

## Unidade 2

### Estado Sólido

#### Enfoque: Propriedades Elétricas

(cap. 42 – Fundamentos de Física – Halliday, Resnick, Walker, vol. 4 – 6ª. Ed.)

- Condutividade
- Metais
- Semicondutores



Johannes Diderik van der Waals  
(1837 – 1923)

**Revisão:** (cap. 38 – Ótica e Física Moderna– Tipler, vol. 4 – 3ª. Ed.)

1. Ligações Moleculares
2. Espectros de moléculas
3. Sistemas Cristalinos e Propriedades Estruturais dos Sólidos

I tell my students to try to know molecules, so well that when they have some question involving molecules, they can ask themselves: What would I do if I were that molecule? **George Wald, The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1967**

Márcia Russman Gallus (FIS01184)

## 1. Ligações Moleculares

■ **Moléculas:** Menor constituinte de uma substância que retém as propriedades químicas desta substância – sistemas de 2 ou mais átomos – O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NaCl, etc.

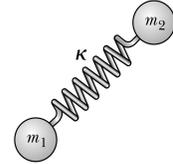
A força Coulombiana é a única que pode ligar átomos. A combinação de forças atrativas e repulsivas cria uma estrutura molecular estável.

### Ligação molecular

Força está relacionada a energia potencial:  
 $F = -dV / dr$ , onde  $r$  é a separação entre os átomos.

É útil olhar para a ligação molecular usando a energia potencial  $V$ .

$dV / dr < 0$  Força de repulsão.  
 $dV / dr > 0$  Força de atração.



Márcia Russman Gallus (FIS01184)

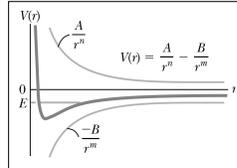
## Ligações Moleculares

Uma maneira aproximada de descrever a força sentida por um átomo na vizinhança de outro átomo é usando o seguinte potencial:

$$V = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes positivas.

Por causa dos complicados efeitos de blindagem dos vários elétrons das camadas eletrônicas,  $n$  e  $m$  não são iguais a 1.

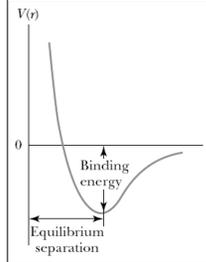


Um equilíbrio estável existe quando a energia total  $E < 0$ . A forma da curva vai depender dos parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $n$ , e  $m$ . ( $n > m$ )

Márcia Russman Gallus (FIS01184)

## Ligações Moleculares

Vibrações são excitadas termicamente, de modo que o nível de energia  $E$  depende da temperatura. Vamos imaginar...Dois átomos unidos.



Devemos dar energia para o sistema para aumentar a energia total até zero, de modo a separar a molécula em dois átomos neutros.

O valor de  $r$  mínimo para manter os átomos ligados é chamado de **separação de equilíbrio**.

A quantidade de energia para separar dois átomos completamente é a **energia de ligação**, a qual é aproximadamente igual a profundidade do poço de potencial.

Márcia Russman Gallus (FIS01184)

## Ligações Moleculares: tipos

Ligações Iônicas: NaCl

Ligações Covalentes: Diamante

Ligações Metálicas: Al

Ligações de van der Waals: cristais de gases nobres

Ligações de Hidrogênio: Polímeros, DNA

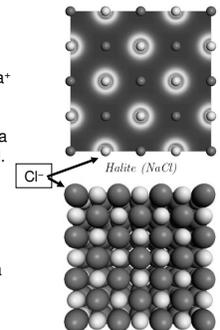
Extra: - Ligações  $\sigma$  e  $\pi$   
- Hibridização do carbono

Márcia Russman Gallus (FIS01184)

## Ligações Moleculares: Iônicas

São os mecanismos de ligação mais simples! Exemplo:

**Sódio** ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) cede (**doador**) seu elétron da camada  $3s$  se tornando o íon  $\text{Na}^+$  (**cátion**), enquanto o **Cloro** ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ) ganha (**receptor**) este elétron se tornando o íon  $\text{Cl}^-$  (**ânion**). Desta forma temos a formação da molécula NaCl.



Existe uma concentração de densidade de cargas no íon mais eletronegativo ( $\text{Cl}^-$ ).

A ligação é devido a interação eletrostática entre íons carregados com cargas opostas e é não direcional.

Márcia Russman Gallus (FIS01184)

## Ligações Moleculares: Covalentes

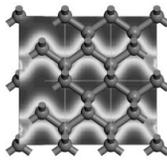
Os átomos não são facilmente ionizáveis. Exemplo: Moléculas diatômicas formadas pela combinação de dois átomos idênticos tendem a ser covalentes ( $H_2$ )

Moléculas grandes são formadas por ligações covalentes.

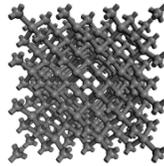
Os átomos envolvidos em ligações covalentes "compartilham" seus *elétrons de valência*. Visualmente isto pode ser expresso como uma significativa distribuição de cargas entre os átomos.

São ligações fortes.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)



Diamond



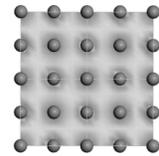
## Ligações Moleculares: Metálicas

Elétrons de valência são compartilhados por diversos átomos ao longo de todo o sólido e a ligação é distribuída.

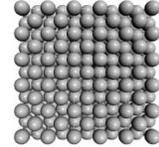
O metal pode ser pensado como uma rede de íons positivos mantidos juntos por um "gás" composto essencialmente de elétrons livres que circulam por todo o sólido. Este "gás", de acordo com a MQ seria uma nuvem de densidade de cargas negativas distribuída uniformemente envolvendo todos os íons positivos

É uma ligação não direcional, tem uma característica covalente, e resulta em sólidos densamente empacotados.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)



Aluminium



## Ligações Moleculares: van der Waals

São ligações fracas encontradas em líquidos e sólidos em baixa temperatura. Exemplo:

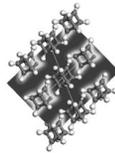
No grafite, as ligações de van der Waals mantêm juntas folhas (grafenos) adjacentes de átomos de carbono. Como resultado, uma camada desliza sobre a outra com pouca fricção.

São ligações não direcionais devido a atração eletrostática entre dipolos flutuantes. Duas moléculas de água (moléculas polares – que tem momento de dipolo elétrico permanente) se unem via van der Waals



A densidade de cargas entre elementos ligados por van der Waals é pequena.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)



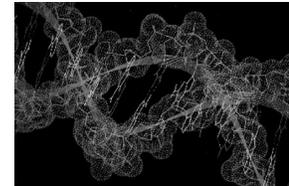
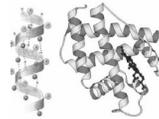
Solid cubane



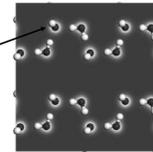
Bernal Graphite

## Ligações Moleculares: de Hidrogênio

Mantém principalmente moléculas orgânicas juntas. São fracamente direcionais.



Compartilhamento de um próton (o núcleo do átomo de H) entre dois átomos, em geral entre dois átomos de Oxigênio



Cubic water ice ( $H_2O$ )

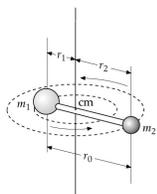
Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## 2. Espectros de Moléculas

### Espectroscopia Molecular:

Podemos aprender sobre moléculas estudando como elas absorvem, emitem e espalham a radiação eletromagnética.

### Estados Rotacionais:



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

A molécula de  $N_2$  pode ser pensada como dois átomos de N mantidos juntos, ligados por uma haste rígida, sem massa e girando em torno de seu centro de massa (cm)

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$$

Num sistema puramente rotacional, a energia cinética é expressa em termos do momento angular  $L$  e o momento de inércia  $I$ .

## Estados Rotacionais

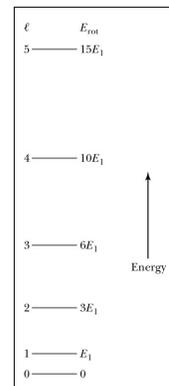
$L$  é quantizado.

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$$

Os níveis de energia são

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I}$$

$E_{\text{rot}}$  varia somente como função do número quântico  $\ell$ .

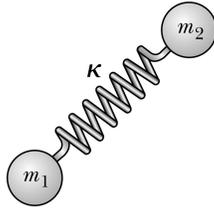


Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Estados Vibracionais

Modos de energia vibracional também podem ser excitados. Moléculas podem vibrar por excitação térmica ou usando radiação eletromagnética.

Suponha que dois átomos são como pontos com uma massa  $m$  e conectados por uma mola sem massa que tem um movimento harmônico simples.



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Estados Vibracionais

Os níveis de energia são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger para um oscilador harmônico simples, onde  $V = \frac{1}{2} \kappa r^2$

$$E_{\text{vibr}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

ou

$$E_{\text{vibr}} = E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar f$$

A frequência de um oscilador de duas partículas é:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

onde a massa reduzida é  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  e  $\kappa$  é a constante da mola. Se a ligação for puramente iônica, podemos calcular  $\kappa$  supondo que a força que mantém as massas juntas é puramente Coulombiana.

$$\kappa = \frac{d^2 V}{dr^2} \Big|_{r=r_0} = \frac{d}{dr} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{e} \quad \omega = \sqrt{\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 \mu r^3}}$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Vibração e Rotação combinados

É possível excitar modos vibracionais e rotacionais simultaneamente. A energia de um sistema simples de vibração-rotação é dada por:

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

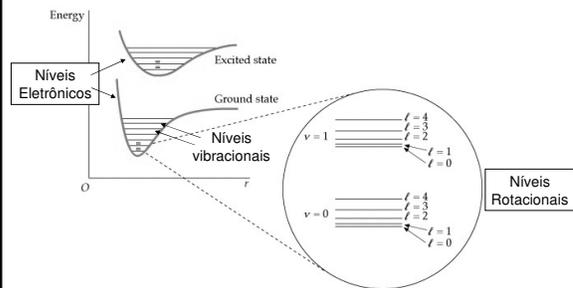
Energias vibracionais são espaçadas em intervalos regulares.

Em transições de  $\ell + 1$  para  $\ell$  a energia dos fótons será dada por:

$$E_{\text{ph}} = \frac{\hbar^2}{2I} [(\ell+1)(\ell+2) - \ell(\ell+1)] = \frac{\hbar^2}{2I} [\ell^2 + 3\ell + 2 - \ell^2 - \ell] = \frac{\hbar^2}{I} (\ell+1)$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

Níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais para uma molécula diatômica. Os níveis rotacionais são mostrados no círculo para os níveis vibracionais  $v = 0$  e  $v = 1$  para o estado fundamental.



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

Parte do espectro de emissão do  $N_2$

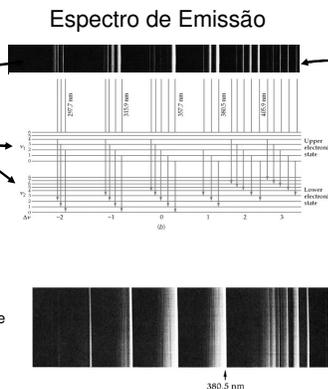
Bandas de energia devido a transições entre níveis vibracionais de dois estados eletrônicos, indicados no diagrama.

$$E_{\text{ele}} = 1 \text{ eV}$$

$$E_{\text{vib}} = 0,01 \text{ eV}$$

$$E_{\text{rot}} = 0,001 \text{ eV}$$

Energias vibracionais são maiores que energias rotacionais. As diferenças de energia resultam num espectro de bandas.



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Vibração e Rotação combinados

As posições e intensidades das bandas observadas seguem regras dadas pela MQ. Observe duas características em particular:

- 1) A intensidade relativa das bandas são devido a diferentes probabilidades de transição. As probabilidades de transição de um estado inicial para um estado final não são necessariamente as mesmas.
- 2) Algumas transições são proibidas pela regra de seleção que requer  $\Delta \ell = \pm 1$ .

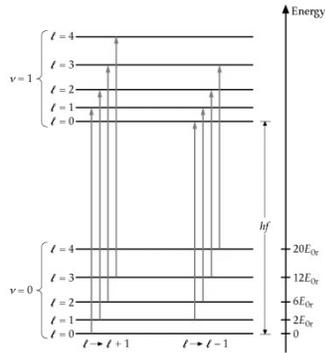
Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Vibração e Rotação combinadas

### Espectros de Absorção:

Considerando  $\Delta l = \pm 1$  temos mudanças nos estados rotacionais, moléculas podem absorver fótons e fazer transições para estados vibracionais mais altos quando incidimos radiação eletromagnética.

$\Delta E$  aumenta linearmente com  $l$ .



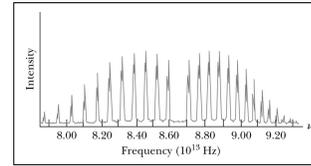
Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Vibração e Rotação combinadas

No espectro de absorção do HCl, o espaçamento entre picos pode ser usado para calcular o momento de inércia rotacional  $I$ . A falta do pico no centro corresponde a uma transição proibida  $\Delta l = 0$ .

A frequência central é:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

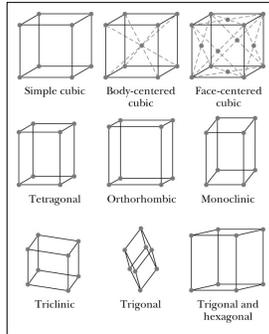
## 3. Sistemas Cristalinos e Propriedades Estruturais dos Sólidos

### Estrutura Cristalina:

Os átomos se arranjam de forma periódica em padrões extremamente regulares.

Max von Laue provou a existência de estruturas cristalinas em sólidos em 1912, usando difração de raios X.

O conjunto de pontos no espaço ocupados por centros atômicos é chamado de *rede*.



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

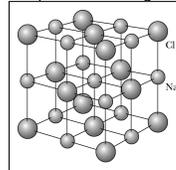
## Propriedades estruturais dos sólidos

A maioria dos sólidos são **policristalinos**: são feitos de muitos cristais pequenos.

Sólidos que não tem uma estrutura cristalina regular são chamados de **amorfos** e muitas vezes chamamos de "vidros."

Porque os sólidos se formam deste jeito?

Quando o material muda do estado líquido para o estado sólido, os átomos devem encontrar uma maneira de se acomodar de tal modo que a sua configuração final seja a de menor energia possível.



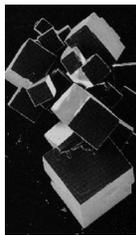
No cristal de cloreto de sódio, a simetria espacial resulta por causa da ligação iônica, onde não há direção preferencial para a ligação. O fato de que diferentes átomos tem diferentes simetrias sugere o porquê da existência de tantas formas de redes cristalinas.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Algumas estruturas cristalinas:



Simetria hexagonal de um floco de neve: aparece devido a organização dos átomos de hidrogênio e oxigênio.



Cristais de sal (NaCl), observados num aumento de 30 X. Pode-se ver claramente que temos uma estrutura cúbica.



Cristal de quartzo (SiO<sub>2</sub>), o mais abundante mineral na Terra.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Sistemas Cristalinos Estruturas cristalinas

<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Formas Alotrópicas do Carbono

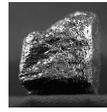
**Alotropia:** um mesmo elemento químico é capaz de formar várias substâncias simples com características e propriedades diferentes

São conhecidas quatro formas alotrópicas do carbono, além da amorfa: **grafite, diamante, fulerenos e nanotubos.**

A **forma amorfa** é a forma presente na maioria dos carvões e na fuligem.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Grafite



alfa (hexagonal)



beta (romboédrica)



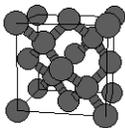
- substância lamelar, preta e macia.
- cada C está unido a outros três em um plano composto de células hexagonais; neste estado, 3 elétrons se encontram em orbitais híbridos planos  $sp^2$  e o quarto em um orbital  $p$ .
- duas formas de grafite conhecidas, **alfa (hexagonal)** e **beta (romboédrica)**
- bom **condutor de calor e eletricidade** ao longo das camadas
- diferentes camadas, separadas por átomos intercalados, se encontram unidas por **forças de Van der Waals**; camadas deslizem umas sobre as outras: **fragilidade, lubrificante sólido.**

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Diamante



diamante



- substância mais dura da natureza: risca qualquer outra substância;
- dureza do diamante resulta da sua estrutura cristalina onde cada C está ligado covalentemente a quatro outros, situados nos vértices de um tetraedro: ligações  $sp^3$ ;
- quimicamente inerte, ótimo isolante elétrico;
- pode ser transformado em semicondutor;
- pequeno coeficiente de atrito e alta condutividade térmica;
- baixa tenacidade: sob pressão ou impacto, se quebra com facilidade;

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Fulerenos



- descobertos em 1985, Prof. Curl, Kroto, Smalley ganharam prêmio Nobel em 1996 pela sua descoberta;
- $C_{60}$  formam uma estrutura oca com 60 átomos de carbono, lembrando uma bola de futebol, constituída de 20 hexágonos e 12 pentágonos arranjados de modo que entre dois pentágonos não haja uma aresta comum;
- o  $C_{60}$  foi denominado "buckminsterfullerene" em homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller que inventou a estrutura do dômus geodésico, devido à semelhança entre as estruturas do dômus e da molécula de  $C_{60}$ ;
- no estado sólido estas moléculas estão arranjadas numa estrutura cúbica de faces centradas, resultando num material macio com condutividade elétrica baixa;
- Propriedades ainda sendo investigadas.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Nanotubos (NT)

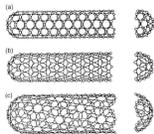


Figura 2. Geometrias de NCTs perfetitos: (a) armchair; (b) zig-zag; (c) chiral. Reprodução de ref. 26 com permissão de Elsevier

- descobertos em 1991 por S. Iijima;
- folha de grafite enrolada na forma de um cilindro, com diâmetro da ordem de 1 nm e comprimentos da ordem de micrômetros;

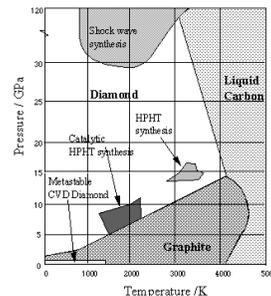
- a estrutura eletrônica de um nanotubo de carbono (NTC) depende de como a folha de grafite é enrolada, ou seja, da quiralidade e do diâmetro do NT. Desta forma, um NTC pode apresentar um caráter metálico ou semicondutor.
- estes materiais têm atraído um grande interesse devido às suas fantásticas propriedades eletrônicas e mecânicas. Já se demonstrou a possibilidade de usar arranjos de nanotubos de carbono como dispositivos eletrônicos, e estes materiais têm sido apontados como possíveis sucessores do silício na nova era da nanoeletrônica.
- apresentam ainda extraordinárias propriedades mecânicas e térmicas. Possuem a maior resistência a ruptura sob tração conhecida, na ordem de 200 GPa, 100 vezes superior ao mais resistente aço com apenas 1/6 de sua densidade.



(9,9) armchair nanotube

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

## Transformação de material carbonáceo em diamante



- em alta pressão (6 GPa  $\approx$  60000 atm) e alta temperatura (1600 °C): usando grafite e um catalizador metálico, produzimos cristais de diamante de tamanho de alguns micrômetros.



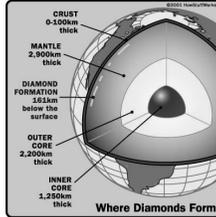
- em baixa pressão e alta temperatura: técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition), usando uma mistura de gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ), deposita-se em um substrato, filme de diamante policristalino.

Márcia Russman Gallas (FIS01184)

DIAMANTES NATURAIS: FORMAÇÃO

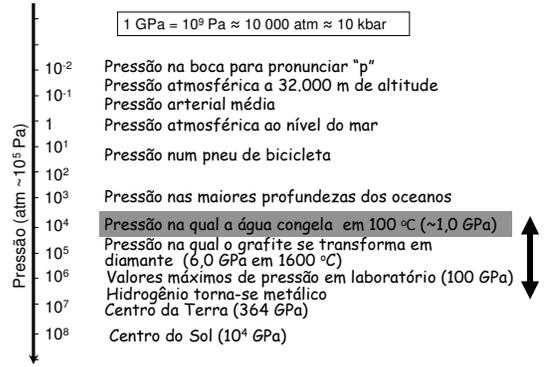
Diamantes se formam na natureza em **profundidades maiores que 150 km** e temperaturas da ordem de **1000 °C** na região do manto superior da terra.

**Alta Pressão**  
+  
**Alta Temperatura**



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

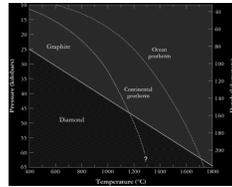
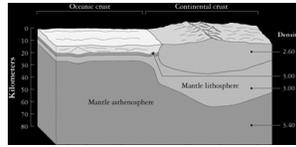
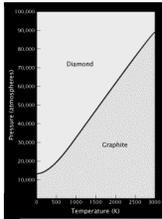
O que entendemos por ALTA PRESSÃO?



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

DIAMANTES NATURAIS: FORMAÇÃO

**Alta Pressão**  
+  
**Alta Temperatura**

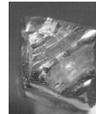


Márcia Russman Gallas (FIS01184)

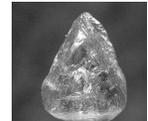
DIAMANTES NATURAIS: EXTRAÇÃO

Como encontramos diamantes quase na superfície da terra e em leitos de rios se eles se formam a 150 km de profundidade?

**RESPOSTA:** os diamantes são transportados das profundezas do manto superior através de tubulações naturais ("elevadores")

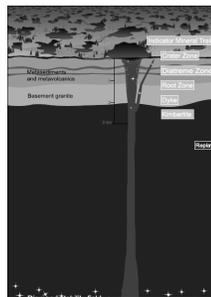
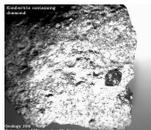
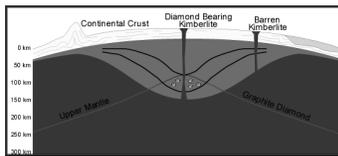


**KIMBERLITOS**



Márcia Russman Gallas (FIS01184)

**KIMBERLITOS**



Márcia Russman Gallas (FIS01184)



**BIG HOLE**

Kimberly: África do Sul