

## Introdução e Estrutura Cristalina

- 1) Avaliar a distância média entre partículas:
  - a) Num gás ideal a pressão  $p=1$  atm e temperatura  $T=300$  K;
  - b) Num cristal de ouro sabendo que a densidade de ouro é  $\rho_{Au}=19$  g/cm<sup>3</sup> e a massa atômica de Au é igual a 197 u.a.m.
- 2) Determinar as distâncias de coordenação e os respectivos números de coordenação (até a 6-a ordem) para uma rede:
  - a) quadrada;
  - b) triangular equilátera (também chamada hexagonal).
- 3) Considere uma rede unidimensional constituída por iões positivos e negativos (situados alternadamente). Calcule a constante de Madelung para esta rede.  
R:  $\alpha = 2 \ln 2$
- 4) Calcule a distância de equilíbrio entre dois iões admitindo que, além da força Coulombiana, existe uma força repulsiva entre os iões com a energia potencial dada por:

$$U^R = \frac{C}{r^m};$$

onde  $C > 0$  e  $m > 1$  são algumas constantes.

- 5) Calcule o módulo de compressão para um cristal iónico a  $T=0$  admitindo que a energia de coesão por um par de iões em função da distância entre eles é dada por:

$$\varepsilon_c = k\alpha \frac{e^2}{a} - \frac{C}{a^m} + A - I$$

onde  $\alpha$  é a constante de Madelung,  $A$  é a afinidade electrónica do metaloide e  $I$  é a energia de ionização do átomo metálico..

Sugestão: A energia total dum cristal com  $N$  átomos é  $U = N\varepsilon_c/2$  e o módulo de compressão a  $T=0$  é  $B_0 = Vd^2U/dV^2$  onde  $V = Na^3$  e  $a$  é a constante da rede cujo valor no equilíbrio é  $a_0$ .

$$\text{R: } B_0 = \frac{m-1}{18a_0^4} \alpha k e^2$$

- 6) Usando o método de Rayleigh-Ritz mostre que o desdobramento entre dois níveis de energia,  $E_+$  e  $E_-$ , num ião de molécula de hidrogénio ( $H_2^+$ ) é dado por  $2|A|$  com

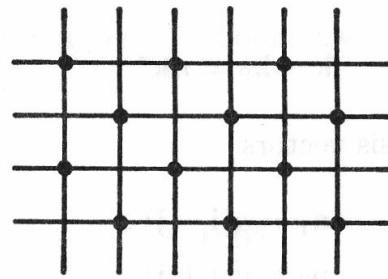
$$A = \frac{1}{2} \int \Psi^*(\vec{r} - \vec{R}_a) \left( \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} + \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_b|} \right) \Psi(\vec{r} - \vec{R}_b) d\vec{r}$$

onde os índices  $a$  e  $b$  dizem respeito aos dois protões,  $\Psi(\vec{r})$  é a função de onda do electrão num átomo de hidrogénio ( $A$  é chamado integral de sobreposição).

Sugestão: Expresse a função de onda do electrão no ião em termos das funções de onda atómicas,  $\psi(\vec{r}) = C_a \Psi(\vec{r} - \vec{R}_a) + C_b \Psi(\vec{r} - \vec{R}_b)$  e procure os coeficientes  $C_a$  e  $C_b$  minimizando a energia do electrão.

- 7) A energia de coesão num cristal covalente tem um valor típico de 350 kJ/mol, num cristal iónico 250 kJ/mol e num metal 200 kJ/mol. Expresse estes valores em electronvolts por átomo.

- 8) A figura mostra um cristal bidimensional constituído pelos átomos que ocupam pontos de uma rede quadrada com a constante da rede  $a$ .



- Diga, justificando, se é uma rede de Bravais.
- Mostre a célula de Wigner-Seitz deste cristal.
- Desenhe a rede recíproca, mostre a 1-a zona de Brillouin. e calcule o volume dela.

- 9) Prove que a célula de Wigner-Seitz de qualquer rede de Bravais bidimensional é um rectângulo ou um hexágono.

- 10) Qual é o grupo pontual de simetria de uma rede:

- hexagonal;
- “favo de mel”?

- 11) a) Prove que o volume de uma célula unitária duma rede de Bravais é dado por

$$v = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$$

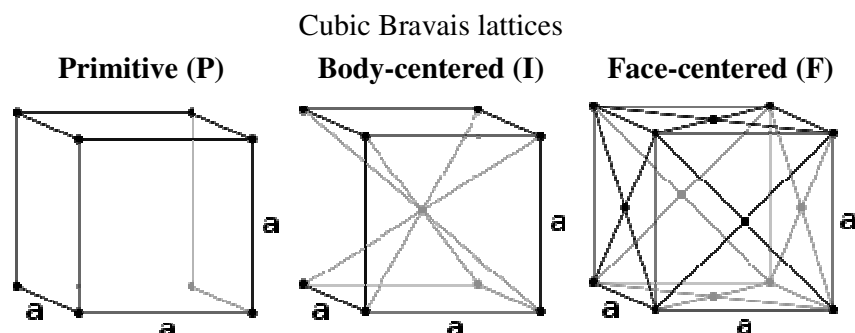
onde  $\vec{a}_i$  ( $i=1,2,3$ ) são os vectores de translação primitivos.

- b) Prove que o volume de uma célula unitária da rede recíproca é dado por

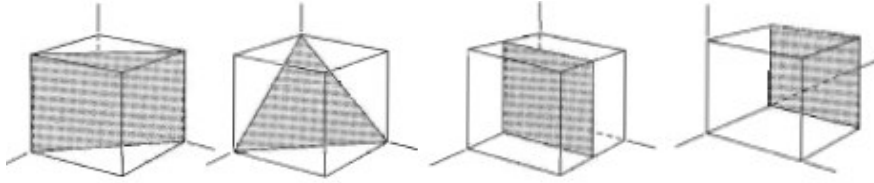
$$\Omega = (2\pi)^3 / v.$$

- 12) Considere as três redes de Bravais cúbicas possíveis (veja-se a figura). Para cada uma delas, calcule:

- o volume da célula primitiva (contendo apenas um ponto da rede);
- o número de vizinhos mais próximos;
- a distância entre os vizinhos mais próximos.



- 13) Para uma rede cúbica (P), determine os índices de Miller dos planos cristalinos mostrados na figura em baixo:

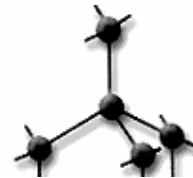


- 14) Prove que a densidade atômica, por unidade da área, num plano cristalino pode ser expressa como  $d/v$  onde  $d$  é a distância entre os planos vizinhos na família de planos cristalinos considerada (com determinados índices de Miller) e  $v$  é o volume da célula unitária.

- 15) Os índices de Miller dum plano cristalino na estrutura hexagonal são (213). Quais são os índices com 4 símbolos deste mesmo plano? Quais são os outros planos cristalinos, equivalentes a esse pela simetria hexagonal da rede?

- 16) Obtenha os vectores de translação primitivos da rede recíproca para uma rede hexagonal (2D). De que tipo é a rede recíproca?

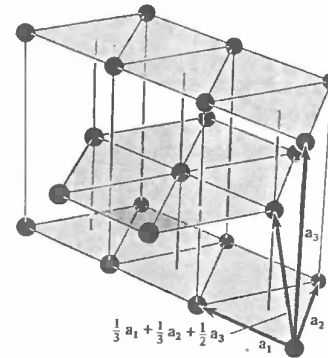
- 17) Prove que o ângulo entre quaisquer duas linhas que unem um átomo com os seus 4 vizinhos na rede do diamante (ver a figura) fazem entre si um ângulo igual a  $\arccos(-1/3) \approx 109^\circ$ .



- 18) Considere a estrutura hexagonal compacta apresentada na figura. Ela é constituída por duas redes de Bravais hexagonais, deslocadas uma relativamente a outra de um vector

$$\delta = \vec{a}_1/3 + \vec{a}_2/3 + \vec{a}_3/2.$$

Admita que cada átomo nesta estrutura é uma bola rígida e estas bolas podem tocar, de forma a preencher o maior volume possível. A figura em baixo mostra a estrutura assim formada (vista de cima em relação à primeira figura).

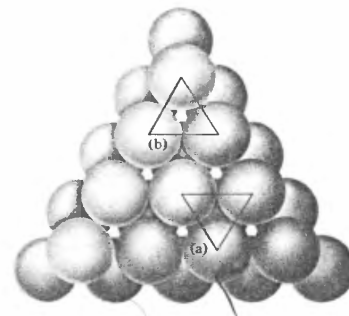


a) Qual é o raio das bolas se a distância interatômica no plano XY é  $a$ ?

b) Qual é o quociente das constantes da rede,  $c/a$ , otimizado para atingir a maior taxa de ocupação do volume pelas bolas? R:  $c/a = \sqrt{8/3}$

c) Qual é a fracção de volume ocupada pelas bolas (parâmetro de compacidade,  $f$ )?

R:  $\sqrt{2}\pi/6$



- 19) Responda às perguntas a) e c) em relação à estrutura compacta cúbica de faces centradas (F) e de corpo centrado (I). R:  $f = \sqrt{2}\pi/6$  (F);  $\sqrt{3}\pi/8$  (I).

20) Calcule o factor de forma geométrico para a estrutura de CsCl admitindo que os factores de forma atómicos,  $f_A$  e  $f_B$ , são dados.

Sugestão. Considere uma célula unitária com dois átomos, A  $(0;0;0)$  e B  $(1/2;1/2;1/2)$ .

21) Calcule o factor de forma atómico para  $Z$  electrões uniformemente “distribuídos” dentro duma esfera de raio  $R$ . Utilize a seguinte equação:

$$f_{\vec{k}} = \int c(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}.$$

A concentração  $c(\vec{r}) = \text{const}$  determina-se pela condição de normalização.

Trace um gráfico qualitativo para  $f_{\vec{k}}$  em função de  $kR$ .