

Part II

Origens e estrutura da matéria condensada

1 A matéria condensada e o estado sólido

1.1 O estado condensado

A física da matéria condensada procura descrever o que acontece com um grande número de partículas que interagem por meio de forças bem conhecidas. Em geral e, se excetuarmos o caso das nanopartículas, o número de partículas é enorme, da ordem de 10^{27} . Obviamente, não se deve esperar uma solução analítica para um problema dessa complexidade. Mais que isso, mesmo que essa solução fosse possível, ela provavelmente não seria útil, uma vez que sua análise seria extremamente complexa: é impossível observarmos o movimento ou os estados de 10^{27} partículas simultaneamente. O que observamos, em geral, são as propriedades macroscópicas, ou as variáveis macroscópicas, como densidade de partículas, densidade de momento, magnetização e medimos as flutuações dessas e suas respostas a campos externos. É através dessas propriedades que caracterizamos as diversas fases termodinamicamente estáveis da matéria: líquidos fluem, sólidos são rígidos, alguns materiais são transparentes, outros coloridos, alguns são isolantes, outros condutores, outros ainda são semicondutores, e assim por diante. Resumidamente: **mesmo que dominássemos as teorias mais fundamentais da matéria, não seria possível descrever, de forma útil, pelo menos, os estados da matéria. Esse é um problema de muitos corpos. É necessário buscarmos modelos baseados em médias estatísticas e analisarmos os efeitos de suas flutuações.**

Consideremos um sistema de partículas quaisquer. O número de partículas, sua energia e momento são conservados. A altas temperaturas, todos os sistemas desse tipo apresentam-se desordenados, sem correlação, uniformes e isotrópicos. A probabilidade de encontrarmos uma partícula em uma certa posição do espaço é independente da posição escolhida e da posição das outras partículas. O sistema apresenta simetria translacional e rotacional completa do espaço livre. A dinâmica do sistema, para baixas frequências, é determinada pela teoria hidrodinâmica, a qual é determinada pelas leis de conservação. O que acontece a medida que baixamos a temperatura? As energias potenciais ganham importância em relação à energia cinética e o sistema passa por mudanças de fase, ou seja, condensa em novos estados estáveis termodinamicamente. A medida que ocorre a condensação, o sistema reduz progressivamente sua simetria. Eventualmente, forma-se um estado cristalino. Nesse caso, claramente, a simetria translacional é quebrada e o cristal é invariante apenas para um conjunto discreto de translações. Para cada simetria quebrada, associa-se distorções, defeitos, modos dinâmicos que indicam o caminho para recuperar a simetria

perdida. São essas distorções e defeitos que controlam as propriedades de cada fase com quebra de simetria. Por exemplo, um sólido cristalino pode sofrer cisalhamento. A energia das distorções por cisalhamento são determinadas por uma constante elástica a qual é uma rigidez particular associada a quebra de simetria translacional. Existem modos de som de cisalhamento nos cristais que não são encontrados na fase isotrópica a altas temperaturas. Ao mesmo tempo, o sólido apresenta, em geral, defeitos que quebram a estrutura cristalina perfeita.vão formar ligações através da configuração tetraédrica (fig. 25), proveniente da hibridização sp^3 (ver fig. 21) a qual minimiza a energia total. Os átomos de C também podem se hibridizar sob a forma planar, sp^2 , formando uma estrutura de camadas, o grafite. Os planos do grafite ligam-se por forças de van der Waals. Recentemente foi possível sintetizar uma única camada de grafite, o grafeno, o qual apresenta propriedades interessantes e é um objeto de pesquisa intenso nos dias de hoje. Outra estrutura possível para o C sob hibridização sp^2 são as fullerenas e os nanotubos de C (fig. 27).

Vamos exemplificar essas idéias com um material comum e de conhecimento de todos, a *água*, cujas fases são bem conhecidas de todos nós. A altas temperaturas, o seu estado é o de vapor de água. Nesse caso, a energia cinética domina sobre a energia potencial e forma um estado isotrópico e homogêneo que preenche qualquer volume permitido. Esse estado gasoso (fase fluida) possui simetria translacional e rotacional do espaço livre. Há igual probabilidade de encontrarmos uma molécula de água em qualquer parte do volume que a contém e a densidade é uniforme. Há poucas correlações entre as moléculas e, se considerássemos um caso ideal, de partículas puntiformes, as correlações seriam completamente ignoradas. Olhando para o vapor de água, nós não o vemos. Em primeiro lugar, porque não há absorção na frequência da luz visível. A outra forma de vermos algo seria através do espalhamento da luz. Para que isso ocorra, é necessário que haja uma descontinuidade no índice de refração em alguma distância característica. Em geral, o índice de refração é diretamente proporcional à densidade. Como a densidade é uniforme, não há variações no índice e não há espalhamento. No caso real, sempre há alguma flutuação. No entanto, para podermos enxergar algo, essas flutuações deveriam ser da ordem do comprimento de onda da luz visível (em torno de 500 nm), o que não é o caso.

Prosseguindo com nossa análise, vamos baixar a temperatura, ou a energia cinética média. Interações intermoleculares começam a influenciar o estado do sistema, na medida em que a energia potencial começa a tornar-se mais importante. Para moléculas neutras, como o caso da água, as interações são do tipo dipolo-dipolo, o que em alguns casos é atrativa. A pequenas distâncias, da ordem da separação entre as cargas do dipolo, a interação entre cargas individuais torna-se mais importante. Essa interação tem uma dependência com a orientação e é característica das moléculas da água, são as *pontes de hidrogênio*. O resultado final é a formação de uma outra fase fluida, a fase líquida. A principal diferença entre as duas fases está na densidade, que é significativamente maior na fase líquida. A fase líquida mostra também uma menor compressibilidade que a fase vapor. A simetria, no entanto, permanece a mesma, contanto que



Figure 1: Nuvens de gotas de água ou gelo, com tamanho típico entre 1μ e 10μ .

façamos uma média sobre distâncias maiores (ou por maior tempo) que no caso do vapor. Isso devido a maior correlação entre as moléculas.

Consideremos o vapor de água a medida que baixamos a temperatura. A densidade média é homogênea e uniforme. Algumas flutuações, raras, criam gotas de fase líquida de alta densidade. Com a diminuição da temperatura, o número e tamanho das gotas cresce, mas nenhuma fica muito grande ou persiste por muito tempo. Quando a temperatura passa da interface da fase gás-líquido, a amostra não muda homogênea e instantaneamente para a fase líquida de maior densidade. Em vez disso, as gotas já presentes devido às flutuações, começam a aumentar de tamanho e durar mais tempo. Algumas delas ficam muito grandes, em geral nucleando-se em alguma impureza (partícula de poeira ou molécula de sal). A medida que crescem, elas absorvem outras gotas e moléculas de gás. Quando o tamanho das gotas densas torna-se comparável com o comprimento de onda da luz visível, elas espalham a luz fortemente. É esse espalhamento que nos permite ver as nuvens, que são gotas de água suspensas (ver figura 1).

Não entraremos aqui na discussão - interessante - entre o caminho pelo qual a condensação ocorre, descontínua ou contínua, e que caracteriza transições de fase de primeira ou de segunda ordem. (para uma discussão mais detalhada ver a referência 3). Vamos olhar para uma outra característica que diferencia o estado gasoso e o estado líquido mas que é mais difícil de ser observada, que é a correlação entre as partículas-moléculas. Com a crescente importância das interações entre as partículas, em relação à energia cinética, a medida que a temperatura decresce, as partículas tendem a se agregar, formando um líquido com alta densidade e quase incompressível. O empacotamento local das moléculas é determinado principalmente pelas interações de repulsão, que impedem as mesmas de se superporem. No caso da água, a complexidade da molécula influencia significativamente no empacotamento. Uma situação mais próxima do empacotamento máximo seria se considerássemos o argônio líquido, onde

as moléculas podem ser consideradas como esferas rígidas e buscar o máximo empacotamento. Podemos esperar, portanto, que, mantendo a simetria translacional e rotacional em escalas maiores, as moléculas tendem a ficarem próximas da outra, tipicamente, o centro de um átomo de oxigênio encontra-se a uma distância da ordem do seu diâmetro de outro átomo de oxigênio.

A estrutura da água tem grande interesse científico, tanto pela complexidade de sua forma líquida, devido a formação das pontes de hidrogênio como pela sua importância nos sistemas biológicos, tendo sido recentemente revisado por Hura e colaboradores (6). A figura 2 mostra o aparato utilizado no experimento. Um padrão típico de espalhamento de raios X da água pode ser visto na figura 3. A primeira observação que extraímos é a simetria rotacional do padrão de espalhamento, o que era de se esperar. A figura 4 mostra valores de intensidade do espalhamento para três temperaturas diferentes. Podemos observar que, a medida que a temperatura decresce, o padrão de espalhamento é mais estruturado, indicando a maior correlação entre as moléculas. É possível obter uma informação sobre as distâncias de correlação entre as moléculas calculando a transformada de Fourier do padrão de espalhamento, mostrado na figura 5. Não vamos discutir os detalhes do experimento (que fica para o próximo capítulo) ou desses resultados, apenas chamar a atenção para os aspectos que estamos mais interessados. Em primeiro lugar, a figura 3 mostra a simetria rotacional do líquido. Observando-se a figura 4 verificamos que, com efeito, a medida que a temperatura diminui, o líquido torna-se mais estruturado, consequência da maior influência das interações entre as moléculas na formação dos clusters de moléculas. A figura 5 apresenta a correlação entre átomos de oxigênio e entre átomos de oxigênio e hidrogênio, calculadas teoricamente de forma a melhor reproduzir os dados experimentais. O primeiro pico mostra uma forte correlação e está associado à distância média entre os átomos de oxigênio. Como vemos, o valor é tipicamente da ordem do diâmetro do átomo. Para distâncias maiores, a correlação diminui, ou seja, a homogeneidade do líquido começa a dominar a média estatística. No entanto, ainda pode-se observar efeitos de correlação, em particular para baixas energias. A figura (b) mostra resultados semelhantes para os átomos de oxigênio e hidrogênio. A forte correlação abaixo de 2 Å está correlacionado com os átomos da mesma molécula, apresentando também uma forte correlação entre o átomo de oxigênio e os átomos de hidrogênio das moléculas vizinhas imediatas.

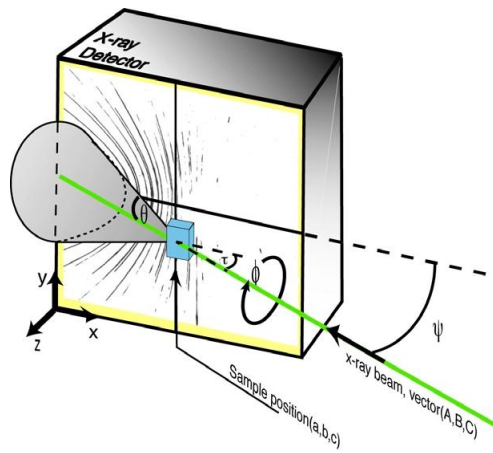


Figure 2: Aparato experimental para espalhamento de raios X.

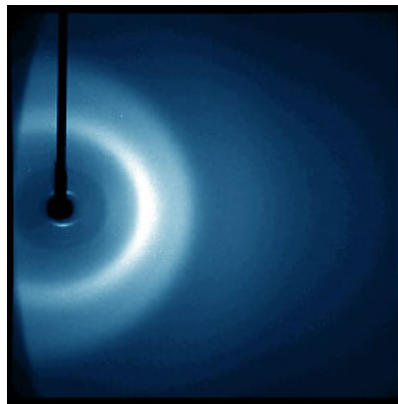


Figure 3: Padrão de espalhamento de raios X da água obtido com raios X de 12,8 keV (ref. 7).

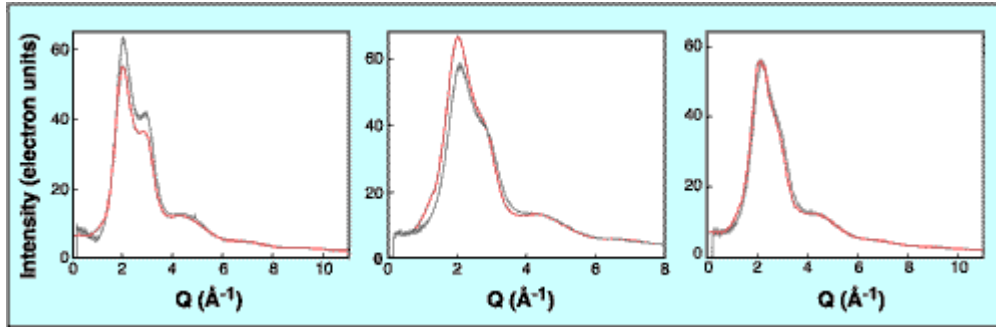


Figure 4: Resultados experimentais obtidos no *Advanced Light Source - Lawrence Berkeley Laboratory* (linhas cinzas) para diferentes temperaturas (a) 2 °C, (b) 44 °C, (c) 77 °C comparadas com resultados obtidos por Narten e colaboradores nos anos 70 (ver referência em 6) (linhas vermelhas) para temperaturas equivalentes (a) 4 °C, (b) 50 °C e (c) 75 °C (6).

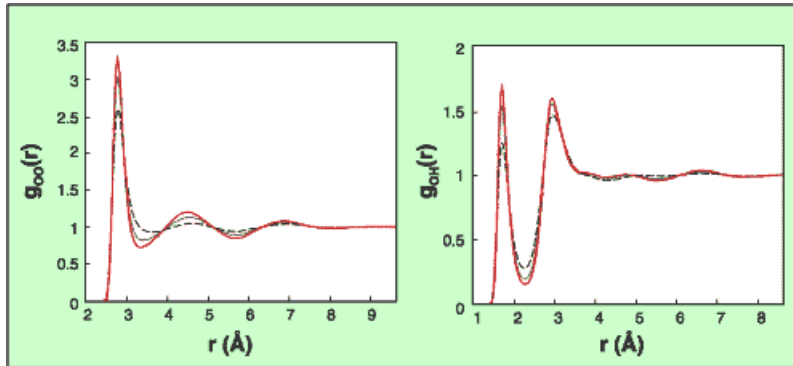


Figure 5: Funções de distribuição no espaço real calculadas teoricamente que melhor reproduzem os dados da figura 4 para oxigênio-oxigênio ($g_{OO}(r)$) e para oxigênio-hidrogênio ($g_{OH}(r)$) para as temperaturas de 2 °C (vermelho), 44 °C (cinza cheia) e 77 °C (preta tracejada).

Diminuindo ainda mais a temperatura, sabemos que a água sofre uma transição de fase para a fase sólida, o gelo. O gelo perde a fluidez do líquido mas, o mais importante, as moléculas do água no gelo encontram-se arranjadas em uma estrutura periódica. A figura 6 mostra esquematicamente a estrutura da água e do gelo. Embora na escala da figura a água líquida apresenta-se fortemente anisotrópica, podemos imaginar que em uma escala maior (por exemplo, na escala do comprimento de onda da luz visível) ou se deixarmos passar um tempo razoável, o sistema adquire uma homogeneidade típica. Por outro lado, a estrutura cristalina do gelo apresenta uma regularidade na distribuição atômica. Tipicamente, a estrutura cristalina do gelo consiste em camadas de hexágonos.

Não é possível enxergar a estrutura cristalina com os nossos olhos mas ela se manifesta nos flocos de neve que apresentam uma simetria de ordem seis de rotação. Vimos pela figura 5 que, à medida que nos afastamos da molécula de observação, há uma perda de informação sobre a estrutura das moléculas, ou seja, o número de moléculas a essas distâncias aproxima-se da média. No gelo/sólido, a situação é completamente diferente, com as moléculas ocupando posições - sítios - bem determinados, dentro da estrutura de uma rede periódica, a qual se mantém mesmo a grandes distâncias. O cristal não é isotrópico nem homogêneo como o líquido. A invariância por rotação e translação do espaço livre é quebrada, permanecendo invariante apenas para um certo conjunto de translações e rotações. O espalhamento de raios X é inteiramente modificado e refletirá a estrutura cristalina, formando picos na transformada de Fourier do padrão de espalhamento. Discutiremos isso na próxima aula. Duas outras diferenças ressaltam no sólido: a presença de rigidez, resistência à deformação, e os deslocamentos, ou defeitos topológicos (ver figura 8). Essas características são típicas de sistemas que tem a simetria quebrada.

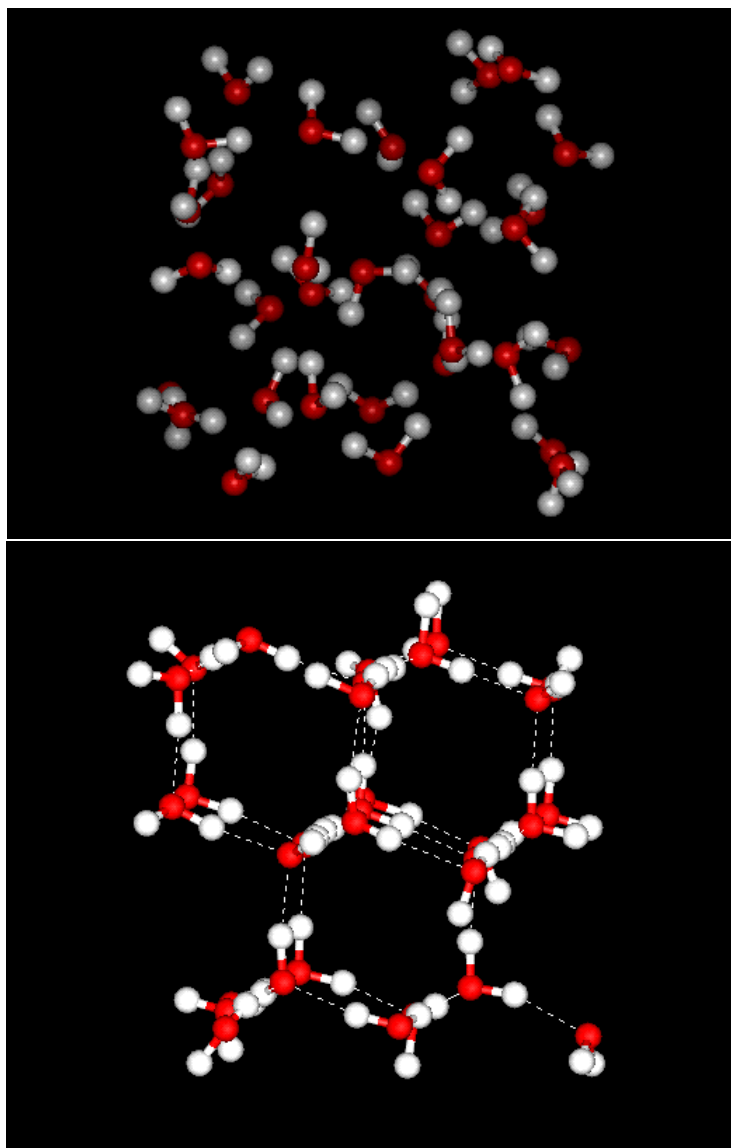


Figure 6: Esquema da água líquida (acima) e da estrutura cristalina do gelo comum (abaixo). Essa estrutura denomina-se “wurtzita” hexagonal (ver próxima aula) .

A figura 7 mostra o padrão de espalhamento do gelo e o espaçamento entre os planos atômicos do gelo. Comparando com a fig. 3, da água líquida, vemos que a simetria rotacional dá lugar a pontos bem definidos no padrão de espalhamento (acima). Esses estão associados - como veremos mais tarde - aos planos cristalinos, obtidos a partir dos resultados experimentais (abaixo).

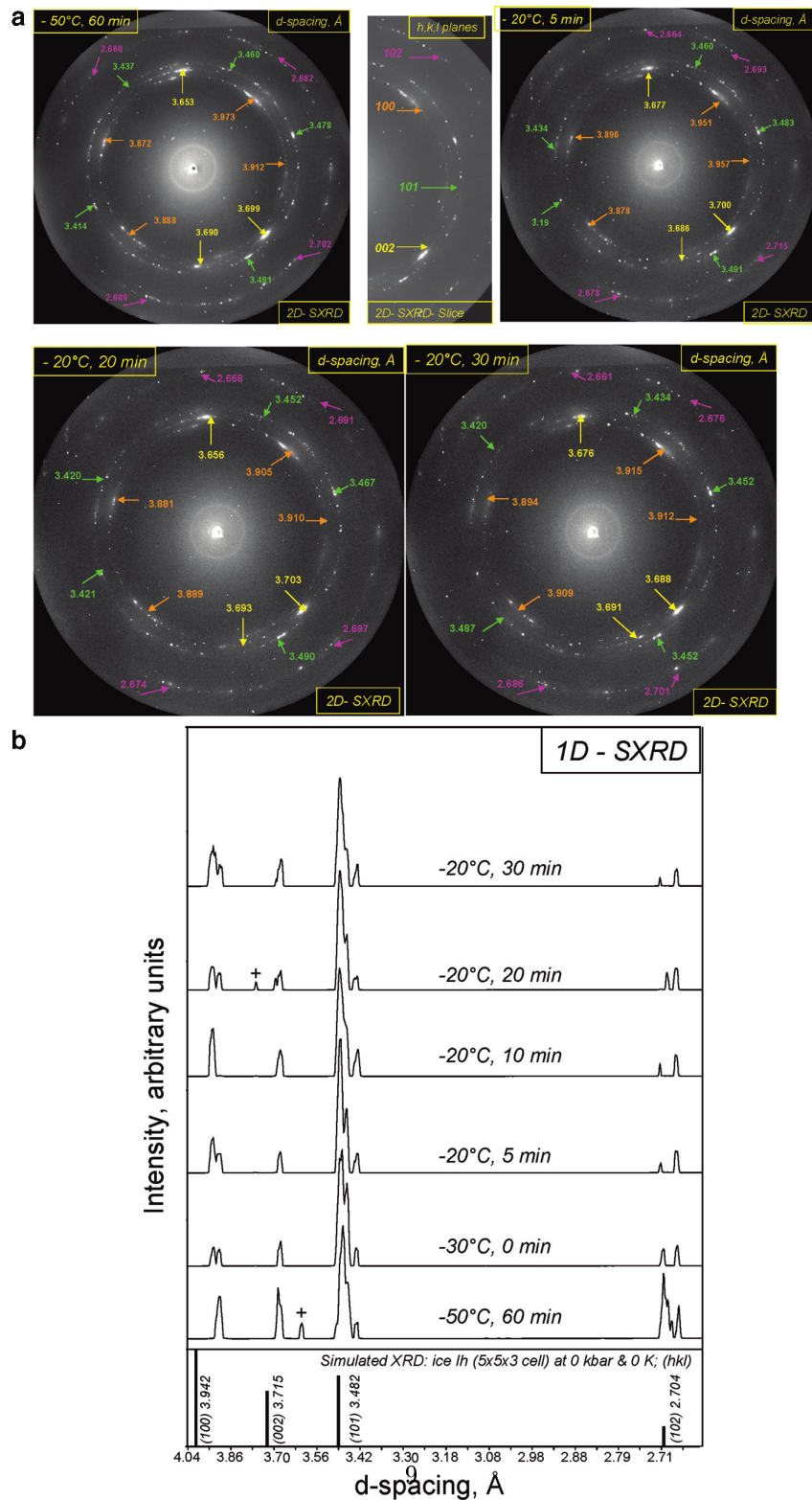


Figure 7: Padrão de espalhamento - difratograma - do gelo (acima) e planos cristalinos (abaixo). Para detalhes, ver referência 8.

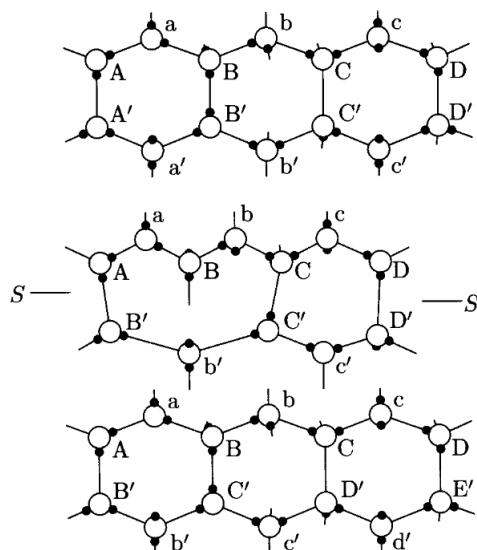


Figure 8: Deslocamentos de borda no gelo (extraído da ref. 3)

1.2 Energias, potenciais e ligações químicas

Vários conceitos foram introduzidos nessa discussão preliminar utilizando a água como modelo. Por uma questão de limitação de tempo e do escopo do curso, vamos reter apenas alguns deles. Em primeiro lugar, vimos que o estado de equilíbrio termodinâmico depende do equilíbrio entre as interações entre as partículas e a energia cinética e que a natureza das ligações químicas nas moléculas determina o tipo de quebra de simetria que ocorre a medida que o sistema de partículas se condensa. Finalmente, a quebra de simetria rotacional e translacional do espaço livre e a forma estrutural da condensação das partículas (em cristais) é consequência das ligações químicas e do equilíbrio entre as energias potenciais e cinéticas determina as propriedades dos materiais. Vamos olhar inicialmente para as energias envolvidas no sistema.

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., que 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 9 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, era visualizada 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). Vimos anteriormente que o conhecimento sobre os cristais, uma classe particular dos sólidos mas de extrema importância como veremos depois, era fortemente baseado 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 Amedeo Avogadro. A Tabela apresentada na fig. 10, 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 composicional). 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 determinada 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. 11). 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 continuam 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.

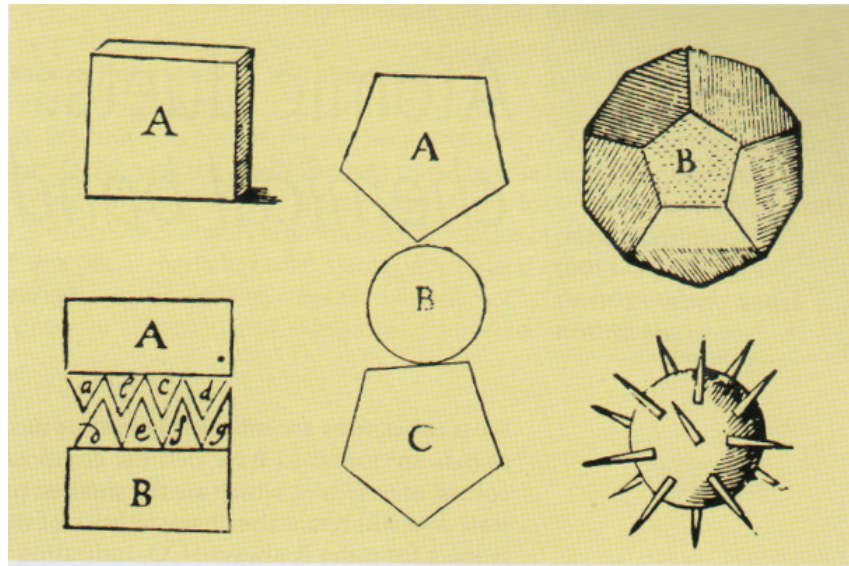


Figure 9: Partículas especulativas propostas por Nicolas Harsoeker (1696) para descrever a coesão entre os materiais. Os materiais refratário são formados por partículas retangulares (esquerda superior). Os materiais que podem ser fundidos apresentam partículas com formato sem pontas (direita superior). 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.

ELEMENTS





















	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Figure 10: 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.

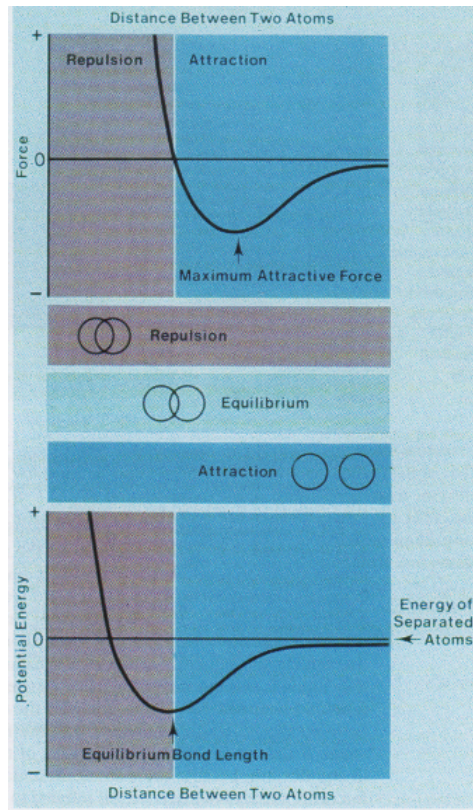


Figure 11: Força e energia potencial em função da distância como visualizado por L. Seeber (1824) para explicar a formação de cristais em função da posição dos átomos químicos no espaçamento de redes. Extraído da ref. 2.

1.2.1 Escalas de energia

Vamos inicialmente considerar um único átomo, isolado. A equação de Schrödinger para um átomo com n elétrons é:

$$H\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi \quad (1)$$

A solução dessa equação pode ser obtida auto-consistentemente pelo método de Hartree-Fock. Vamos simplificar o caso e considerar inicialmente algumas ordens de grandeza envolvidas. 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

$$\frac{e^2}{(1\text{\AA})^2} \sim 2,3 \times 10^{-18} J (= 14 eV = 160.000 K) \quad (2)$$

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

$$\frac{\hbar^2}{2m(1\text{\AA})^2} \sim 6,1 \times 10^{-19} J (= 3,8 eV = 44.000 K) \quad (3)$$

Como era de se esperar, as duas energias são da mesma ordem, mas o que é importante é que as energias envolvidas são muito maiores que a energia térmica a temperatura ambiente: $300 K \sim 0,025 eV$. 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. Vamos olhar isso em mais detalhe recordando os orbitais atômicos. 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 (nesse caso, simplesmente excluímos as interações elétron-elétron da eq. 1), ou ainda um elétron de valência onde consideramos que os $Z-1$ elétrons blindam perfeitamente a carga em excesso (nesse caso, além de desprezarmos as interações elétron-elétron, temos $Z=1$ na eq. 1):

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \right] \psi = E\psi \quad (4)$$

a solução dessa equação é conhecida e temos

$$E_n = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} = 13,5 \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) eV \quad (5)$$

onde a_0 é o raio de Bohr,

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,53 \text{\AA} \quad (6)$$

Algumas das funções de onda estão representadas em suas partes polares e radiais na figura 12. 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. 13).

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 analisar 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. 5 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.

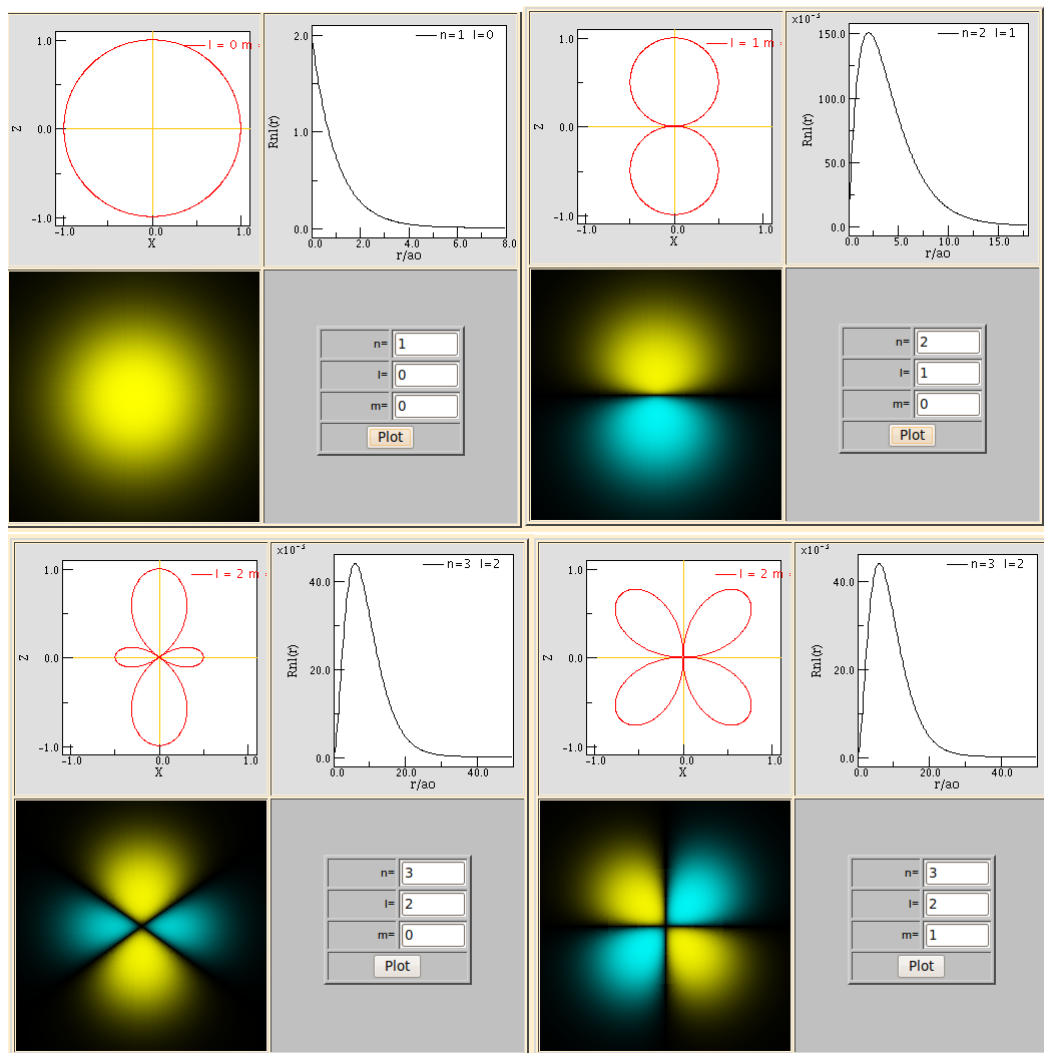


Figure 12: Representação de alguns estados do átomo de hidrogênio (n,l,m). A figura superior da esquerda representa a função polar, a superior à direita a função radial, a inferior à esquerda a visualização do produto de ambas, onde em amarelo representa a parte positiva e em azul a negativa. Extraído de http://webphysics.davidson.edu/faculty/dmb/hydrogen/intro_hyd.html.

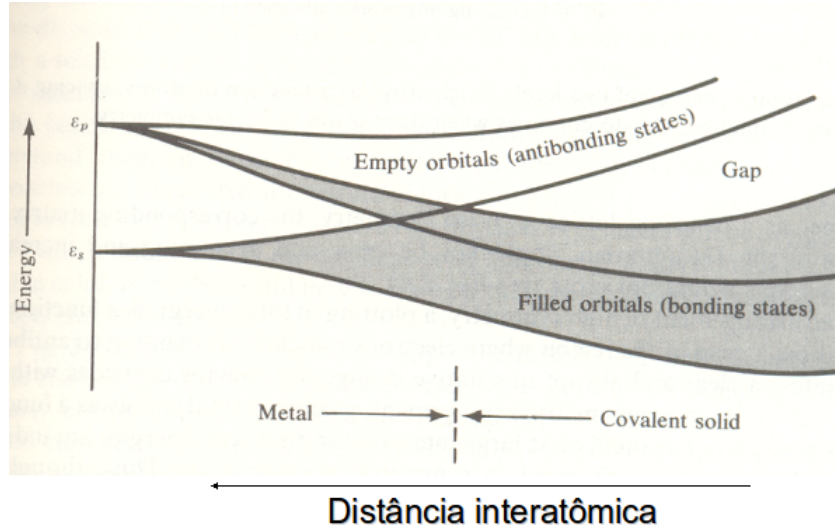


Figure 13: Formação de bandas de energia quando um grande número de átomos condensam. A distância r_0 refere-se à distância entre os átomos quimicamente ligados.

1.2.2 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 14. Vamos considerar a energia devido a interação entre os átomos como uma perturbação:

$$H = H_0 + H' \quad (7)$$

onde

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \quad (8)$$

e a perturbação é

$$H' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} \quad (9)$$

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. 5):

$$\Psi_p = \phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) \quad (10)$$

e

$$H_0\Psi_p(1, 2) = (E_1 + E_2)\Psi_p(1, 2) \quad (11)$$

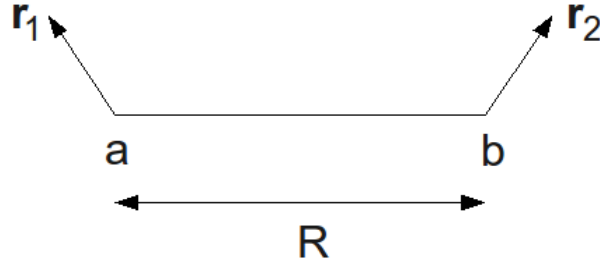


Figure 14: Esquema da posição dos átomos (a,b) separados por uma distância R e os respectivos elétrons nas posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 .

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:

$$H' \approx \frac{e^2}{R^3} [x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2] \quad (12)$$

Para deduzir a expressão 12 basta expandir a eq. 9 em série de Taylor ($[1+x]^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - \dots$), 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:

$$\Delta E = \sum_p \frac{|H'_{0p}|^2}{E_0 - E_p} \quad (13)$$

onde

$$H'_{0p} = \langle \Psi_p(1, 2) | H' | \Psi_0(1, 2) \rangle = \frac{e^2}{R^3} [\langle \phi_n(1) | x_1 | \phi_0(1) \rangle \langle \phi_m(2) | x_2 | \phi_0(2) \rangle + \dots] \quad (14)$$

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.

1.2.3 Repulsão de esfera rígida

A interação discutida na seção 1.2.2 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 (modelo de esfera rígida: $U = \infty$ para $R \leq R_0$ e zero no restante do espaço), $\exp(R_0/R)$ ou R^{-12} . Esse último caso é um dos modelos mais comuns, conhecido como potencial de Lennard-Jones:

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (15)$$

que representa um potencial de um oscilador fortemente anarmônico (ver figura 15).

1.2.4 A 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

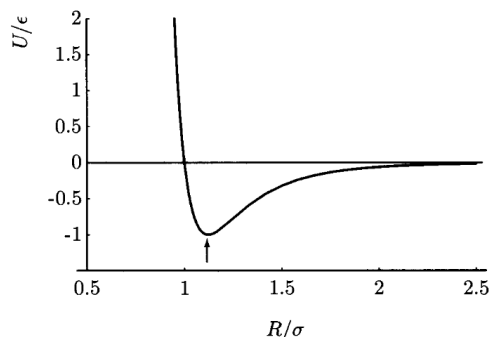


Figure 15: Potencial de Lennard-Jonnes (eq. 15).

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 determinada 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 com a eq. 7. Mesmo esse hamiltoniano, como já vimos, não pode ser resolvido exatamente, necessitando algum tipo de aproximação.

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. 4). 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:

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

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:

$$\begin{aligned}\Psi_s(1, 2) &= N_s [\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) + \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)] \chi_s(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \Psi_t(1, 2) &= N_t [\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) - \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)] \chi_t(\vec{s}_1, \vec{s}_2)\end{aligned}\quad (17)$$

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

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

onde a constante de normalização é

$$N_{s,t}^2 = \frac{1}{2} [1 \pm S^2]^{-1} \quad (19)$$

onde

$$S = \int \rho_{ab}(1) dv_1 \quad (20)$$

é a função de superposição e

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

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

$$\begin{aligned}\rho_a(1) &= \phi_a(1)\phi_a^*(1) \\ \rho_b(2) &= \phi_b(2)\phi_b^*(2)\end{aligned}\quad (22)$$

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

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

$$E = 2E_{1s} + \Delta E_{s,t} \quad (23)$$

onde a energia de perturbação é

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

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 vão formar ligações através da configuração tetraédrica (fig. 25), proveniente da hibridização sp^3 (ver fig. 21) a qual minimiza a energia total. Os átomos de C também podem se hibridizar sob a forma planar, sp^2 , formando uma estrutura de camadas, o grafite. Os planos do grafite ligam-se por forças de van der Waals. Recentemente foi possível sintetizar uma única camada de grafite, o grafeno, o qual apresenta propriedades interessantes e é um objeto de pesquisa intenso nos dias de hoje. Outra estrutura possível para o C sob hibridização sp^2 são as fullerenas e os nanotubos de C (fig. 27). 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

$$J = J_1 + J_2$$

onde,

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

é a repulsão coulombiana entre as cargas que se superpoem e

$$J_2 = -2S \int \rho_{ab}(1) \frac{e^2}{r_{b1}} dv_1$$

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 chamada de aproximação da *ligação química*. A energia para os estados singlete e tripleto estão representadas na figura 16. A figura 17 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

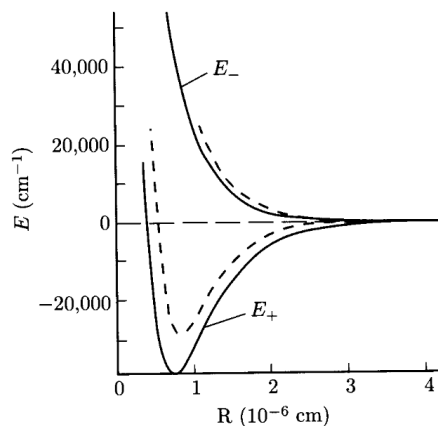


Figure 16: Energia dos estados ligantes e antiligantes calculados no modelo de Heitler-London em função da separação entre os átomos de hidrogênio, R .

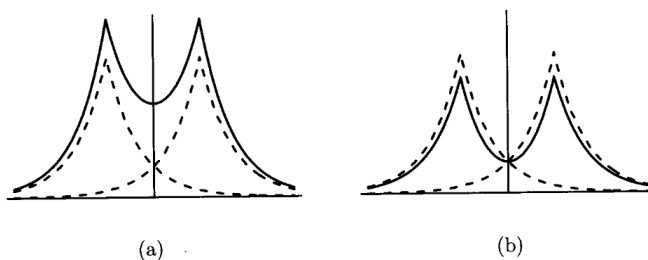


Figure 17: Representação esquemática das densidades de carga (a) ligante e (b) antiligante da molécula de hidrogênio.

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 onda 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 singlete. 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, tratando 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,

$$H_{H^+} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} \quad (25)$$

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),

$$\phi = \sum_r c_r \phi_r \quad (26)$$

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,

$$\sum_r c_r (H_{rs} - ES_{rs}) \quad (27)$$

onde H_{rs} e S_{rs} são os elementos de matriz do hamiltoniano eq. 25 e o elemento de matriz de superposição. A solução da eq. 27 encontra-se resolvendo o problema generalizado de autovalores,

$$\det|H_{rs} - ES_{rs}| = 0 \quad (28)$$

Vamos resolver esse problema para o nosso caso, considerando apenas os estados fundamentais do átomo de hidrogênio na base da eq. 26. Nesse caso, identificamos os elementos de matriz de superposição

$$\begin{aligned} S_{aa} &= S_{bb} = 1 \\ S_{ab} &= S_{ba} = S \end{aligned} \quad (29)$$

e do hamiltoniano,

$$\begin{aligned} H_{aa} &= H_{bb} = \alpha \\ H_{ab} &= H_{ba} = \beta \end{aligned} \quad (30)$$

onde

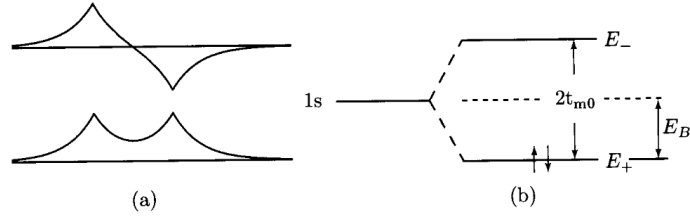


Figure 18: (a) Funções de onda e (b) estados dos orbitais moleculares ligante e antiligantes.

$$\begin{aligned}\alpha &= E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \int \rho_b(\vec{r}) \frac{e^2}{r_a} dv \\ \beta &= \left(E_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - \int \rho_{ab}(\vec{r}) \frac{e^2}{r_a} dv\end{aligned}\quad (31)$$

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

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0\quad (32)$$

e as soluções são,

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}\quad (33)$$

e,

$$c_a^{\pm} = c_b^{\pm} = [2(1 \pm S)]^{-\frac{1}{2}}\quad (34)$$

A figura 18 mostra (a) as funções de onda e (b) as energias dos estados. Há uma redução de energia de $\beta (= J_2/2S)$ 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:

$$\begin{aligned}\psi(1, 2) &= \phi_+(1)\phi_+(2) \\ &= \frac{1}{2} [\phi_a(1) + \phi_b(1)] [\phi_a(2) + \phi_b(2)] \\ &= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]\end{aligned}\quad (35)$$

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 possui 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,

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \lambda \{ \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) \} \\ &= \psi_{cov} + \lambda\psi_{ion}\end{aligned}\tag{36}$$

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 19 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.

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 *direccionais*, com algumas direções favorecendo a superposição dos orbitais e outras não. Essas ligações formam orbitais moleculares e

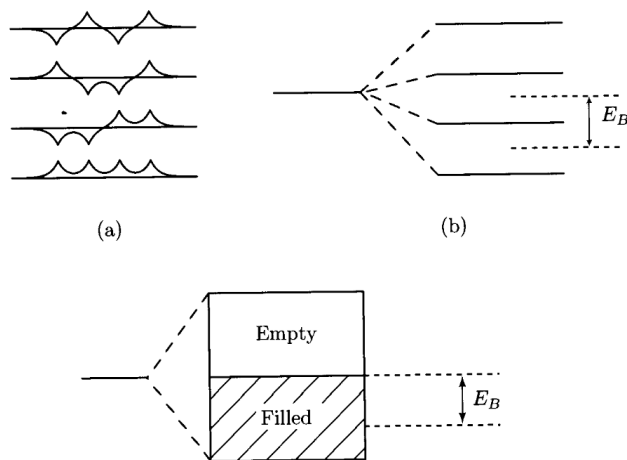


Figure 19: (a) Funções de onda e (b) energias para os estados moleculares de quatro átomos. (c) Esquema de bandas para um grande número de átomos.

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 $1s^2 2s^2 2p^5$. 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 chamada de ligação σ (sigma). Vamos considerar agora o caso do oxigênio (O). O oxigênio possui oito elétrons e sua distribuição nos orbitais atômicos é: $1s^2 2s^2 2p^4$. 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 $1s^2 2s^2 2p^3$, 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 $1s^2 2s^2 2p^2$. 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 orientação 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 eV/átomo
Si	4,64 eV/átomo
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 ($2s^2, 2p^1$) e o N ($2s^2, 2p^3$). 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 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. 9 e 10.

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

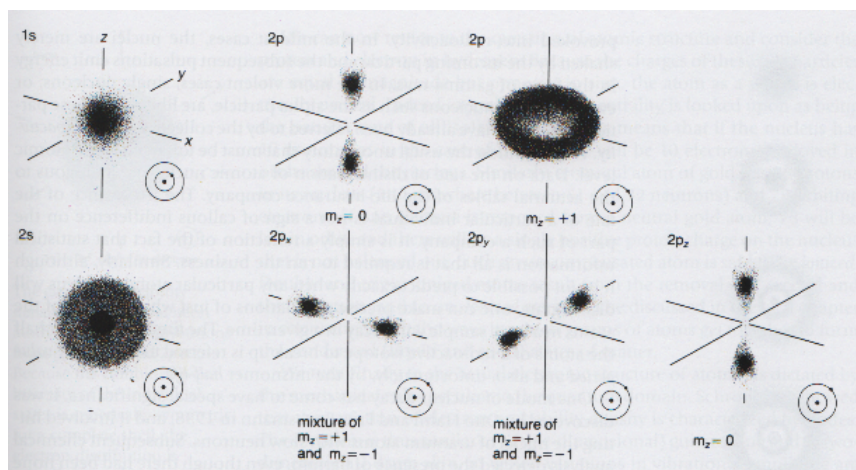


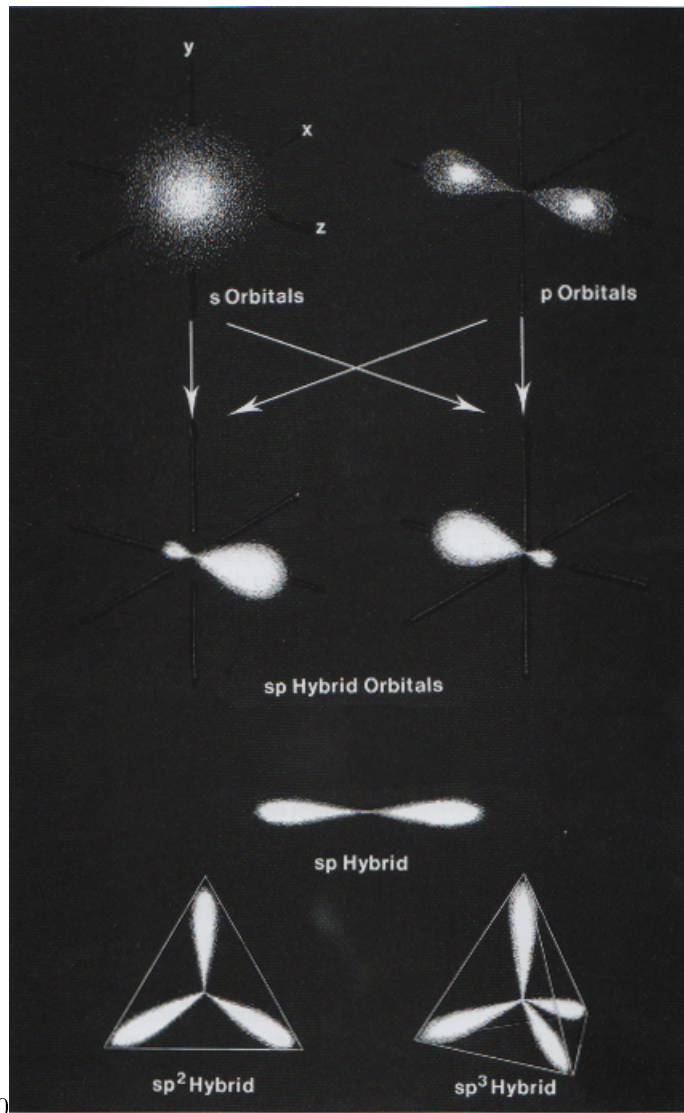
Figure 20: Orbitais-p com diferentes tipos de combinações lineares entre si.

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. 20 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 $2s^2 2p^2$. É possível formarmos várias hibridizações, conforme ilustrado na fig. 21. 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. 22, 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. 22). Se fizermos um processo de refinamento do coque, também chamados de grafitação, obtemos o grafite (ver fig. 23), cuja estrutura cristalina está representada na fig. 23 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 compactado. 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 diamante, um dos materiais mais duros que se conhece e que possui várias aplicações tecnológicas, além do seu interesse estético (ver fig. 24). 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. 26). Essas estruturas possuem inúmeras variações em forma e tamanho, ilustradas na fig. . Estruturas alongadas, também baseadas na hibridização sp^2 , dão origem aos nanotubos de carbono (fig. 27), 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. Finalmente, devemos mencionas as fibras de carbono (fig. 28) 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. 29 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.



10

Figure 21: Hibridização a partir de uma camada s^2p^2 .

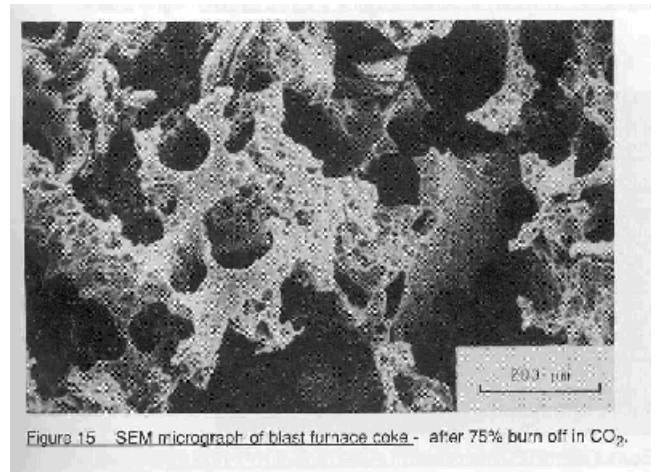
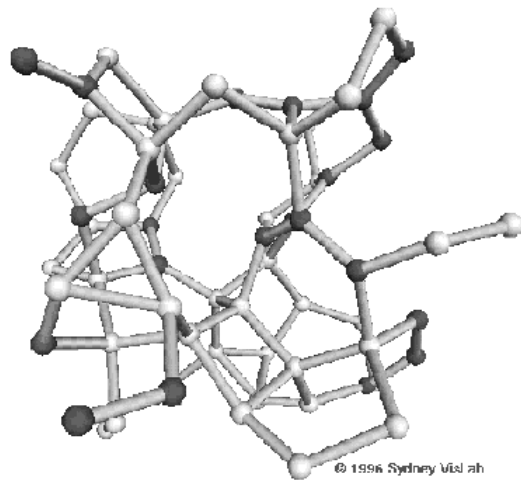


Figure 22: (Esquerda) Estrutura amorfa do carbono. (Direita) Coque produzido a partir do carvão.

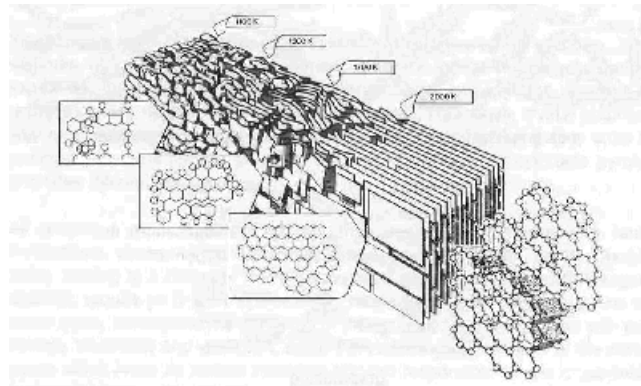


Figure 5. Marsh-Griffiths model of carbonisation/graphitisation process.

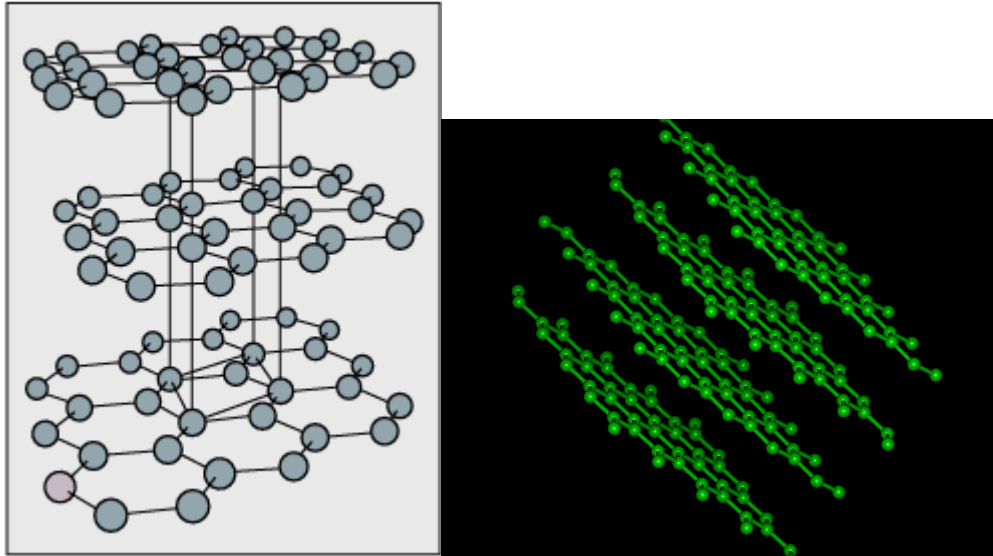
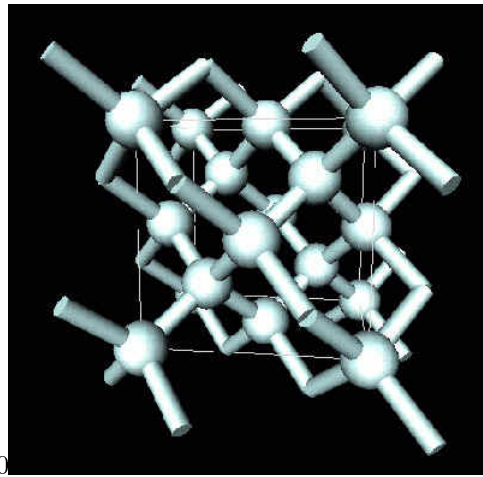


Figure 23: (Superior) Modelo de processo de grafitação. (Inferior) Estrutura cristalina do grafite.



10
 Figure 24: (Esquerda) Estrutura cristalina do diamante. (Direita) Diamante em forma de jóia.

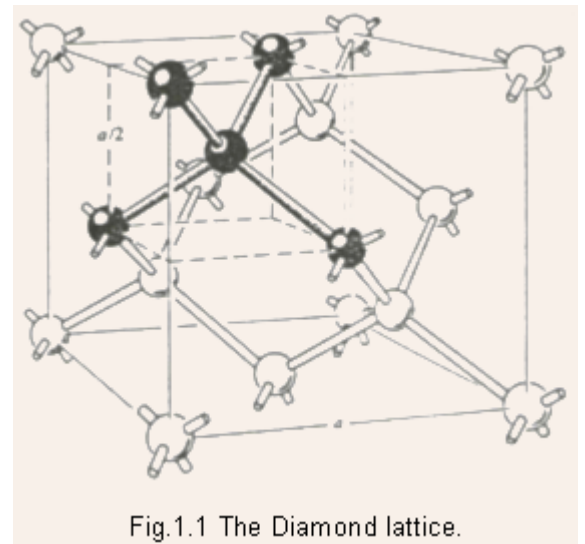
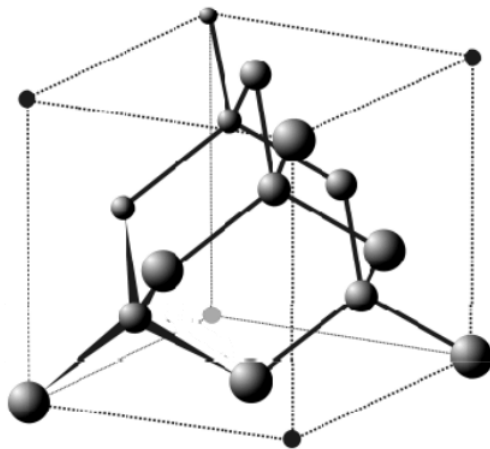


Figure 25: Estrutura cristalina do diamante.

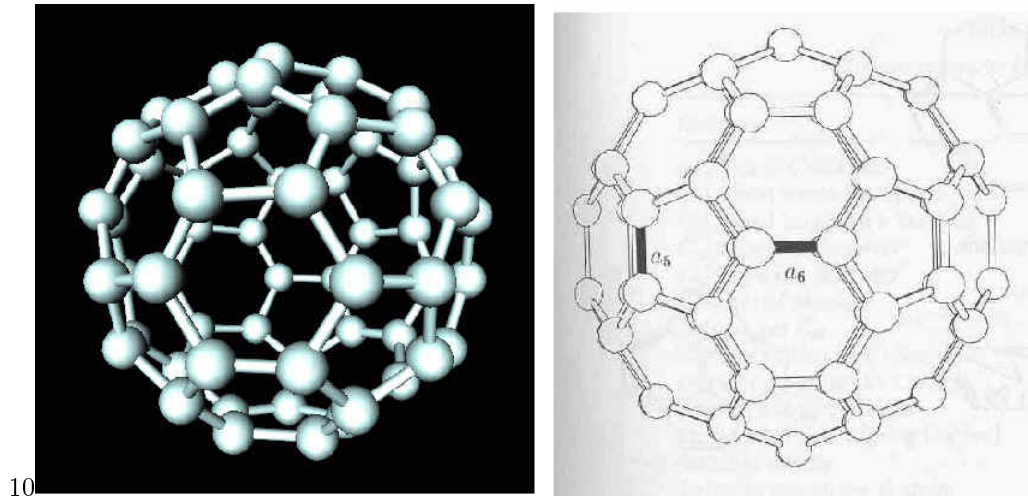


Figure 26: Estrutura cristalina do bucky-ball.

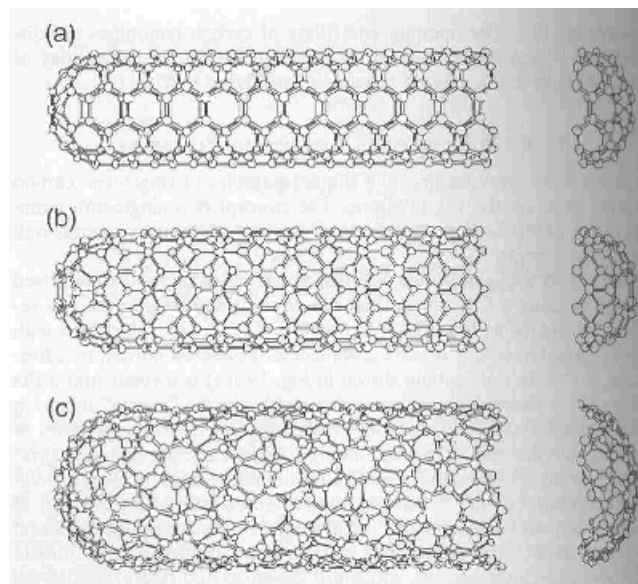


Figure 27: Nanotubos de carbono.

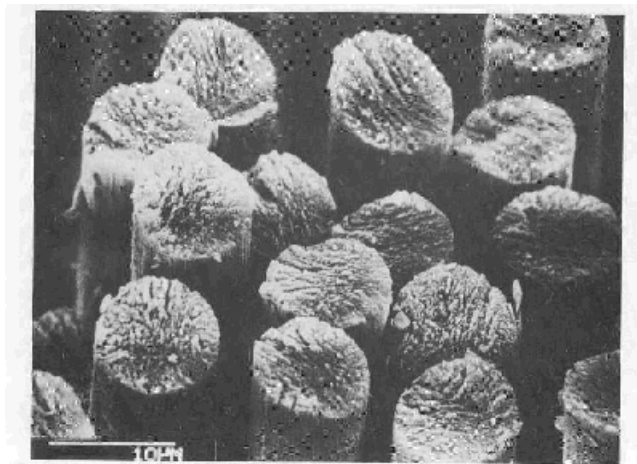


Figure 8. Cut bundle of mesophase-pitch-based carbon fibres.

Figure 28: Fibras de carbono. Observe a escala da imagem da direita.

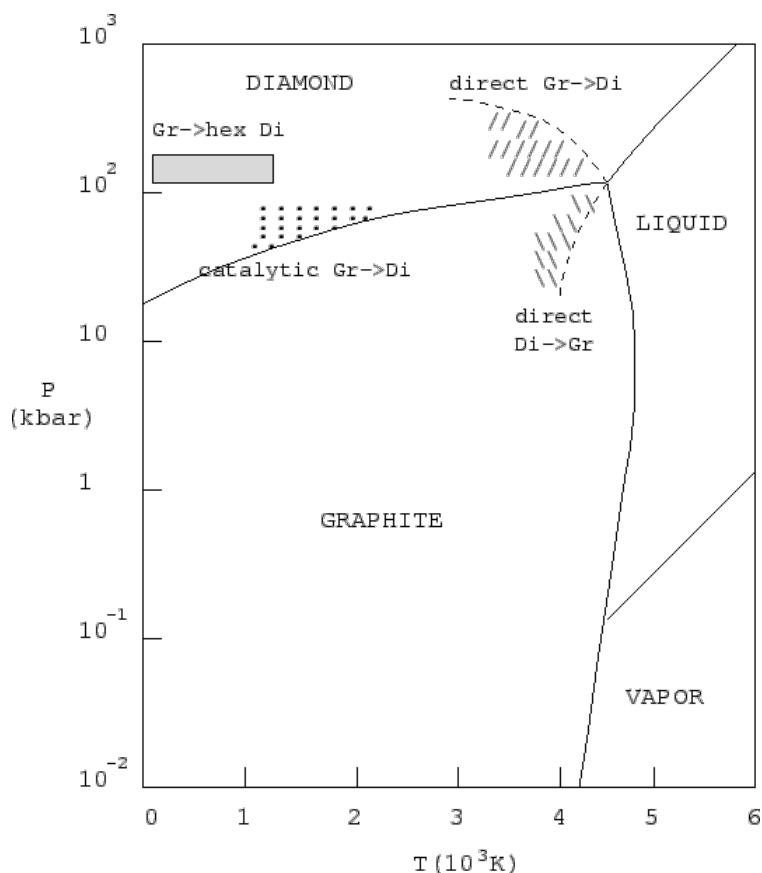


Figure 29: Diagrama de fase do carbono (extraído de F.P. Bundy, *Physica A* **156**, 169 (1989)).

1.2.5 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,

$$I(\text{Na})=5,14 \text{ eV}$$

$$A(\text{Cl})=3,71 \text{ eV}$$

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 possui a maior eletronegatividade, igual a 4,0) e os de menor eletronegatividade tem a tendência de perder um elétron (a menor é a do cézio, 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

$$\phi_i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij} \quad (37)$$

e chamando de r a separação entre os primeiros vizinhos,

$$r_{ij} = p_{ij}r \quad (38)$$

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

$$\Phi = N\phi_i = N \left[-\frac{e^2}{r} \sum_{i \neq j} \left(\pm \frac{1}{p_{ij}} \right) + \frac{a}{r^n} \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \right] \quad (39)$$

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

$$A = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \quad (40)$$

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 eV/íon
NaI	7,10 eV/íon
KrBr	6,92 eV/íon

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.

1.2.6 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

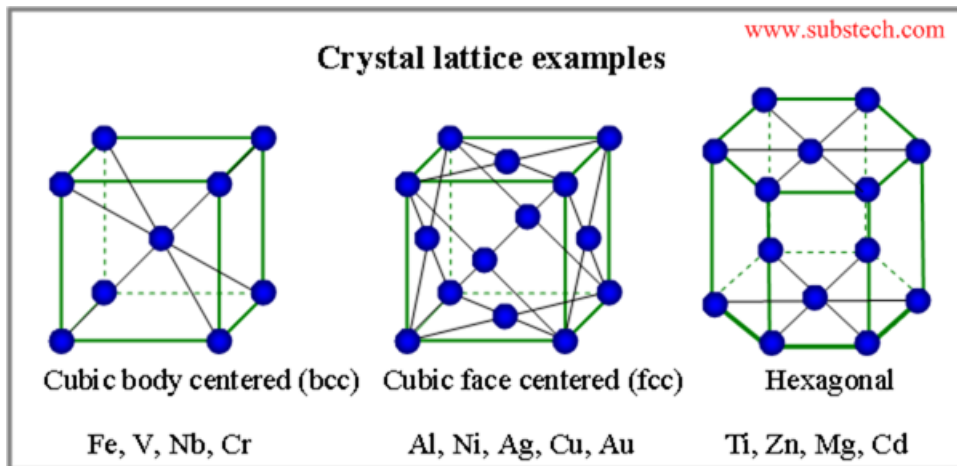


Figure 30: Estrutura cristalina fcc, bcc, e hep.

“orbitais” nos quais o elétron pode formar a ligação. O elétron pode 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 Periódica, 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 forma estrutura cristalina tipo f.c.c. A figura 30 mostra alguns exemplos de estrutura cristalina de alguns metais.

1.2.7 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 eletrônica 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).

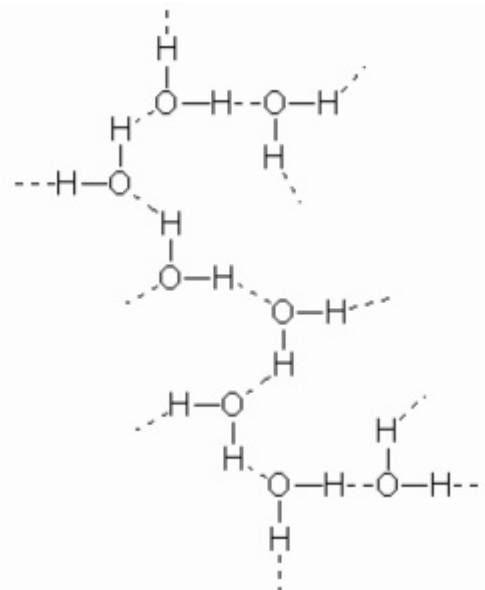


Figure 31: Esquema das ligações de ponte de hidrogênio.

1.2.8 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 alinhar-se, 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.

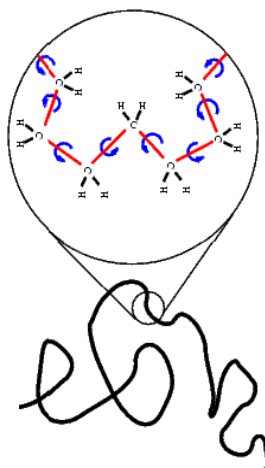


Figure 32: Esquema de um polímero. (cortesia de Harry Westfahl)

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 folhas-beta, 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.

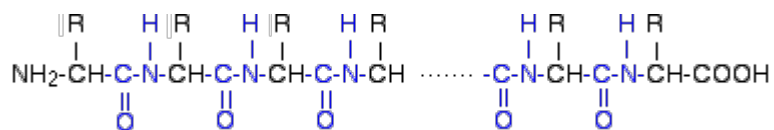


Figure 33: Estrutura primária da proteína. A cadeia do peptídeo mostra o terminal-N (NH₂) e o terminal-C (COOH). Os terminais *R*, que originam-se dos 20 aminoácidos que formam as proteínas, formam as cadeias laterais. (<http://www.chemguide.co.uk/organicprops/aminoacids/proteinstruct.html>)

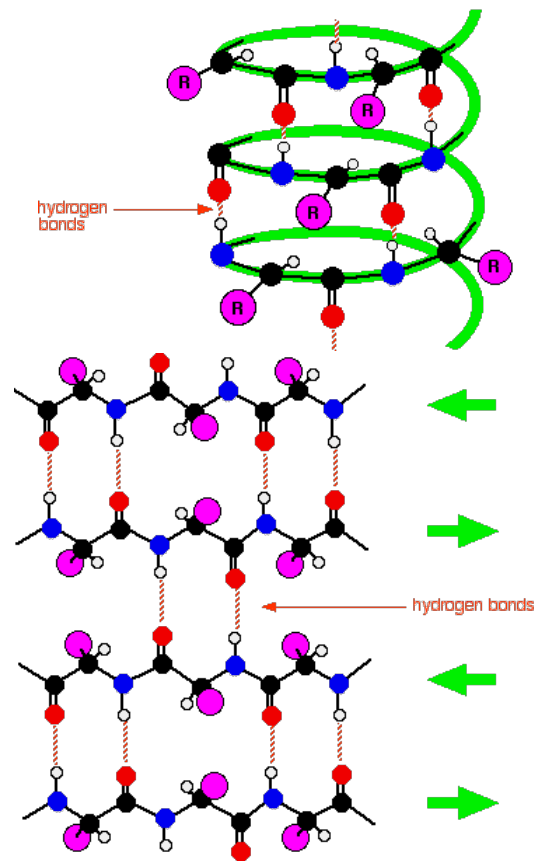


Figure 34: Estruturas secundárias de proteínas. Hélice-alfa (acima) e folhas-beta (abaixo).



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

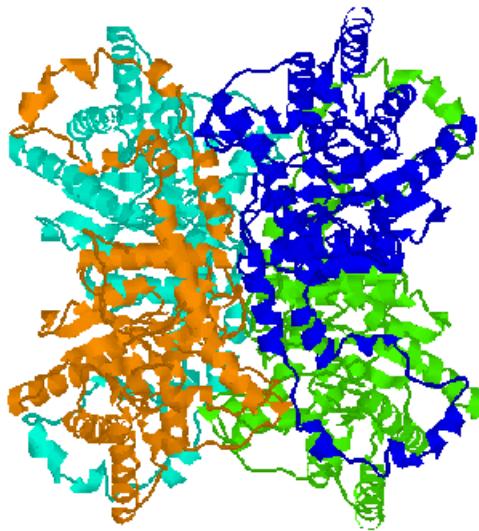


Figure 36: Estrutura quaternária (complexos de proteínas) (arranjo de quatro sub-unidades da Isomerase D-Xylose).

Últimas considerações 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 concluirmos, 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” espontaneamente) pode ser observado na *fricção*.

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] G. Hura, D. Russo. R.M. Glaeser, T. Head-Gordon, M. Krack, and M. Parrinello, "Water structure as a function of temperature from x-ray scattering experiments and ab initio molecular dynamics," *Phys. Chem. Chem. Phys.* (PCCP) 5, 1981 (2003).
- [7] "High-quality X-ray Scattering Data for Water", *ALS News*, vol. 225, June 25, 2003.
- [8] Dushyant B. Varshney, James A. Elliott, Larry A. Gatlin, Satyendra Kumar, Raj Suryanarayanan, and Evgenyi Y. Shalaev, "Synchrotron X-ray Diffraction Investigation of the Anomalous Behavior of Ice During Freezing of Aqueous Systems" *J. Phys. Chem. B*, **113** (18), 6179 (2009).
- [9] P.W. Atkins, **Molecular Quantum Mechanics**, Oxford University Press, 2nd Ed., 1983.
- [10] P.W. Atkins and R.S. Friedman, **Molecular Quantum Mechanics**, Oxford University Press, 3rd Ed, 1997.
- [11] N.W. Aschroft and N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College International Edition, 1976.
- [12] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [13] B.K. Vainshtein, **Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography**, vol. 1 de **Modern Crystallography**, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [14] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, **Mécanique Quantique**, Tome II, Hermann, Paris, 1980.
- [15] H.A. Hauptmann, "The Phase Problem of X-Ray Crystallography", *Physics Today*, p.4, November 1989.