q}}^2} \right]$$

onde $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ é o vetor de onda espalhado entre os dois elétrons, $\hbar\omega = E_1 - E_2$ a diferença de energia entre eles, $\omega_{\vec{q}} = \bar{\omega}_{\vec{q}} + q^2 \omega_{pi}^2/(q^2 + \kappa_c^2)$ é a frequência longitudinal dos fônons e $\bar{\omega}_{\vec{q}}$ é a frequência de ressonância dos fônons na ausência da blindagem. Vemos que quando $\bar{\omega}_{\vec{q}} < \omega < \omega_{\vec{q}}$ a interação é negativa e os elétrons atraem-se um em relação ao outro. Uma visão esquemática dessa atração está na fig. 37. Essa interação é da ordem de meV e, portanto, seus efeitos podem ser observados a baixa temperatura.

References

- [1] R.E. Hummel, Understanding Material Science: History, Properties, Applications, Springer, 2nd. Ed., 2004.
- [2] R. Cotterill, **The Material World**, Cambridge, 2008.
- [3] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.
- [4] Max von Laue, **History of Physics**, Academic Press Inc., 1950.
- [5] H. Ibach and Hans Lüth, Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [6] James P. Sethna, Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters and Complexity, Oxford Master Series, 2005.
- [7] Physics Today, order x entropy
- [8] P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 2nd Ed., 1983.
- [9] P.W. Atkins and R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 3rd Ed, 1997.
- [10] N.W. Aschroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College International Edition, 1976.
- [11] M.P. Mader, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [12] B.K. Vainshtein, Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography, vol. 1 de Modern Crystallography, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.

- [13] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome II, Hermann, Paris, 1980.
- [14] H.A. Hauptmann, "The Phase Problem of X-Ray Crystallography", Physics Today, p.4, November 1989.
- [15] R.M. White, **Quantum Theory of Magnetism**, McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [16] H. Fröhlich, Isotopoe effect in Superconductivity, Proceedings of the Physical Society(London) A63, 778 (1950).
- [17] R.M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge (2004).
- [18] R. Resta, Macroscopic polarization in crystallilne dielectrics: the gemoetric phase approach, Rev. Mod. Phys. **66**, 89 (1994).



- Lattice ions
- x Electrons

Figure 37: Esquema da interação elétron-fônon.