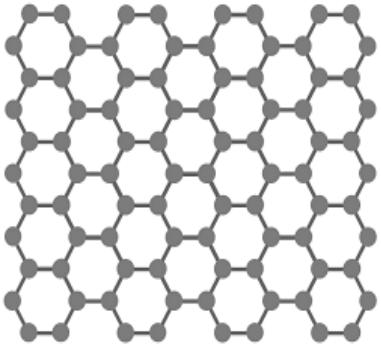
F-888A – Prova I – 10/09/2018

ATENÇÃO: TODAS AS RESPOSTAS DEVEM SER JUSTIFICADAS.

1) O grafeno é um cristal bidimensional, com estrutura cristalina denominada "favos de mel" representada na figura abaixo, onde cada círculo representa um átomo de carbono (Z=6).
a) Identifique o sistema cristalino bidimensional (oblíquo, quadrado, retangular, retangular centrado ou hexagonal). (0.5)
b) Represente uma cela unitária primitiva para esta estrutura, identificando os eixos cristalinos $\boldsymbol{a}$ e $\boldsymbol{b}$ e o ângulo α entre eles (note que a escolha da origem é arbitrária). Encontre a relação entre o parâmetro de rede $|\boldsymbol{a}|$ e a distância entre primeiros vizinhos d. Quantos átomos de carbono existem por cela unitária primitiva ? (1.0)
c) Discuta a estrutura do grafeno em termos da ligação química que ocorre entre os átomos de carbono. Mencione todos os processos de hibridização (intra-atômicos e inter-atômicos) que podem ocorrer. Desenhe os formatos dos orbitais para os quatro elétrons que ocupam a camada atômica $n=2$. (1.0)
d) Considere que cada átomo ocupe uma área equivalente a um círculo com diâmetro d. Qual a fração do espaço é ocupada pelos átomos de carbono ? Como essa fração se compara com a estrutura mais compacta possível em duas dimensões ? Discuta este resultado em termos da natureza da ligação química neste material. (1.0)
e) O nitreto de boro hexagonal h-BN também tem uma estrutura de favos de mel, mas com átomos de B e N distribuídos de tal forma que cada átomo de B tem 3 átomos de N como primeiros vizinhos, e vice-versa. Desenhe esta estrutura, localizando os átomos de B (Z=5) e N (Z=7). Discuta o caráter da ligação química neste caso, racionalizando o por quê da estrutura do h-BN ser similar à do grafeno. (0.5)



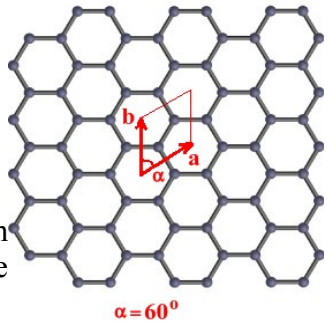
2) Cobre e ouro formam uma liga com estrutura cúbica de face centrada (FCC). Para uma concentração de 50% de cada átomo pode haver a formação de uma estrutura ordenada, onde uma base do cubo é ocupada por apenas um tipo de átomo.
a) Mostre que a entropia substitucional para a estrutura desordenada é dada por $S = k\,N \ln 2$, onde k é a constante de Boltzmann e N é o número total de átomos. Qual é o valor de S para a estrutura ordenada ? Considerando que $G = U - TS$, argumente qual estrutura (ordenada ou desordenada) será favorecida pelo aumento da temperatura. (PS: $S = k \ln \Omega$ e $N! \sim \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N$ (fórmula de Stirling). (1.0)
b) Em um experimento de difração, uma liga desordenada tem as mesmas regras para o fator de estrutura que uma rede FCC formada por um único tipo de átomo, considerando-se um fator de espalhamento atômico médio entre os dois átomos. Encontre então a(s) condição(ões) que deve(m) satisfazer os índices h, k e l para que uma dada reflexão possa ser observada para a liga desordenada de Cu/Au, ou seja, tenha fator de estrutura não-nulo (PS: $S_{hkl} = \sum_\alpha f_\alpha e^{-2\pi i (h x_\alpha + k y_\alpha + l z_\alpha)}$, onde x, y e z são

as coordenadas fracionárias de cada átomo na cela unitária). (1.0)
c) Encontre agora as condições de reflexão para a liga ordenada com 50 % de concentração de Cu, definida no ítem a. Com base neste resultado, enumere ao menos 3 reflexões de Bragg que são proibidas para a liga desordenada, porém permitidas para a liga ordenada. Desta forma, fica óbvio como identificar uma liga ordenada ! (1.0)

3) Considere uma cadeia linear monoatômica com átomos de massa M separados por uma distância de equilíbrio a, conectados por interações entre primeiros vizinhos através um potencial efetivo de oscilador harmônico com constante de mola f.
a) Encontre a equação de movimento para o deslocamento longitudinal u_n do átomo número "n" na cadeia. (0.5)
b) Proponha soluções do tipo onda plana, i.e., $u_n = u(q)e^{i(qan-\omega t)}$, e encontre a relação de dispersão $\omega(q)$. Coloque o resultado em uma forma que fique claro que $\omega(q)$ é real. (1.0)
c) Grafique a solução de (b), tomando por convenção o sinal positivo para $\omega(q)$ e cobrindo apenas a primeira zona de Brillouin. Este sistema apresenta modos ópticos ? (1.0)
d) Encontre a velocidade do som para este sistema, em função de M, a e f. (0.5)

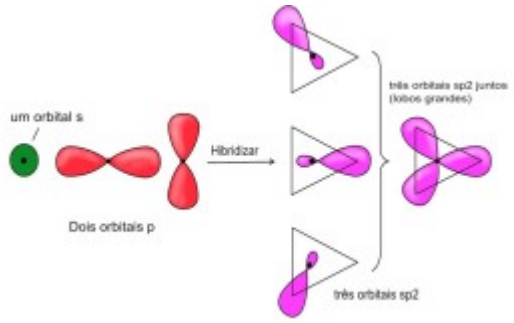
F888 – Prova 1 – Gabarito

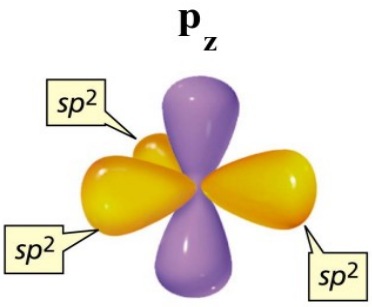
1) a) O sistema cristalino é hexagonal, com $a=b$ e $\alpha=60°$.



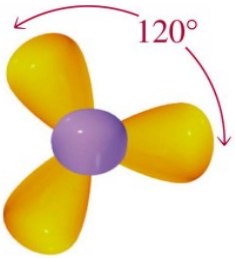
b) Da figura, podemos ver que $a = 2\,d \sin 30^o = \sqrt{3}\,d$.
Também podemos ver da figura que há dois átomos de carbono por cela unitária primitiva.

c) A estrutura do grafeno é determinada por ligações químicas covalentes entre átomos de carbono. Dentro de cada átomo o orbital *2s* se hibridiza com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, formando orbitais hibridizados sp^2.(vide Figura abaixo e Complemento E VII do Cohen-Tannoudji). Estes orbitais por sua vez se hibridizam com orbitais sp^2 de átomos vizinhos através de ligações σ (isto é, com os orbitais orientados na direção da ligação química), formando uma rede de átomos de carbono ligados a outros três átomos de carbono com ângulos de 120°, conforme determinado pela geometria dos orbitais sp^2 (vide figura abaixo). Além disso, os orbitais p_z também se ligam com orbitais p_z de átomos vizinhos através de uma ligação π, ou seja, quando os orbitais não apontam na direção da ligação química. O formato dos três orbitais sp^2 e do orbital p_z estão mostrados nas figuras abaixo.

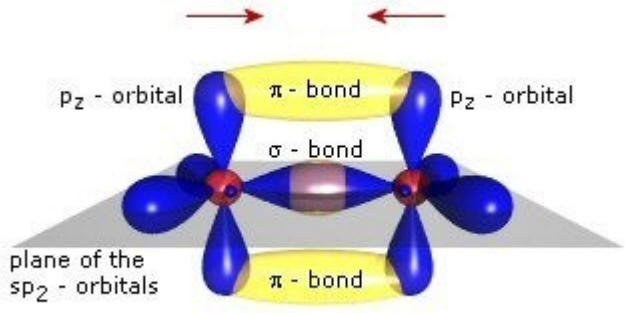




vista lateral



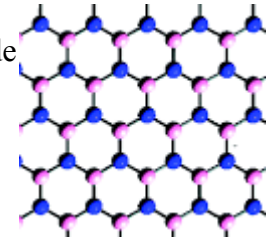
vista de cima



d) Cada átomo de C ocupa uma área de $\pi r^2 = \pi d^2/4$. Ou seja, dois átomos de carbono ocupam uma área de $\pi d^2/2$ por cela unitária primitiva. A cela unitária primitiva por sua vez tem uma área de $\sqrt{3}\,d \times \sqrt{3}\,d \times \sin 60^o = \frac{3\sqrt{3}}{2} d^2$. Assim, a fração da área ocupada pelos átomos de C na estrutura "favos de mel" é de $\frac{\pi}{3\sqrt{3}} \approx 0.6$. Já para uma estrutura hexagonal compacta, há um átomo de C por

cela unitária. A área da cela unitária é $d \times d \times \sin 60^o = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2$. Portanto a fração da área ocupada é $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.9$. Ou seja, a estrutura "favos de mel" ocupa uma área correspondente a 2/3 da área ocupada por uma estrutura hexagonal compacta. Existe uma forma simples de visualizar este resultado, já que a estrutura compacta poderia ser produzida imaginariamente inserindo-se átomos adicionais nos centros dos hexágonos vazios. Assim, podemos concluir que a estrutura "favos de mel" não é particularmente compacta. Enquanto há uma tendência de se produzir estruturas compactas na presença de ligações químicas do tipo iônica e metálica, isso não é necessariamente verdade para sólidos covalentes, que tendem a cristalizar em estruturas que satisfaçam os ângulos de ligação compatíveis com os orbitais atômicos envolvidos. Essa "limitação" geométrica pode levar a estruturas pouco compactas, como é o caso do grafeno.

e) O nitreto de boro hexagonal h-BN tem a estrutura ao lado, onde os átomos de B e N estão representados por cores diferentes. Essa estrutura pode ser entendida de forma similar ao grafeno, desde que exista a transferência de um elétron do nitrogênio (Z=7) para o boro (Z=5). Assim, ambos os íons ficariam com 6 elétrons cada, uma situação similar à do carbono neutro. Desta forma, também haverá uma ligação de caráter covalente via hibridização sp^2, exatamente como ocorre no grafeno. Note, entretanto, que o caráter da ligação também é parcialmente iônico, pois ocorre uma transferência de carga do N para o B.



2)

a) O número de possíveis permutações entre átomos na estrutura é N! Entretanto, existem (N/2)! permutações de átomos de Cu entre si e (N/2)! permutações de átomos de Au entre si. Assim, o número de permutações entre átomos que resultam em configurações distintas é N!/(N/2)!(N/2)!. Assim, a entropia substitucional será $S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} = k[\ln N! - 2\ln(N/2)!]$.

Mas, pela fórmula de Stirling para valores grandes de N,

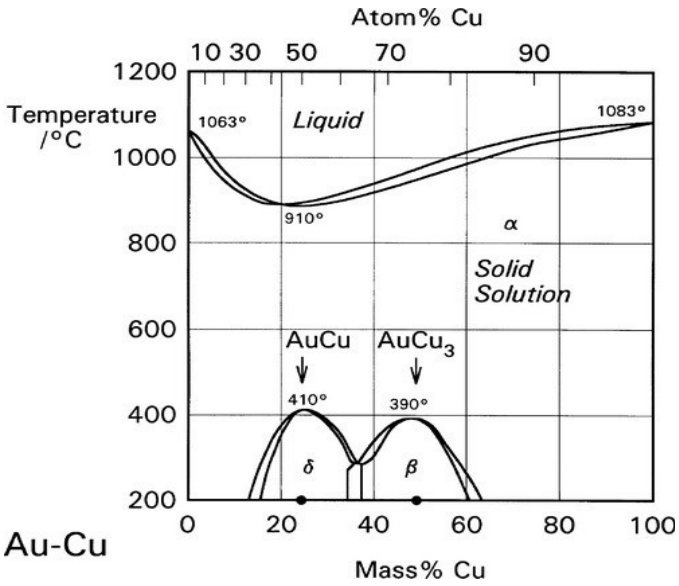
$$\ln N! \approx \ln \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N = \ln \sqrt{2\pi} + \ln N^{1/2} + \ln (N/e)^N = \ln \sqrt{2\pi} + (1/2) \ln N + N \ln (N/e)$$

$$= \ln \sqrt{2\pi} + (1/2) \ln N + N\, lnN - N \approx N \ln N - N \quad .$$

Portanto:

$$S \approx k[(N \ln N - N) - 2(N/2 \ln N/2 - N/2)] = k[(N \ln N - N) - N \ln N + N \ln 2 + N] = k\, N \ln 2 \quad .$$

Já para a estrutura ordenada, há um arranjo único dos átomos, portanto $\Omega = 1$ e $S=0$.
Como a fase desordenada tem uma entropia associada a ela, ao contrário da fase atomicamente ordenada, aquela tende a ser favorecida com o aumento de temperatura, já que a configuração de equilíbrio é aquela que minimiza a energia livre de Gibbs (ou entalpia livre) $G = U - TS$. Um aumento de T gera uma diminuição de G para a fase desordenada, ao contrário da fase ordenada que tem S=0. Apesar da fase ordenada ter uma energia U menor que a fase desordenada, haverá alguma temperatura limite acima da qual o valor de G será menor para a fase desordenada. Na figura abaixo podemos ver o diagrama de fases da liga de Cu/Au. Podemos ver que, para 50% de átomos de Cu, a fase ordenada AuCu se transforma em uma fase desordenada (solução sólida) acima de 410 °C.



b) Conforme mencionado no enunciado, para a liga desordenada podemos considerar, para efeitos de cálculo de fator de estrutura, que cada sítio é ocupado por um átomo com fator de espalhamento atômico "médio", $f_{med} \equiv (f_{Cu} + f_{Au})/2$. Uma rede FCC tem 4 átomos por cela unitária convencional, nas posições fracionárias (0,0,0), (½,½,0), (½,0,½) e (0,½,½). Assim, teremos

$$S_{hkl}^{desord} = f_{med}\left(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}\right) \quad .$$

Note que este fator de estrutura irá se anular se *h*, *k*, e *l* forem alternadamente pares e ímpares. Assim, teremos:

$$S_{hkl}^{desord} = \begin{Bmatrix} 4 f_{med}(hkl\ todos\ ímpares\ ou\ todos\ pares) \\ 0(de\ outra\ forma) \end{Bmatrix} \quad .$$

Já para a liga ordenada, átomos de um mesmo tipo (por exemplo, Cu) ocupam as posições (0,0,0) e (½,½,0), enquanto átomos do outro tipo (por exemplo, Au), ocupam as posições (½,0,½) e (0,½,½). Assim, ficamos com

$$S_{hkl}^{ord} = f_{Cu}\left(1 + e^{-i\pi(h+k)}\right) + f_{Au}\left(e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}\right) = f_{Cu}\left(1 + e^{-i\pi(h+k)}\right) + f_{Au} e^{-i\pi l}\left(e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k}\right) \quad .$$

Para que este fator de estrutura se anule, devemos ter, necessariamente, *h* e *k* alternadamente pares e ímpares. Esta condição para extinção é mais forte que aquela para a liga desordenada. Por exemplo, para as reflexões *hkl* = 001, 110, e 112, o fator de estrutura é nulo para a liga desordenada, porém não-nulo para a liga ordenada. Assim, a observação destas reflexões em um experimento de difração seria uma "impressão digital" da liga ordenada.

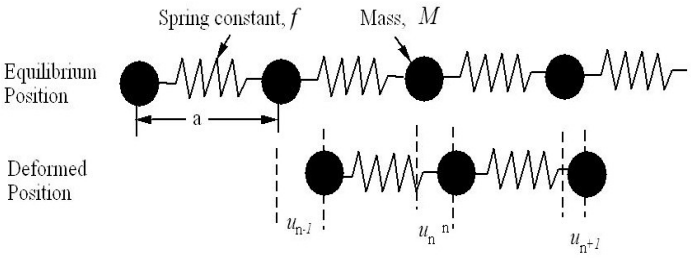
3)

a) A força sofrida por um átomo na posição *n* da cadeia linear será

$$F_n = f\left[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})\right] \quad .$$

Portanto, a equação de movimento será:

$$M \frac{d^2 u_n}{d t^2} + f\left[2 u_n - u_{n+1} - u_{n-1}\right] = 0 \quad .$$



b) Inserindo uma solução do tipo $u_n = u(q)e^{i(qan-\omega t)}$ na equação acima, temos:

$$-M\omega^2 u(q) + f(2 - e^{iqa} - e^{-iqa})u(q) = 0$$

$$\rightarrow u(q)[-M\omega^2 + 2f(1-\cos qa)] = 0$$

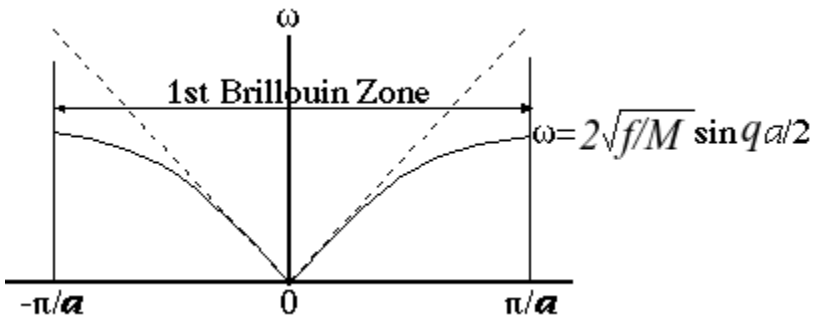
$$\rightarrow u(q)[-M\omega^2 + 4f\sin^2(qa/2)] = 0 \quad .$$

Portanto, para solução não-trivial, devemos ter que

$$-M\omega^2 + 4f\sin^2(qa/2) = 0 \rightarrow \omega(q) = 2\sqrt{\frac{f}{M}}\sin(qa/2) \quad .$$

c) Em uma dimensão, os pontos da rede recíproca G_n são definidos pela relação $e^{iG_n a} = 1$ sendo portanto dados por $G_n = \frac{2\pi}{a}n$, onde n é um número inteiro. Assim, a primeira zona de Brillouin cobre o intervalo $\left(-\frac{\pi}{a} \leqslant q \leqslant \frac{\pi}{a}\right)$.

A solução está graficada abaixo:



Note que não há modos ópticos na cadeia linear monoatômica, apenas um modo acústico.

d) A velocidade do som é a velocidade de grupo do modo acústico no limite q → 0, dada pela inclinação da linha tracejada na figura acima, ou seja,

$$V_{som} = \frac{d\omega}{dq}(q \rightarrow 0) = 2\sqrt{\frac{f}{M}}\ \frac{a}{2} = a\sqrt{\frac{f}{M}} \quad .$$