



Universidade Federal do ABC

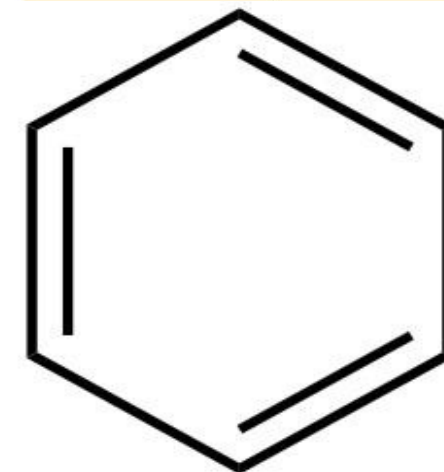
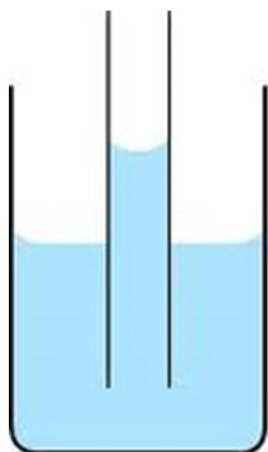
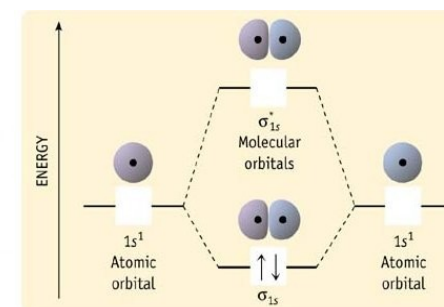
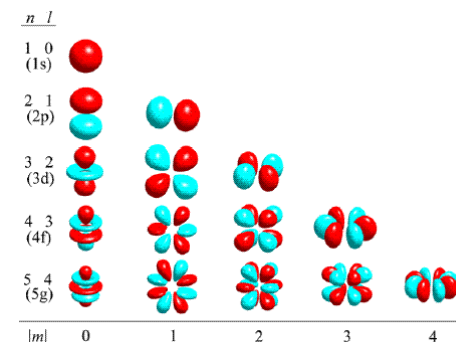
Interações Atômicas e Moleculares

9. Sólidos: Estrutura

Prof. Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/IAM.html>



Sólidos: Tipos Cristalinos

Def. Cristal (Wikipedia)

Do grego antigo: κρύσταλλος (krustallos) "gelo" ou "quartzo":

Sólido no qual os constituintes, sejam eles átomos, moléculas ou íons, estão organizados num **padrão tridimensional** bem definido, que se **repete** no **espaço**, formando uma **estrutura** com uma **geometria específica**.

Sólidos: Tipos Cristalinos

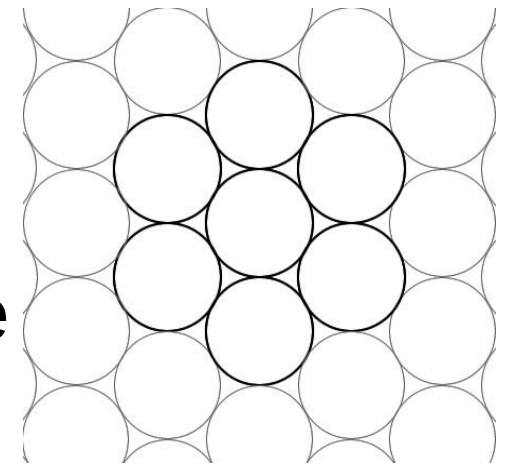
1. Sólidos Metálicos

- Consistem de um tipo de átomo (elemento) formando **estruturas regulares** e **periódicas** => **cristais**.
- Os átomos de metais têm facilidade de **doad elétrons**. São os **átomos menos** os **elétrons** de **valência** (**cátions**) que formam as **estruturas**.
- Os **elétrons** de **valência** se **movimentam livremente** pelo material. Por isto, metais são bons **condutores** de **eletricidade** (mais sobre isto na aula sobre as propriedades eletricas).
- A maioria dos metais cristaliza em uma de três formas:

Sólidos: Tipos Cristalinos

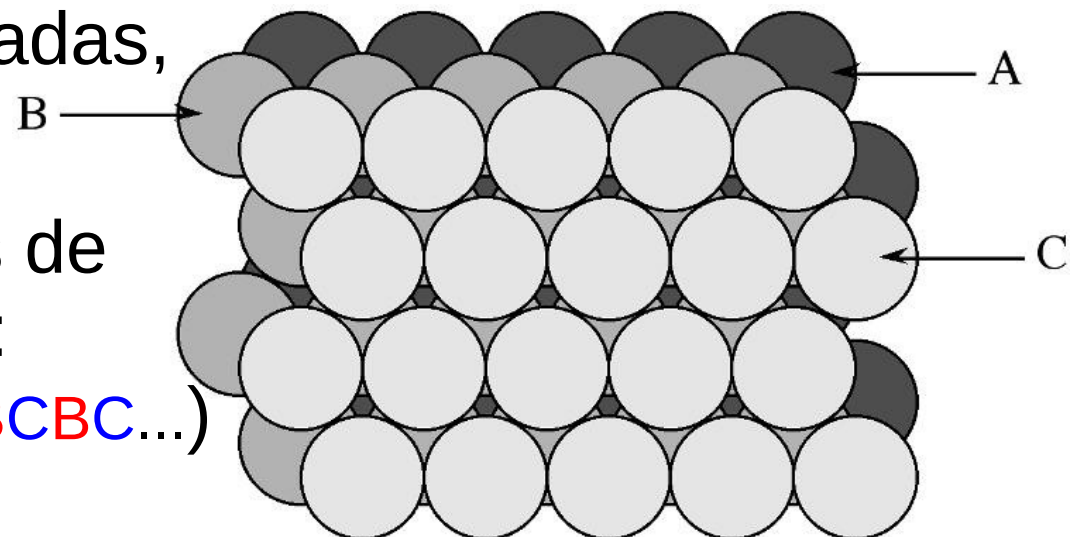
Sólidos Metálicos: Estruturas com Densidade Máxima

Consistem de **camadas** de átomos em **estruturas hexagonais**, que é a estrutura 2D de densidade máxima.



Os átomos de cada camada encontram-se nas depressões das camadas vizinhas.

Assim existem três posições relativas possíveis de camadas, as A, B e C da figura.



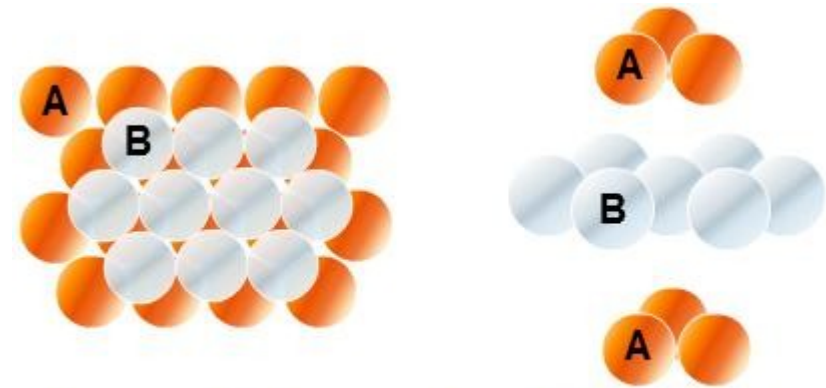
Tem 2 maneiras periódicas de ordenar camadas A, B e C:

- **ABABAB...** (ou **ACAC...** ou **BCBC...**)
- **ABCABC...** (ou **ACBACB...**)

Sólidos: Tipos Cristalinos

Sólidos Metálicos: Estruturas com Densidade Máxima

- **ABABAB...** é chamado **hcp**, de *hexagonally close packed*, “empacotado mais densamente hexagonalmente”



Hexagonal close packing (ABABAB...)



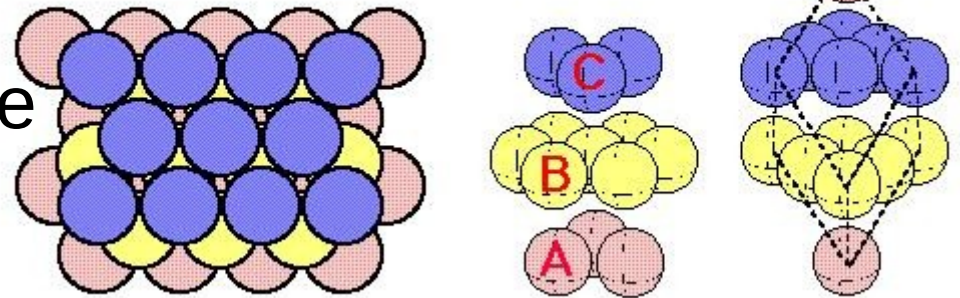
Cádmio, um material com estrutura hcp

Sólidos: Tipos Cristalinos

Sólidos Metálicos: Estruturas com Densidade Máxima

- **ABCABC...** é chamado **ccp**, *cubic close packed*, ou **fcc**, *face-centered cubic*, cúbico de faces centradas, ou cúbico F.

Cubic close packing (ABCABC...)

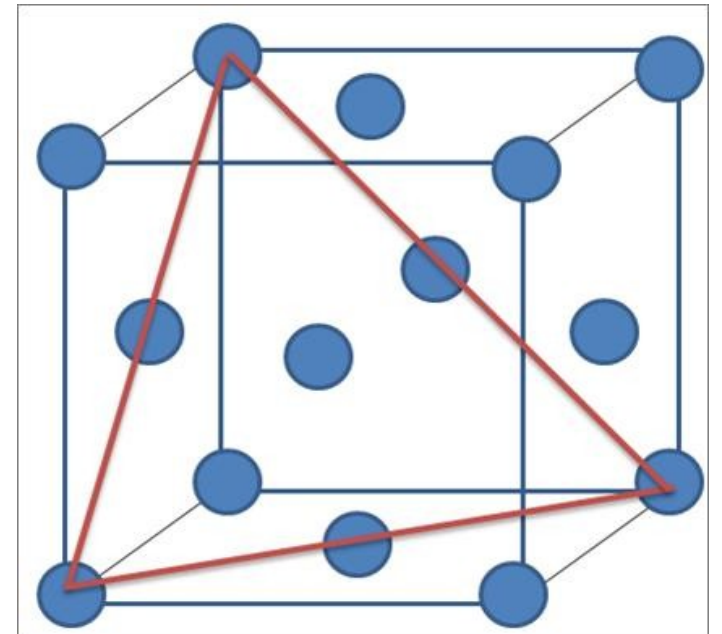


Como assim, cúbico?

E estrutura não era hexagonal?

Olhando pra estrutura de uma **outra direção**, vemos que ela é **cúbica**, com átomos nos **cantos** e nos **centros das faces**, justamente fcc.

O plano vermelho é um dos planos com estrutura hexagonal.



Sólidos: Tipos Cristalinos

Sólidos Metálicos: Estruturas com Densidade Máxima

- **ABCABC...** é chamado **ccp**, *cubic close packed*, ou **fcc**, *face-centered cubic*, cúbico de faces centradas.



Alumínio, com estrutura ccp/fcc

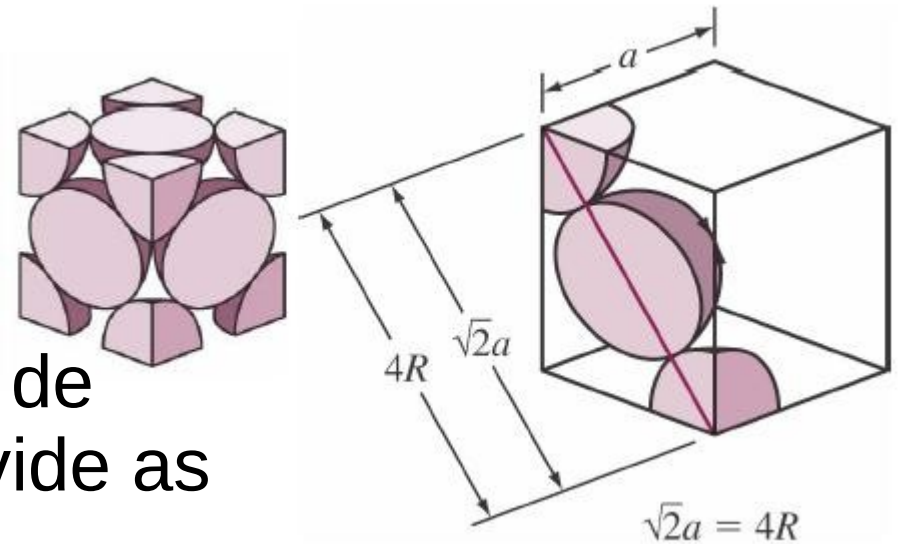
Sólidos: Tipos Cristalinos

Fator de Empacotamento

Uma grandeza de interesse para estruturas cristalinas é o **fator de empacotamento**, a **fração** de **espaço** preenchida por **átomos**, supondo, que eles são esféricos e estão se tocando:

$$\frac{\text{volume das esferas}}{\text{volume total}}$$

Para a estrutura fcc, ele é fácil de calcular (exercício para casa, vide as dicas nesta figura), e é de 0.74.



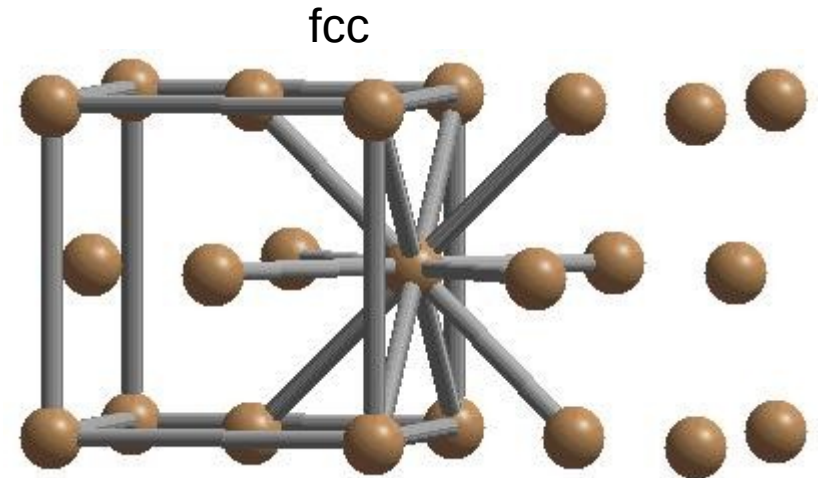
Obviamente, para a estrutura hcp, ele é 0.74 também, a maneira **mais densa** de encher o espaço com **esferas**.

Sólidos: Tipos Cristalinos

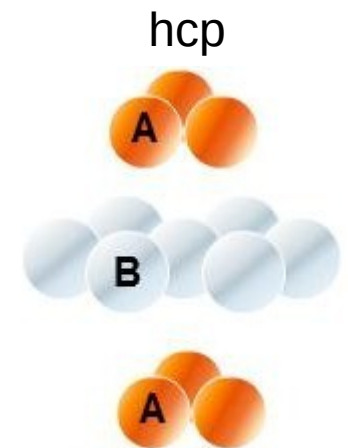
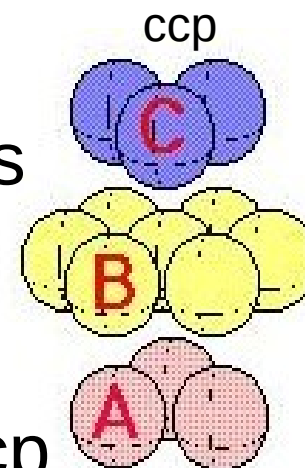
Número de Coordenação

Outra grandeza interessante é o **número de coordenação**, o **número de vizinhos mais próximos** de cada átomo.

Para fcc, ele é 12, como dá para ver na figura ao lado.



Talvez seja mais fácil de visualizar voltando pra orientação das camadas hexagonais (figura ccp, átomo de referência: o no meio da camada B)



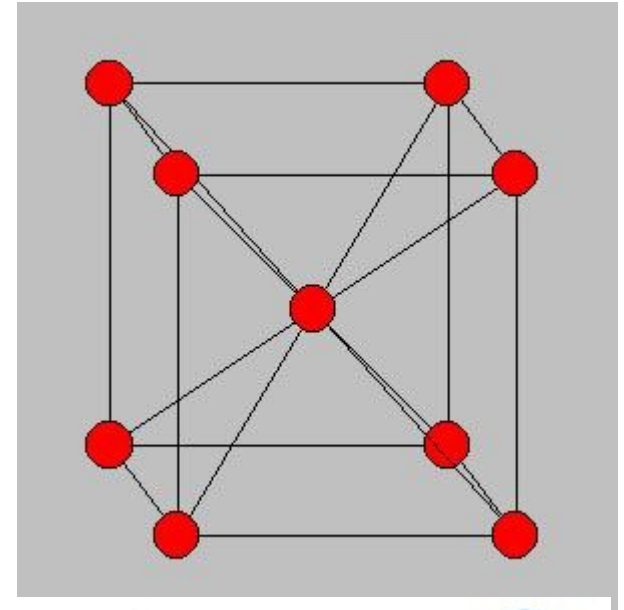
Para hcp, ele também é 12 (figura hcp, átomo de referência também o no meio da camada B).

Sólidos: Tipos Cristalinos

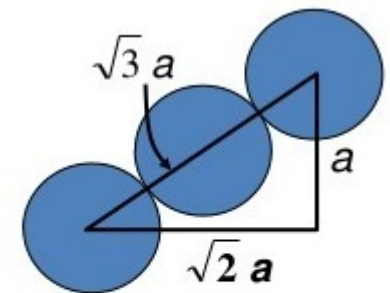
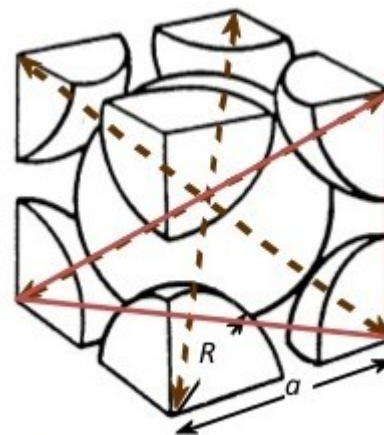
Sólidos Metálicos: Cúbico I, ou bcc

A terceira estrutura metálica frequente é chamada cúbico I, ou **bcc**, de *body-centered cubic*, cúbico de corpo centrado:

- fator de empacotamento (exercício para casa): 0.68
- número de coordenação: 8



ferro, bcc



Close-packed directions:

$$\text{length} = 4R = \sqrt{3} a$$

Sólidos: Tipos Cristalinos

2. Sólidos Iônicos, ou Sais

Sais são **cristais** de íons positivos, **cátions** (átomos metálicos sem seus elétrons de valência), e íons negativos, **ânions** (átomos de não-metais com elétrons adicionais), todos ligados por **ligações iônicas**, ou pela atração eletrostática.

Em geral, sais formam estruturas **menos densas** que **metais**.

Para sais, a **coordenação** é definida como (n_+, n_-) , onde n_+ é, para cada **cátion**, o **número** de **vizinhos mais próximos** de **carga oposta**, e n_- , a mesma coisa pros **ânions**.

Sólidos: Tipos Cristalinos

Sólidos Iônicos, ou Sais

A estrutura de um sal depende da **razão** entre os **raios** dos dois **íons**,

$$\gamma = r_{\text{menor}} / r_{\text{maior}}$$

Normalmente os ânions são maiores, já que eles são átomos com elétrons extra, e os cátions são átomos sem seus elétrons de valência.

Na prática, não é fácil determinar os raios dos íons.

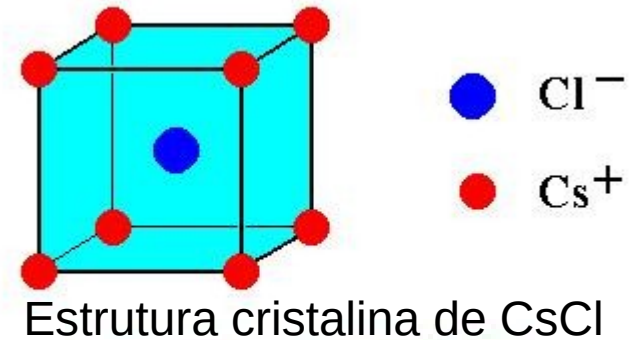
Encontra-se, que a maioria dos sais também cristalizam em uma de **três estruturas**.

Sólidos: Tipos Cristalinos

Sólidos Iônicos, ou Sais

Se $\gamma > \sqrt{3} - 1 = 0.732$, os ânions e cátions têm **tamanhos similares**, o sal cristaliza numa estrutura de **césio-clorídio** (\Rightarrow figura), estrutura com coordenação (8, 8).

Exercício para casa: Mostre que, para $\gamma < \sqrt{3} - 1$, esta estrutura é instável, por que os íons maiores (digamos, os nos centros) se tocariam, enquanto os opostos (nos cantos) não teriam mais contato com todos os átomos nos centros.



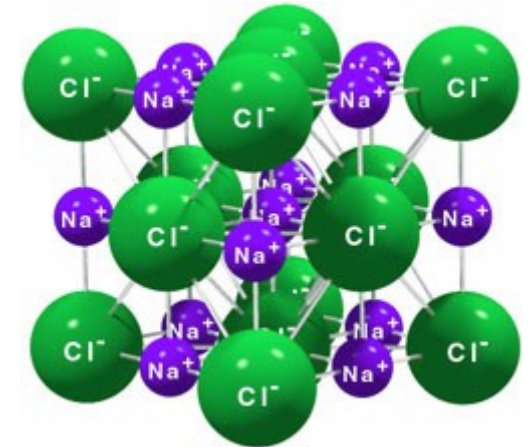
césio-clorídio

Sólidos: Tipos Cristalinos

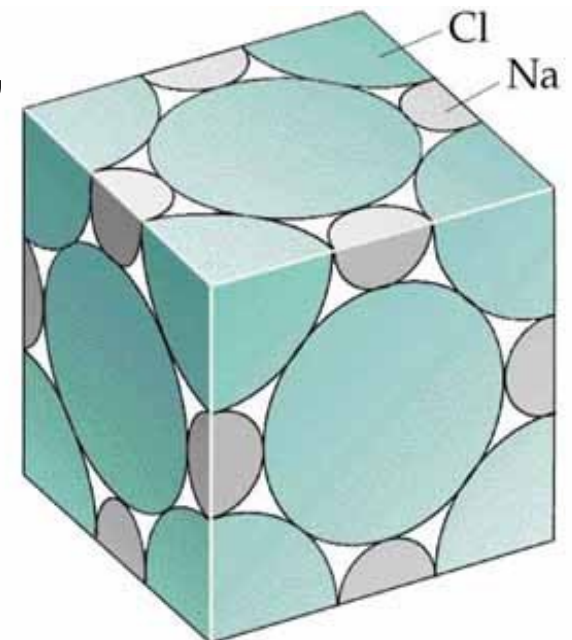
Sólidos Iônicos, ou Sais

Se $\sqrt{2} - 1 = 0.414 < \gamma < \sqrt{3} - 1 = 0.732$, surge uma estrutura de **sódio-clorídico**, ou **sal de cozinha** (\Rightarrow figura), com coordenação (6, 6).

Exercício para casa: Mostre que, para $\gamma < \sqrt{2} - 1$, esta estrutura é instável, por que os íons maiores (os nos cantos, e nos centros das faces) se tocariam, enquanto os opostos (nos meios dos lados e nos centros) não teriam mais contato com todos os átomos maiores.



Estrutura cristalina de NaCl



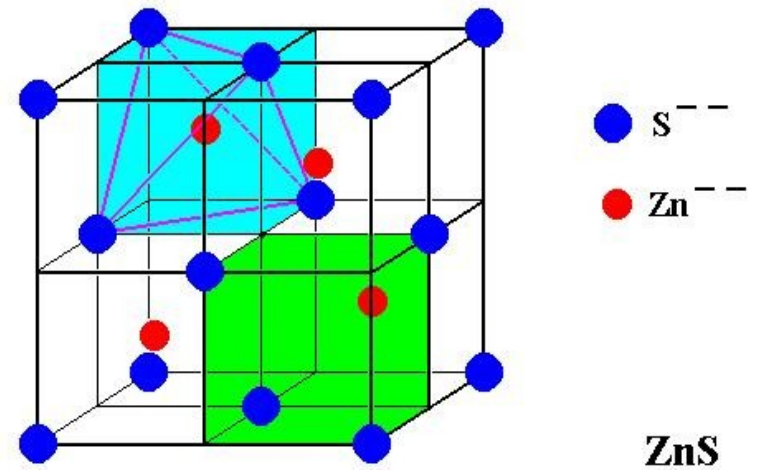
sal de cozinha

Sólidos: Tipos Cristalinos

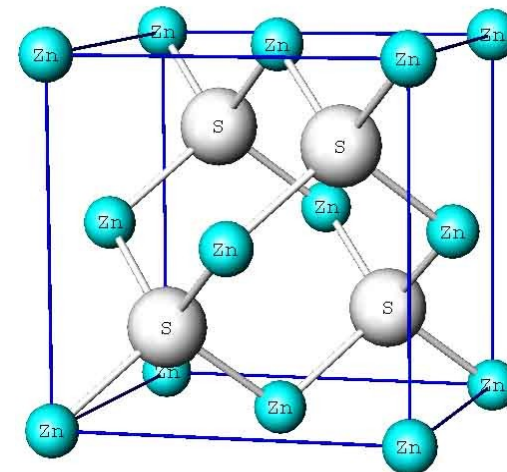
Sólidos Iônicos, ou Sais

Se $\gamma < \sqrt{2} - 1 = 0.414$,
temos uma estrutura de **blenda**,
ou **esfalerita** (\Rightarrow figura),
com coordenação (4, 4).

blenda/
esfalerita



Estrutura cristalina de Blenda

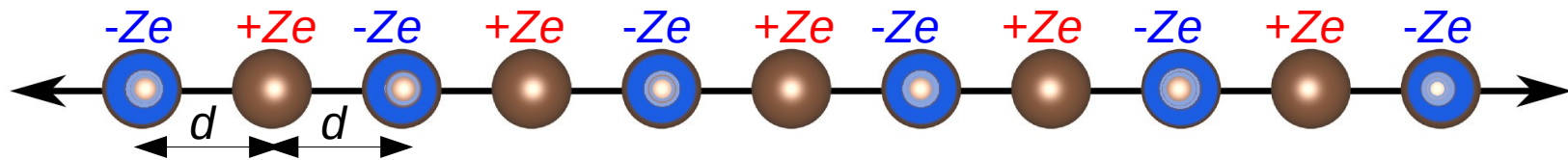


Sólidos: Tipos Cristalinos

Sais: Energia Reticular (ou energia de rede)

É a **energia** necessária para **dissolver** um **mol** do **sal**, isto é, a **soma** das **energias potenciais** dos íons no cristal por mol.

Modelo: cristal unidimensional de íons:



Energia potencial de um íon:

$$E_p = 2/4\pi\epsilon_0 \cdot (-Z^2e^2/d + Z^2e^2/2d - Z^2e^2/3d + \dots)$$
$$= -Z^2e^2/4\pi\epsilon_0 d \cdot 2 \cdot (1/1 - 1/2 + 1/3 - \dots) = -Z^2e^2/4\pi\epsilon_0 d \cdot 2 \ln 2$$

negativa => atração

por mol: multiplicar pelo número de Avogadro N_A
(e por dois?)

Sólidos: Tipos Cristalinos

Sais: Energia Reticular (ou energia de rede)

Em geral, para um sal temos

$$E_p = -A \cdot |Z_1 \cdot Z_2| N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 d, \text{ onde}$$

$Z_{1,2}$ = **cargas** dos dois **íons** em unidades da carga elementar e (não são os números atômicos!),

d = **constante de rede** (a aresta de uma **célula unitária**),

A = **constante de Madelung**, depende da estrutura cristalina:

- CsCl: $A = 1.763$
- NaCl: $A = 1.748$
- Blenda: $A = 1.638$

Sólidos: Tipos Cristalinos

Sais: Energia Reticular (ou energia de rede)

TABELA 8.2 Energias de rede para alguns compostos iônicos

Composto	Energia de rede (kJ/mol)	Composto	Energia de rede (kJ/mol)
LiF	1.030	MgCl ₂	2.326
LiCl	834	SrCl ₂	2.127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3.795
NaCl	788	CaO	3.414
NaBr	732	SrO	3.217
NaI	682		
KF	808	ScN	7.547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

Sólidos: Tipos Cristalinos

3. Sólidos Covalentes

Enquanto em **metais** e **sais**, as **interações** entre os átomos (íon-íon) dependem apenas das **distâncias interatômicas**, em **sólidos covalentes** as **ligações** são de natureza **covalente** (=> teoria das moléculas) e, então, **direcionados**, o que determina a **estrutura**.

Sólidos: Tipos Cristalinos

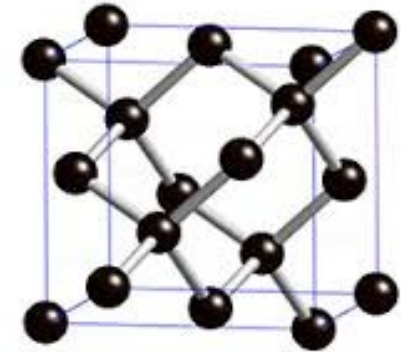
Sólidos Covalentes

Exemplos:

- **diamante**: átomos de C **hibridizados sp^3**
(=> primeira parte da disciplina)
=> estrutura **tetraédrica**



diamante

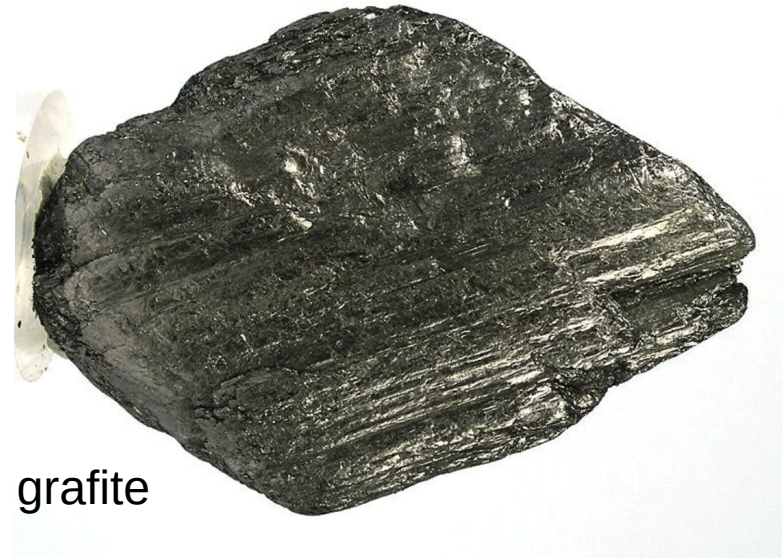
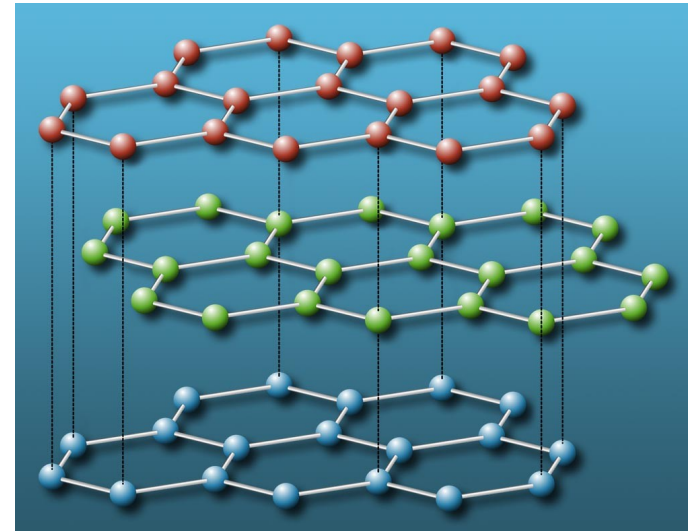


Sólidos: Tipos Cristalinos

Sólidos Covalentes

Exemplos:

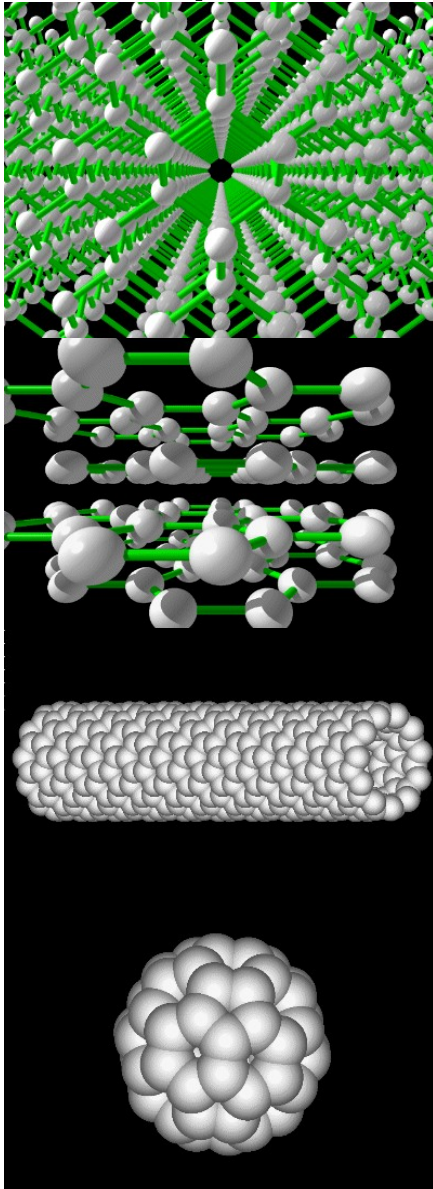
- **grafite**: C hibridizados sp^2
=> **camadas** com **estruturas hexagonais**,
que podem facilmente deslizar uma sobre a outra
=> bom lubrificante



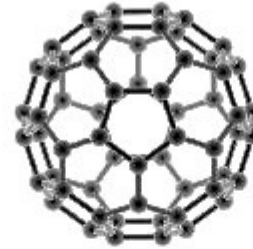
grafite

Sólidos Covalentes

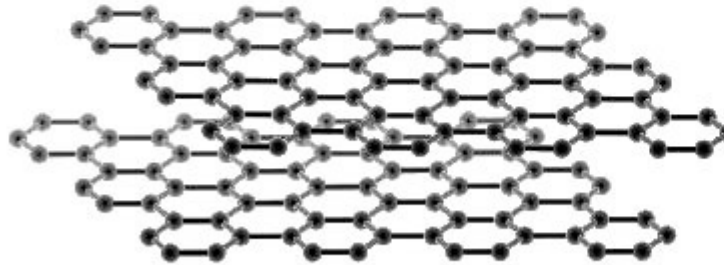
Exemplos: Carbono Outras formas



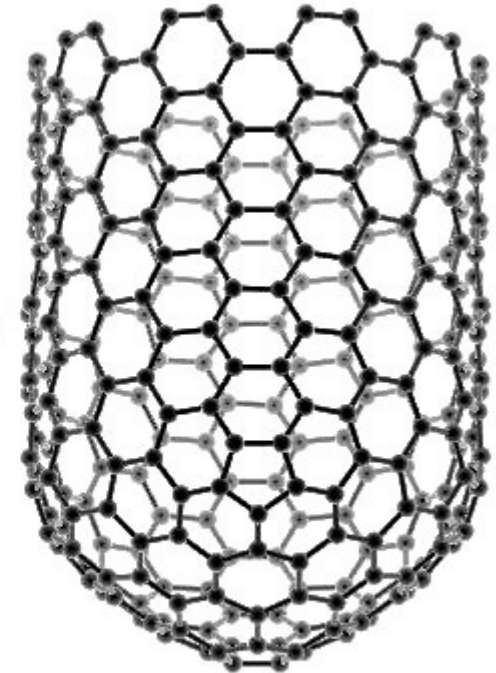
diamond



C_{60}
"buckminsterfullerene"
Fulerenos



graphite



(10,10) tube
Nanotubos

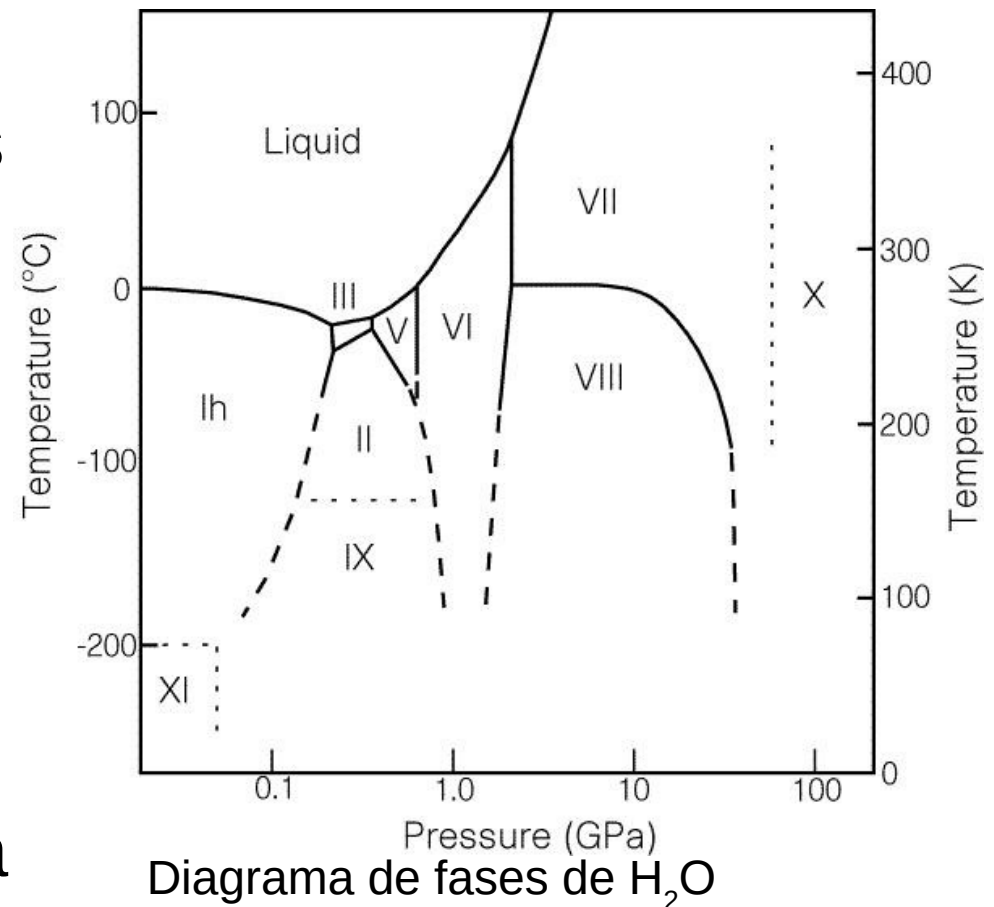
Sólidos: Tipos Cristalinos

4. Sólidos Moleculares

Consistem de **moléculas** ligadas por **forças Van der Waals** e/ou **pontes de hidrogênio**.

As **estruturas** dependem das **formas** das **moléculas**, são difíceis de prever e podem variar com a temperatura e a pressão.

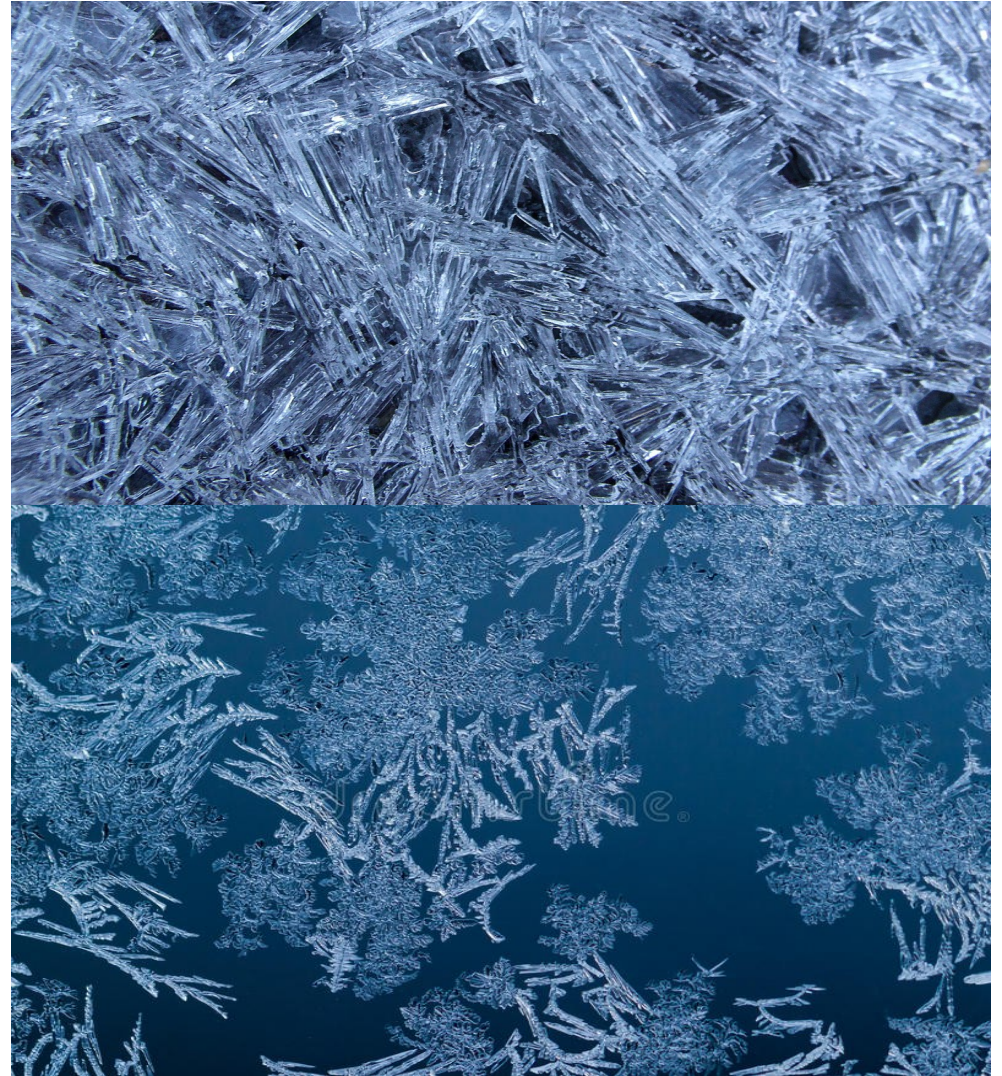
Exemplo: gelo:
Existem 17 fases cristalinas conhecidas, e gelo também pode aparecer com estrutura amorfa.



Sólidos: Tipos Cristalinos

4. Sólidos Moleculares

Duas das fases cristalinas de gelo



Sólidos: Tipos Cristalinos

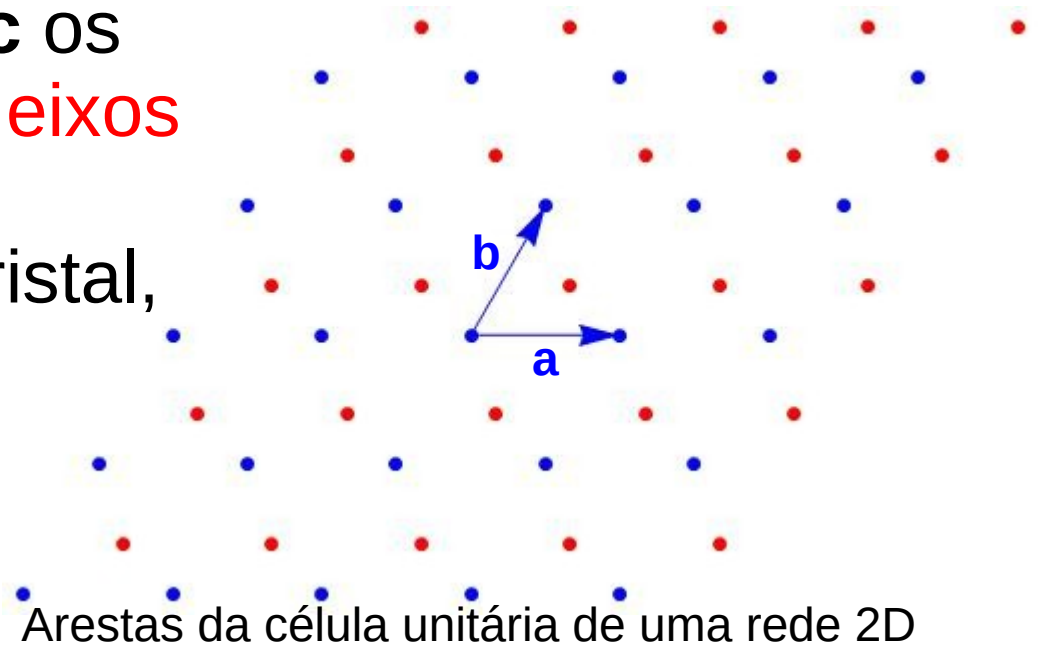
Formas Intermediarias

Existem **formas transitórias** entre os tipos de sólidos cristalinos, por exemplo entre metálico e covalente, entre iônico e covalente, etc.

Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como identificar os Planos Cristalinos num Cristal?

Escolhendo como **a**, **b** e **c** os **vetores** nas direções dos **eixos cristalinos**, que definem o **padrão de repetição** do cristal, as “**arestas**” da **célula unitária**.

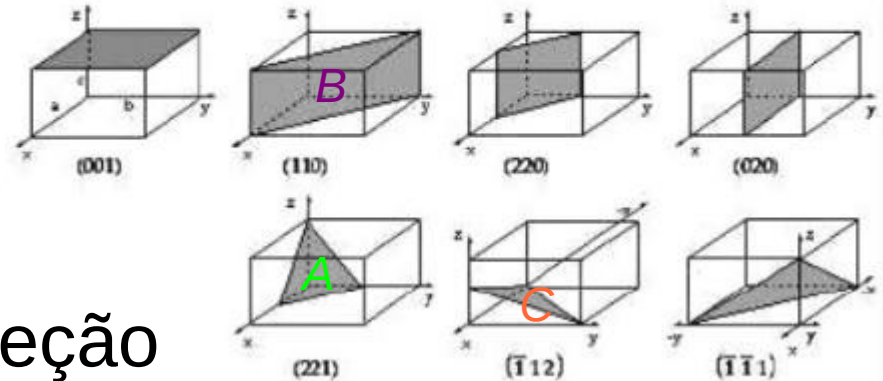


No caso de estruturas cúbicas, **a**, **b** e **c** são paralelos aos eixos x , y e z e têm o mesmo módulo.

Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como identificar os Planos Cristalinos num Cristal?

Podemos identificar um dado **plano** pelos **pontos**, onde ele faz **interseção** com os **eixos**.



Exemplo: O plano **A** faz interseção com os eixos nos pontos $\frac{1}{2} \cdot \mathbf{a}$, $\frac{1}{2} \cdot \mathbf{b}$ e $1 \cdot \mathbf{c}$, e o plano **B**, em $1 \cdot \mathbf{a}$, $1 \cdot \mathbf{b}$ e $\infty \cdot \mathbf{c}$ (não faz interseção com o eixo z).

=> Poderíamos chamar estes planos de $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ e $(1 1 \infty)$.

Para evitar frações e “ ∞ ” na notação, usamos os **inversos** destes valores, e definimos os **índices de Miller**:

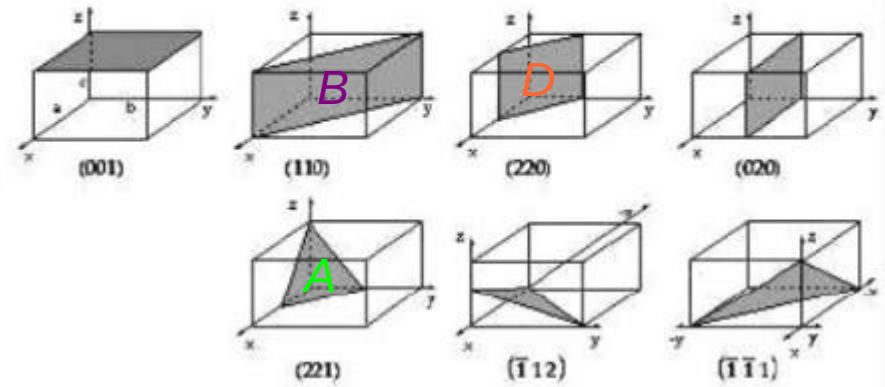
A = $(2 2 1)$ e **B** = $(1 1 0)$

Se o plano cruza um eixo do lado **negativo** (p. e. em $-\mathbf{a}$, como no caso do plano **C**), o índice recebe uma **barra**: **C** = $(\bar{1} 1 2)$

Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como identificar os Planos Cristalinos num Cristal?

O plano $(nh nk nl)$ é paralelo ao plano $(h k l)$, mas fica a um n -ésimo da distância da origem.



Exemplo: os índices de Miller do plano D , $(2 2 0)$ são duas vezes os índices do plano B .

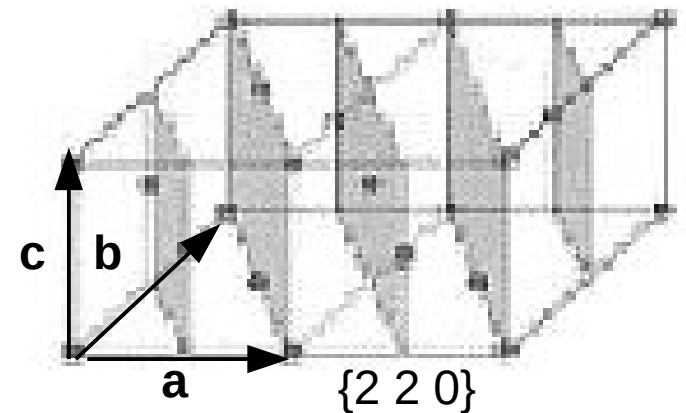
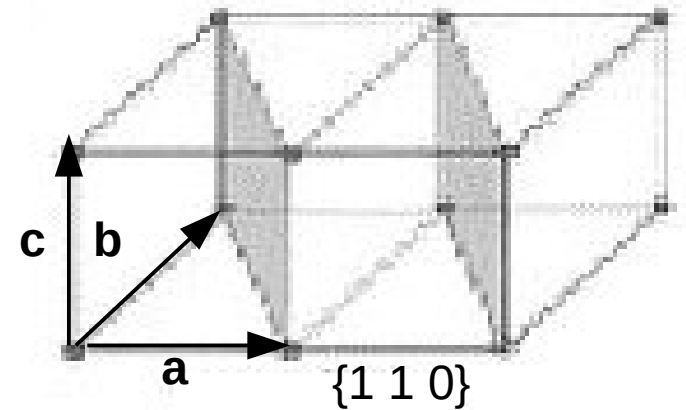
\Rightarrow O plano D é paralelo ao plano B , e fica a metade da distância entre a origem e B .

Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como identificar os Planos Cristalinos num Cristal?

A **família** de planos **paralelos** ao plano $(h\ k\ l)$ é denotada $\{h\ k\ l\}$.

São os planos que passam por $(0, 0, 0)$,
 a/h , b/k e c/l ;
 $2a/h$, $2b/k$ e $2c/l$;
 $3a/h$, $3b/k$ e $3c/l$,
etc.



Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como identificar os Planos Cristalinos num Cristal?

No caso de cristais com

eixos perpendiculares,
 $\mathbf{a} \perp \mathbf{b} \perp \mathbf{c} \perp \mathbf{a}$, a **distância**

do plano $(h\ k\ l)$ até a origem é

$$d_{hkl} = (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{-1/2}$$

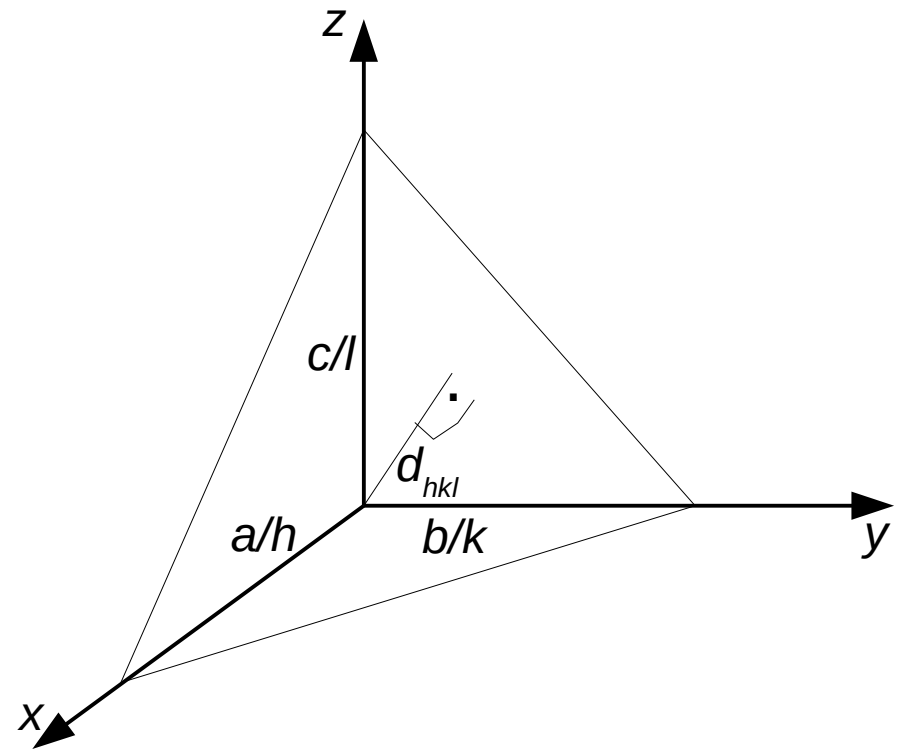
(=> quadro).

Isto também é a **separação** entre os **planos** da **família** $\{h\ k\ l\}$.

Para **estruturas cúbicas**,

$\mathbf{a} \perp \mathbf{b} \perp \mathbf{c} \perp \mathbf{a}$, $a = |\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}|$:

$d_{hkl} = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ e os **planos** $\{h\ k\ l\}$ são **perpendiculares** ao **vetor** (h, k, l) .

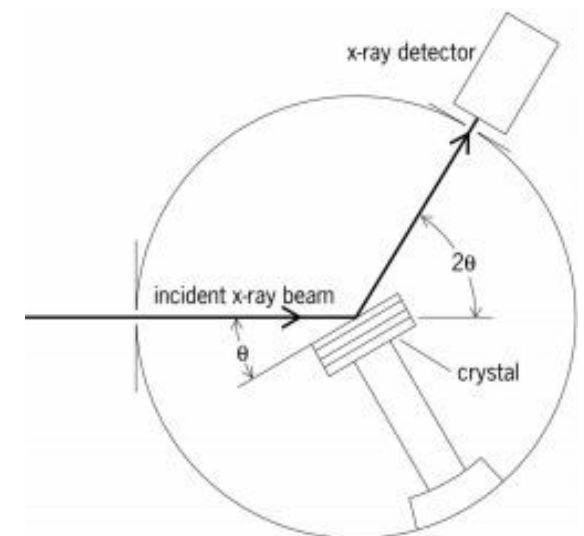
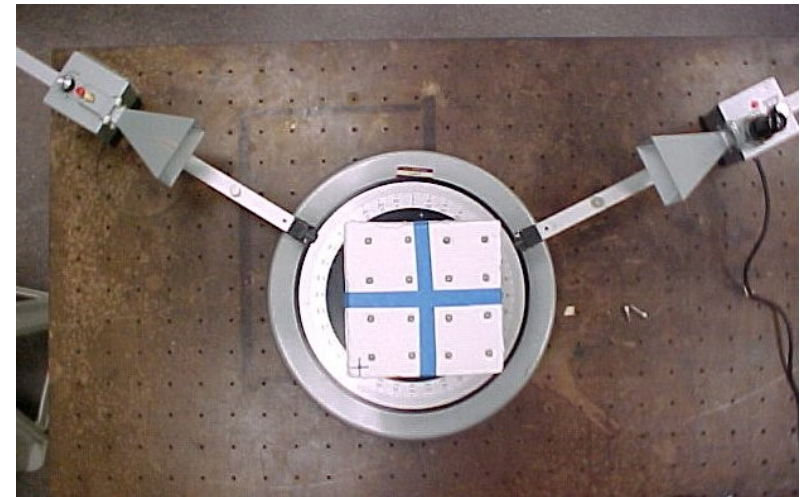


Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Fazendo um experimento de **difração**:
Irradiar o cristal com radiação com **comprimento de onda** λ comparável às **distâncias interatômicas** no cristal (raio X, $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) e **girar** o cristal até que surge uma **reflexão forte** em uma direção.

Chamamos o ângulo entre o raio incidente e o raio refletido de 2θ .



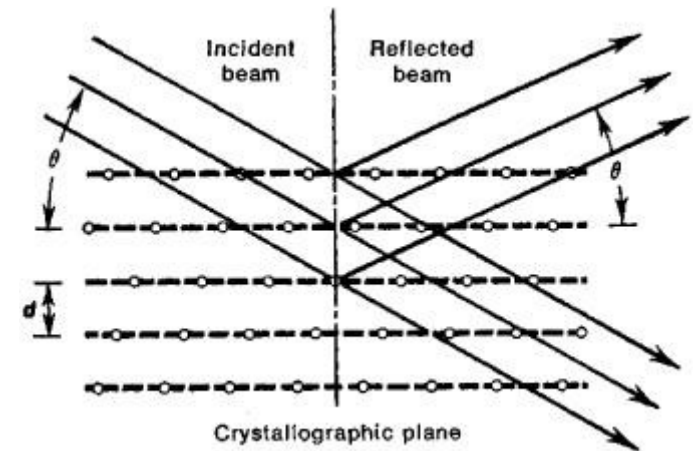
Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Chamamos o ângulo entre o raio incidente e o raio refletido de 2θ .

Neste ângulo, os **raios refletidos** pelos **planos** de uma **família** estão todos **em fase**, a **diferença de caminho óptico** entre os raios são múltiplos de λ .

=> **interferência construtiva**



Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Qual a **diferença de caminho óptico** entre **raios refletidos** por dois **planos vizinhos**, **separados** pela distância d ?

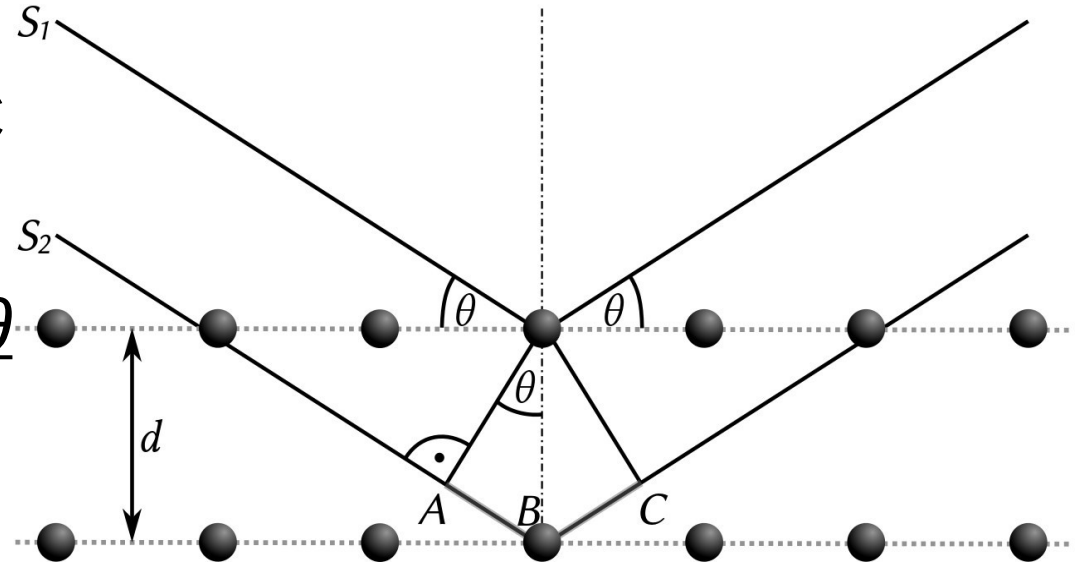
A diferença será $AB + BC$

$$AB = BC = d \cdot \sin \theta$$

=> A diferença é $2d \cdot \sin \theta$

Para ter **interferência construtiva**, isto deve ser um **múltiplo** de λ

=> **Lei de Bragg**: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, $n = 1, 2, \dots$



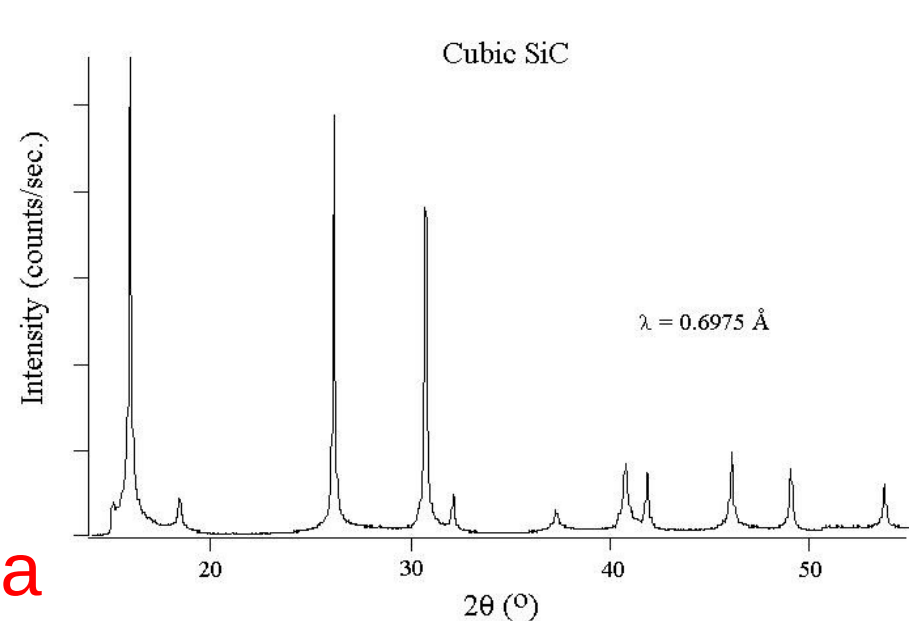
Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Girando o **crystal**, reflexões fortes surgirão para **vários ângulos**, correspondendo às **famílias** de planos cristalinos.

Este “espectro de ângulos” depende da **estrutura cristalina** e do **tamanho** da **célula unitária** (em unidades de λ).

=> Conseguimos **determinar** a **estrutura cristalina** medindo o **espectro** de **ângulos** de **reflexão forte**.



Espectro de ângulos de carbeto de silício (SiC)

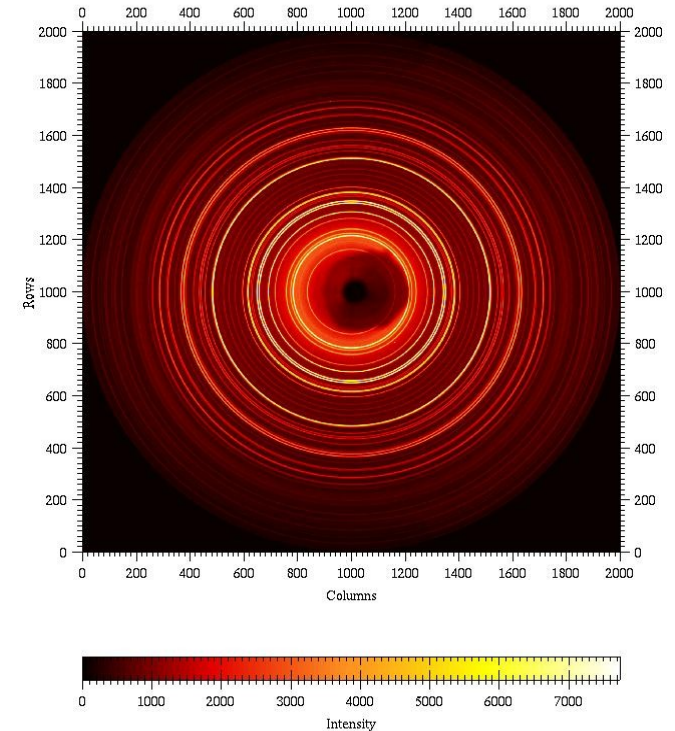
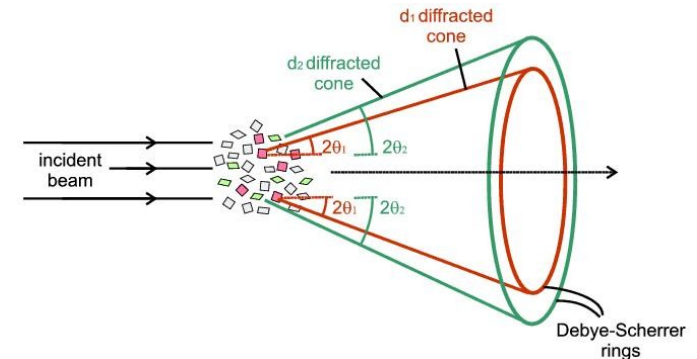
Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Em lugar de um monocristal rotacionável pode ser usado um **pó** da substância.

Já que para **cada ângulo** do espectro haverá **alguns grãos** de pó **alinhados** de maneira certa com a **raio incidente**, o pó reflete em **todos os ângulos** do **espectro** ao **mesmo tempo**.

=> **Difração de pó**



Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Exemplo da interpretação do espectro de ângulos:
Lista 2, exercício 20.

20-) A densidade da prata a 20°C é $10,50 \text{ g.cm}^{-3}$ e tem uma célula unitária cúbica. Dado os primeiros ângulos de difração de Bragg que são: $\theta=19,10^\circ$; $22,17^\circ$; $32,33^\circ$; $38,82^\circ$; $40,88^\circ$, ache o tipo de célula unitária e seu tamanho. Sendo o comprimento incidente é $\lambda=154,433 \text{ pm}$.

λ [pm]:	154,433					
θ [°]	$[2 \cdot \text{sen}(\theta)/\lambda]^2 = n^2 \cdot (h^2+k^2+l^2)/a^2$ [nm ⁻²]	/ 6 nm ⁻²	~	n	h k l	$\sqrt{(\text{col. 5} / \text{col. 2})}$ [nm], seria a
19,1	17,9578309406251	~18	2,992972	3	1 1 1	0,408727339
22,17	23,8826316418625	~24	3,980439	4	1 2 0	0,409250205
32,33	47,9682875700504	~48	7,994715	8	1 2 2	0,408383217
38,82	65,9087087108148	~66	10,98478	11	1 3 1	0,408530929
40,88	71,840353672064	~72	11,97339	12	2 1 1	0,408701651

† Todos múltiplos de 6. Será que $1/a^2$ é $\sim 6 \text{ nm}^{-2}$?

† Neste caso teríamos aqui $n^2 \cdot (h^2+k^2+l^2)$

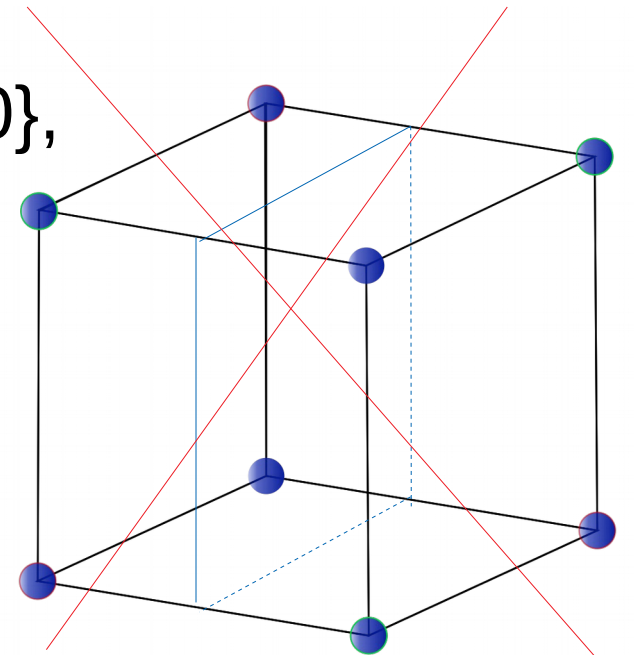
Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Resumo: Famílias de planos achadas: $\{1\ 1\ 1\}$, $\{2\ 0\ 0\}$, $\{2\ 2\ 0\}$, $\{3\ 1\ 1\}$.

Já que não há reflexão da família $\{1\ 0\ 0\}$, deve ter planos “a meio caminho” entre os planos desta família, isto é, da família $\{2\ 0\ 0\}$, para refletir ondas que fazem interferência destrutiva com as ondas refletidas pelos planos da família $\{1\ 0\ 0\}$.

De fato, há uma reflexão para a família $\{2\ 0\ 0\}$.
=> a estrutura não pode ser cúbico simples.
(De qualquer jeito, cúbico simples é raro)

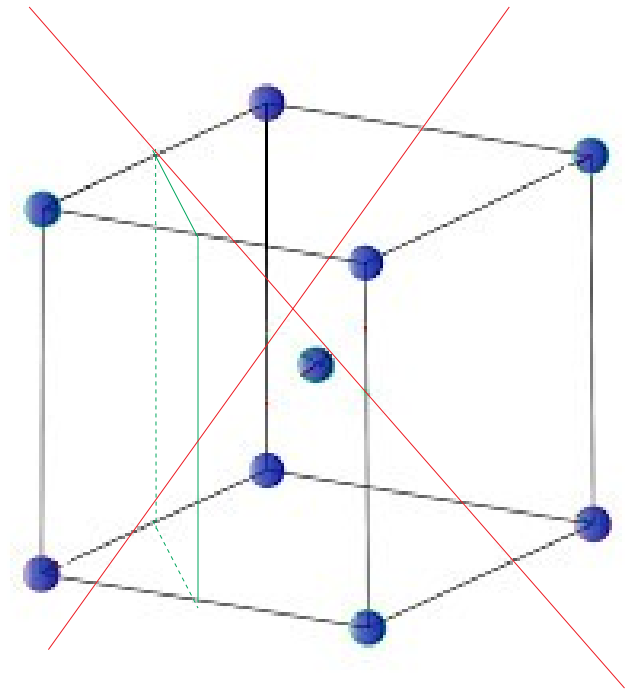


Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Resumo: Famílias de planos achadas: $\{1\ 1\ 1\}$, $\{2\ 0\ 0\}$, $\{2\ 2\ 0\}$, $\{3\ 1\ 1\}$.

Usando o mesmo raciocínio, deve haver planos a meio caminho entre os planos da família $\{1\ 1\ 0\}$, os da família $\{2\ 2\ 0\}$, o que descarta a estrutura cúbica de corpo centrado.

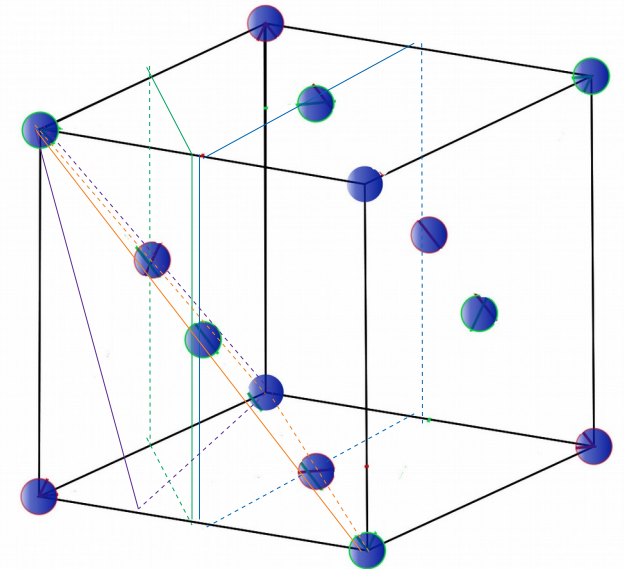


Sólidos: Estruturas Cristalinas

Como Determinar a Estrutura de um Cristal?

Resumo: Famílias de planos achadas: $\{1\ 1\ 1\}$, $\{2\ 0\ 0\}$, $\{2\ 2\ 0\}$, $\{3\ 1\ 1\}$.

Só resta cúbico de faces centradas (fcc, ou cúbico F, ou cúbico com densidade máxima). De fato, todos os planos correspondendo aos ângulos observados existem na estrutura fcc, e sem planos “a meio caminho”.



Sólidos: Estruturas Cristalinas

Algumas Propriedades de Sólidos Cristalinas.

Solid	Bonding	Equilibrium separation (nm)	Crystal symmetry	Madelung constant	Cohesive energy (eV/atom)	Melting point (K)
NaCl	ionic	0.282	fcc	1.7476	3.19	1074
LiBr	ionic	0.275	fcc	1.7476	3.10	823
KCl	ionic	0.315	fcc	1.7476	3.24	1043
RbF	ionic	0.282	fcc	1.7476	3.55	1068
CsCl	ionic	0.348	sc	1.7627	3.27	918
ZnO	ionic	0.222	hcp	1.4985	7.22	2248
Li	metallic	0.302	bcc	—	1.63	454
Fe	metallic	0.248	bcc	—	4.28	1811
Au	metallic	0.288	fcc	—	3.81	1338
Zn	metallic	0.266	hcp	—	1.35	693
C	covalent	0.154	fcc	—	7.37	†
Si	covalent	0.235	fcc	—	4.63	1687
Ge	covalent	0.245	fcc	—	3.85	1211
H ₂ O	dipole-dipole	0.367	hcp	—	0.52*	273
C ₆₀	dipole-dipole	1.00	fcc	—	1.5*	?
Ne	dipole-dipole	0.313	fcc	—	0.020	24

* eV/molecule.

† Diamond transforms to graphite at high temperature. The latter then sublimates at about 3800 K.

Sólidos: Tipos Não-Cristalinos

5. Vidros

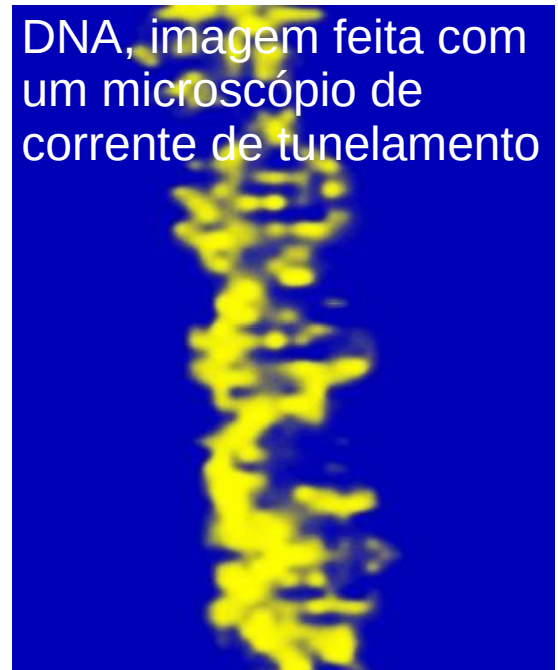
São sólidos **amorfos**, sem estrutura regular/cristalina, como a estrutura de um líquido “congelado”.



6. Polímeros Orgânicos

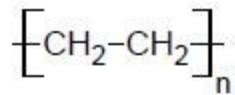
São **macromoléculas** formadas a partir de 1000 a 150'000 **unidades** estruturais **menores**, os **monômeros**, em geral do tipo cadeias de carbono, anéis aromáticos, etc., por exemplo DNA. Eles são **maus condutores (isolantes)**.

DNA, imagem feita com um microscópio de corrente de tunelamento

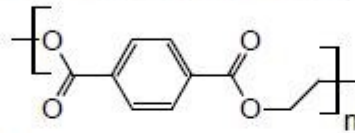


Sólidos: Tipos Não-Cristalinos

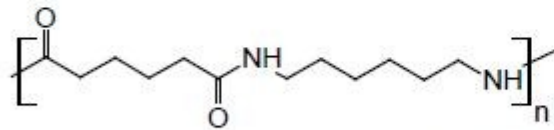
Polímeros Orgânicos



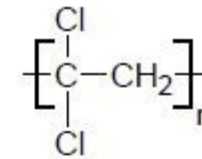
Poli(etileno) (PE)



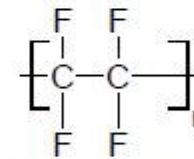
Poli(tereftalato de etileno) (PET)



Nylon 66



Poli(cloreto de vinila) (PVC)



Poli(tetrafluoretileno) (PTFE)





Universidade Federal do ABC

Interações Atômicas e Moleculares

FIM PRA HOJE

