

Lista 1 de Introdução à Física do Estado Sólido

Ivan Ramos Pagnossin

02 de Setembro de 2000

Observação importante : Em muitas das figuras não se mantém as proporções das arestas, também por uma questão das vistas em perspectiva, mas principalmente para evitar a sobreposição de pontos importantes das estruturas consideradas.

1. Em cada um dos casos seguintes indique se a estrutura é uma rede de Bravais. Se for, dê três vetores primitivos. Caso contrário, descreva a estrutura como uma rede de Bravais com a menor base possível

(a) Cúbica de base centrada;

(b) Cúbica de arestas centradas.

(a) Considere a estrutura formada a partir de uma base de um átomo apenas. Retire-os e ficaremos com uma rede cúbica de bases centradas. Observando a figura 1 nota-se que esta rede pode ser compreendida como sendo uma rede tetragonal simples, conforme mostra os traços mais fortes do desenho, pois ainda temos as faces formando ângulos retos entre si, mas as arestas horizontais medem agora $\sqrt{2}a/2$ (e não mais a), enquanto que as arestas verticais mantêm suas medidas em a .

(b) Este caso é um pouco mais complicado pois considerando a estrutura formada por uma base de um átomo apenas, ficamos ainda com a rede de arestas centradas; Com muito esforço notamos que não é possível enquadrar esta rede numa das 14 de Bravais. Ou seja, para uma base de 1 átomo, esta não é uma rede de Bravais. Mas podemos fazê-la ser tomando uma base de 4 átomos, conforme a figura 2. Neste caso encontramos facilmente uma rede cúbica simples.

2. Considere o silício, que tem estrutura de diamante, e cuja aresta da célula convencional é $a = 5,43 \text{ \AA}$.

(a) Calcule o número de átomos da célula convencional;

(b) Calcule o número de átomos da célula primitiva;

(c) Faça uma tabela que contenha as distâncias e o número de vizinhos atômicos para as três primeiras camadas de vizinhos;

(d) Calcule o fator de empilhamento.

(a) Observando a figura 3, notamos que o número de átomos internos é

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot 1 = 1 + 3 + 4 = 8$$

sendo 8 átomos nos vértices, cada um contribuindo com $1/8$, 6 nas faces, contribuindo com $1/2$, e 4 átomos inteiramente internos (os átomos em preto na figura, que são aqueles sob os quais não se encontra ponto algum da rede de Bravais). Note, contudo, que nesse caso não nos interessa o raio do átomo para dizermos se um pedaço dele está dentro da célula e outro está fora. Interessa-nos apenas o arranjo geométrico desses átomos.

(b) A célula primitiva é aquela formada pelos átomos A, B, C, D, E, F, G e H da figura 3, ou ainda o volume encerrado pelos vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}a(\hat{i} + \hat{j})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}a(\hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}a(\hat{i} + \hat{k})$$

Os oito átomos dos vértices, embora não contribuam cada um com $1/8$ de átomo, ainda sim a soma é equivalente a um. Isto é um pouco difícil de ver: Tome a esfera da figura 4 e considere os quadrantes como definidos neste desenho. Então, comparando com a célula primitiva da figura 3, vemos que a parte interna à célula primitiva do vértice A corresponde ao 1^0 quadrante; B ao 5^0 e assim por diante, conforme a tabela abaixo:

Vértice	Quadrante
A	1^0
B	5^0
C	6^0
D	2^0
E	4^0
F	8^0
G	7^0
H	3^0

Portanto temos, até agora, um átomo na célula primitiva. Mas ainda existem os átomos I, J e K, que não temos muita certeza se são interiores à célula ¹. Para descobrirmos isso faremos algumas contas: O átomo I é o par de A (Ou seja, I e A formam a base da estrutura montada sobre uma rede cúbica de faces centradas) e sua posição² é

$$\vec{R}_I = \frac{1}{4}a(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \quad (1)$$

conforme os versores definidos na figura. Analogamente, J é par de E com

$$\vec{R}_J = \vec{a}_3 + \frac{1}{4}a(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) = \frac{1}{2}a\left(\frac{1}{2} + \sqrt{2}\right)(\hat{i} + \hat{k}) + \frac{1}{4}a\hat{j} \quad (2)$$

e K é par de D,

$$\vec{R}_K = \vec{a}_1 + \frac{1}{4}a(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) = \frac{1}{2}a\left(\frac{1}{2} + \sqrt{2}\right)(\hat{i} + \hat{j}) + \frac{1}{4}a\hat{k} \quad (3)$$

O conjunto $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ é linearmente independente, então é claro que os vetores R_I , R_J e R_K podem ser escritos como combinação linear desses vetores:

$$R_I, R_J, R_K = \alpha\vec{a}_1 + \beta\vec{a}_2 + \gamma\vec{a}_3$$

Além disso, como $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ é a tríade que define a célula primitiva, então é fácil notar que um vetor interno à célula será escrito como uma combinação linear,

¹O átomo L está claramente fora da célula primitiva.

²Tomando A como origem.

como acima, satisfazendo a condição de α , β e γ serem simultaneamente inferiores à unidade. Escrevendo a equação acima em termos dos versores $\{\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}\}$:

$$R_I, R_J, R_K = \frac{\sqrt{2}}{2}a[(\alpha + \gamma)\hat{i} + (\alpha + \beta)\hat{j} + (\beta + \gamma)\hat{k}] \quad (4)$$

No caso de I, igualamos (1) a (4) e ficamos com o sistema

$$\begin{aligned} \alpha + \gamma &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \alpha + \beta &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \beta + \gamma &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Cuja solução é simplesmente $\alpha = \beta = \gamma = \frac{1}{4\sqrt{2}} < 1$. Isto é, o átomo I está no interior da célula primitiva. Fazendo o mesmo ³ para o átomo J chegamos ao seguinte sistema:

$$\begin{aligned} \alpha + \gamma &= \frac{1 + 2\sqrt{2}}{2\sqrt{2}} \\ \alpha + \beta &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \beta + \gamma &= \frac{1 + 2\sqrt{2}}{2\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Ou seja, $\alpha = \beta = \frac{1}{4\sqrt{2}} < 1$. Contudo, $\gamma = \frac{1+4\sqrt{2}}{4\sqrt{2}} \approx 1,17$. Ou seja, o átomo J não está no interior da célula primitiva. Para o átomo K ⁴ encontraremos $\beta = \gamma = \frac{1}{4\sqrt{2}}$ e $\alpha = \frac{1+4\sqrt{2}}{4\sqrt{2}} \approx 1,17$. E o mesmo se diz.

Concluindo, o átomo I pertence à célula primitiva, mas os átomos J e K não. Isto nos leva a 2 como sendo o número de átomos no interior da célula primitiva. Isto já era esperado pois sabemos da teoria que uma célula primitiva contém apenas um ponto da rede. Como associamos – neste caso – dois átomos a cada um desses pontos, então é razoável que tenhamos dois átomos dentro da célula.

(c) Existe basicamente duas formas de se resolver este problema. A primeira é desenhar a estrutura e com muita paciência e observar a posição de cada átomo com relação a um outro, tomado como referência. Foi assim que fizemos, pois até o terceiro vizinho ainda dá para enxergar a estrutura ⁵. Outro modo é escrever a posição de cada átomo como uma combinação linear dos vetores primitivos. Feito isso e escrevendo a expressão na base dos versores ortonormais usuais teremos

$$\vec{R} = \frac{1}{2}a[(l + n + u)\hat{i} + (l + m + u)\hat{j} + (m + n + u)\hat{k}]$$

onde l , m e n são números inteiros. Já u é uma variável auxiliar ⁶ que assume os valores 0 para átomos sobre pontos da rede e $1/2$ para os átomos associados (aqueles que não estão sobre um ponto da rede).

³Igualando (2) a (4).

⁴Igualando (3) a (4).

⁵Ainda sim com bastante dificuldade.

⁶Auxiliar porque permite escrever a posição de qualquer átomo da rede com uma expressão apenas, e não uma para os átomos sobre os pontos da rede e outra para os associados.

A forma mais simples é escolher o vetor $(0, 0, 0)$ como o vetor referência, de tal forma que a distância pode ser escrita como

$$d = \frac{1}{2}a\sqrt{(l+n+u)^2 + (l+m+u)^2 + (m+n+u)^2} \quad (5)$$

Assim, variamos $\{l, m, n, u\}$ e agrupamos os valores iguais de d . Isto pode ser feito com o auxílio de um computador. Tentamos utilizar o *Matlab* em conjunto com o *Microcal Origin* e, alternativamente, *C*. Contudo, alguns problemas no tratamento dos vetores – bem longos – estão ocorrendo e, até o presente momento não fizemos o programa dar-nos o resultado desejado, pelo que a tabela estende-se, infelizmente, até os terceiros vizinhos apenas.

Vizinho	Quantidade	Distância(Å)
1	4	2,35
2	12	3,84
3	12	4,50

(d) Após muito desenhar (veja fig.9) ⁷, fica claro que a distância interatômica que determina o raio que devemos utilizar no cálculo do fator de empilhamento é aquela entre um átomo qualquer e seu par (conforme nomenclatura introduzida no item (b) deste exercício). Assim, como sabemos que o vetor que liga um átomo a seu par é $\vec{R} = \frac{1}{4}a(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$, então o raio da esfera utilizada deve ser metade de seu módulo, ou seja,

$$r = \frac{||\vec{R}||}{2} = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{8}a$$

Com isso, e lembrando do item (a) que existem 8 átomos na célula convencional, temos

$$\begin{aligned} V_e &= 8 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3 \\ &= \frac{\sqrt{3}}{16}\pi a^3 \end{aligned}$$

E, obviamente, $V_{cc} = a^3$, resultando

$$f = \frac{V_e}{V_{cc}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0,34$$

3. Mostre que as redes monoclinicas de corpo e bases centradas são equivalentes.

⁷Uma outra alternativa é considerar a equação (5) do item anterior. A combinação que dá a menor distância possível é $\{l, m, n, u\} = \{0, 0, 0, 1/2\}$, correspondendo a $d = \sqrt{3}a/4$. Logo, o maior raio possível para que não haja penetração das esferas é $d/2 = \sqrt{3}a/8$.

Não há muito o que comentar neste exercício. Basta observar a equivalência na figura 5.

4. Dê os vetores primitivos $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3\}$ para a rede monoclinica de bases centradas e mostre que o volume da célula primitiva é metade do volume da célula convencional, tomando $\beta = 60^\circ$, $|\vec{a}| = a$, $|\vec{b}| = b$ e $|\vec{c}| = c$ na célula convencional.

Veja a figura 6, que ilustra nosso problema. O primeiro passo é determinar os conjuntos $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3\}$ e $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. Utilizamos para isso a base $\{\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}\}$, conforme determinação do desenho:

$$\begin{aligned}\vec{a} &= a\hat{i} \\ \vec{b} &= b\cos(60^\circ)\hat{i} + b\sin(60^\circ)\hat{j} \\ &= \frac{b}{2}\hat{i} + \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{j} \\ &= \frac{b}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}) \\ \vec{c} &= c\hat{k} \\ \vec{u}_1 &= \hat{i} \\ \vec{u}_2 &= \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \\ &= \frac{1}{2}(a + \frac{b}{2})\hat{i} + \frac{\sqrt{3}b}{4}\hat{j} \\ \vec{u}_3 &= c\hat{k}\end{aligned}$$

Com isso em mãos, é fácil calcular os volumes das células convencional(cc) e primitiva(cp):

$$V_{cc} = |\vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b}| = \frac{1}{2}ab|\vec{a}_3 \cdot \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & \sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}| = \frac{1}{2}ab\sqrt{3}|\vec{c} \cdot \hat{k}| = \frac{\sqrt{3}}{2}abc$$

E

$$V_{cp} = |\vec{u}_3 \cdot \vec{u}_1 \times \vec{u}_2| = |\vec{u}_3 \cdot \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}| = \frac{\sqrt{3}}{4}abc$$

Assim, $V_{cc} = 2V_{cp}$.

5. Calcule a fração de empilhamento das estruturas abaixo e indique qual delas é a mais densa.

- (a) Cúbica simples;
 - (b) FCC;
 - (c) Diamante.
-

(a) Verificando a figura 7, conclui-se que o raio da esfera a se utilizar é metade da aresta da célula convencional, que comumente chamamos de a . Assim, e verificando

que temos ao todo 1 átomo na célula convencional, fica fácil concluir que o volume ocupado por um átomo de raio $a/2$ é

$$V_e = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3$$

E, como o volume da célula é a^3 , ficamos com um fator de empilhamento $f = V_e/V_{cc} = \pi/6 \approx 0,52$.

(b) Neste caso, a figura 8 mostra-nos que metade da aresta acabaria em sobreposição das esferas, o que não é desejado. Devemos considerar $1/4$ da diagonal da face como o raio a ser utilizado. O número de átomos nesta estrutura é

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$$

Logo, $V_e = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3$ e $V_{cc} = a^3$, dando-nos $f = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0,74$

(c) Lembrando que o diamante tem a mesma estrutura do silício considerado no exercício 2, conscientizamo-nos de que não é necessário refazermos as contas do item (d) daquele exercício para concluir que $f \approx 0,34$. Por fim, descobrimos que dentre estas três estruturas, a segunda (cúbica de faces centradas) é provavelmente a mais densa (o provavelmente se deve ao fato de que os átomos de uma molécula que utiliza esta estrutura podem não se ajustar tão perfeitamente quanto considerado. Mas ainda sim estes números nos dão uma boa idéia da densidade desses materiais).

6. Mostre que a razão c/a para uma estrutura hexagonal compacta é $\sqrt{8/3} \approx 1,633$, onde $||\vec{a}_1|| = ||\vec{a}_2|| = a$ e $||\vec{a}_3|| = c$. Ache o fator de empilhamento para essa estrutura e mostre que ele é $0,74$.

A estrutura considerada pode ser vista nas figuras 10, 11 e 12. É preciso fazer muitos desenhos e usar a visão tridimensional para concluirmos que o centro do átomo da segunda camada deve ser colocado em algum ponto da reta vertical que passa por A na fig.10. Além disso, notando que a visão em planta na figura 10 é exatamente igual às outras duas projeções da estrutura, fica claro que os pontos A, B, C e D formam um tetraedro, conforme destaque da fig.11.

Da geometria, $\vec{AB} = \vec{BC} = \vec{CD} = \vec{DB} = \vec{AC} = \vec{AD} = a$. Então identificamos o triângulo retângulo $\triangle BEF$, com ângulo $\hat{B} = 30^\circ$ ⁸ e, conseqüentemente, $\vec{EB} = \frac{\vec{BF}}{\sin(30^\circ)} = \frac{a}{\sqrt{3}}$. Agora temos condições de avaliar $\vec{AE} = H$ através do triângulo, também retângulo, $\triangle ABE$: $H^2 = a^2 - \frac{a^2}{3} = \frac{2}{3}a^2$.

Pela figura 12 verificamos que $c = 2H$ e, logo, $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,63$.

Agora vejamos o fator de empilhamento. Sabemos, desde a fig.10, que o raio da esfera deve ser $a/2$. O número de átomos na célula “convencional”⁹ é

$$N = 3 + 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 3 + 2 + 1 = 6$$

⁸ Pois E é o incentro do triângulo equilátero $\triangle BCD$, cujos ângulos são, obviamente, 60° .

⁹ As aspas se devem ao fato de não sabermos se a célula adotada é a convencional no sentido de Bravais.

Sendo 3 átomos completamente internos, 2 contribuindo cada um com $1/2$ e 12, nos vértices, contribuindo cada um com $1/6$ ¹⁰. Isto posto fica fácil concluir que

$$V_e = 6 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 = \pi a^3$$

$$V_{cc} = 6 \cdot \frac{1}{2} a \frac{\sqrt{3}}{2} a \cdot c = 3\sqrt{2}a^3$$

A última expressão é simplesmente a área do triângulo $\triangle ABC$ vezes a altura c da célula, vezes 6, que é o número desses prismas que formam a célula.

Finalmente, o fator de empilhamento é imediato:

$$f = \frac{V_e}{V_{cc}} = \frac{\pi a^3}{3\sqrt{2}a^3} \approx 0,74$$

7. Construa a célula de Wigner-Seitz da rede bidimensional hexagonal

Toma-se as mediatrizes dos segmentos \bar{AB} , \bar{AC} , \bar{AD} , \bar{AE} , \bar{AF} e \bar{AG} . Essas retas limitam a região conhecida como célula de Wigner-Seitz, identificada na figura 13 pelos pontos H, I, J, K, L e M.

¹⁰Veja fig.12 para maiores detalhes