

<b>PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)</b>	<b>CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO</b>
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 1

Um cristal ideal infinito (bulk) possui ligações com energia minimizada, visto que todas as ligações são completas. Ao contrário, na superfície há uma quebra dessas ligações em relação a um plano denominadas de ligações insatisfeitas (dangling bonds), visto que onde era denso anteriormente (átomos ligados a átomos em todas as direções), agora temos uma quebra dessa simetria e ~~agora~~ forma-se uma interface sólido-líquido ou sólido-vapor.

Termodinamicamente temos que a energia livre de Gibbs, dá-se pela seguinte fórmula

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA$$

onde  $\gamma$  é a energia de superfície. Considerando constante a temperatura, o volume e a pressão, então temos que a energia de superfície pode ser reescrita da seguinte forma

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, V, T}$$

<b>PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)</b>	<b>CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO</b>
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº

1

Como o volume é fixo e a energia precisa ser minimizada, obtemos a construção de Wulff, definida da seguinte forma:

$$\frac{h_i}{r_i} = \text{constante}$$

onde  $h_i$  é a distância do átomo  $i$  até o centro da face do cristal. Sendo assim para energias de superfície muito pequenas a área é grande, mas para energias de superfície muito grandes essa área tende a desaparecer completamente. Como exemplo temos o cristal na estrutura fcc, onde

$$\gamma(111) > \gamma(100) > \gamma(110)$$

Com isso podemos observar que cortes seguindo a direção de um certo plano ~~em~~ exigirão do cristal uma reconstrução para minimizar a energia de superfície. Sendo assim dois fenômenos são possíveis:

Relaxação e reconstrução

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 1

Relaxação é uma pequena distensão nas primeiras camadas podendo ser expansão ou contração. Não muda a ~~et~~ estrutura cristalina e nem a periodicidade em relação ao seio do material (bulk). Já a reconstrução por outro lado muda a estrutura cristalina e periodicidade em relação ao bulk. A nova superfície se reconstrói de forma a minimizar energia. Um exemplo clássico é o Si(111)  $7 \times 7$ . Os átomos de silício no bulk se organizam tetraedricamente ~~formando~~ <sup>formando</sup> quatro ligações covalentes. Cortando o silício no plano (111) temos uma reorganização e reconstrução dos átomos formando agora uma célula unitária que contém  $1/9$  células unitárias de silício bulk e um periodicidade 7 vezes maior.

A molhabilidade tem relação direta com difusão, nucleação e rugosidade. Já que esta é relacionada a quantidade de material aderente a superfície.

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 1

Para falarmos de molhabilidade precisamos trazer as energias de superfície em uma equação bem definida conhecida como equação de Young a qual diz,

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

Nesse caso ~~te~~ onde  $\theta$  é o ângulo de contato.

Nesse caso temos que para

$\theta < 90^\circ$  a superfície é hidrofílica

$\theta > 90^\circ$  é hidrofóbica

$\theta > 150^\circ$  é superhidrofóbica

A molhabilidade não tem só relação direta com o ângulo de contato, mas também com a rugosidade. Nesse caso temos dois modelos que explicam molhabilidade e rugosidade, sendo eles

- Modelo de Wenzel e Cassie-Waxter.

No modelo de Wenzel o líquido penetra todas as irregularidades da superfície, sendo assim se uma superfície é hidrofílica ela ficará

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 1

mais hidrofílica, assim como se for hidrofóbica ficará mais hidrofóbica.

Já o modelo de Basset-Waxter diz que formam-se bolsões de ar entre a interface líquido-sólido, caracterizando o caso de uma superfície super hidrofóbica como é o caso da folha de lótus.

Ainda sobre superfícies temos 3 modos predominantes que dominam os crescimentos sendo eles

- Frank-van der Merwe: camada por camada

$$\gamma_{\text{SUBSTRATO}} > \gamma_{\text{SUPERFÍCIE}}^{\text{filme}} + \gamma_{\text{INTERFACE}}$$

- Volmer-Weber: ilhas tridimensionais

$$\gamma_{\text{SUB}} < \gamma_{\text{FILME}} + \gamma_{\text{INTERFACE}}$$

- Stranski-Krastanov: camada + ilhas 3D

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 2

Quando um adsorbato entre em contato com a superfície dois casos podem acontecer dependendo de alguns fatores. Esses casos são fisisorção ou quimisorção.

Na fisisorção não há ligações químicas, as interações interplanares são normalmente ligações de van der Waals (ligações fracas), sendo assim a distância entre o adsorbato e a superfície é grande (da ordem de Angstroms). Nesse caso o processo é um processo reversível podendo haver formação de multicamadas. ~~que~~ não há mudança na composição química. <sup>Aqui</sup>

Já no caso de quimisorção as ligações são fortes, há mudanças na estrutura eletrônica e o processo é irreversível.

Também é possível o <sup>ocorrer</sup> caso de ~~ocorrer~~ por exemplo quimisorção e depois fisisorção ~~adsorção~~ chamado de adsorção mediado por um precursor.



PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº

2

onde  $K$  é uma constante e  $P$  a pressão.

com isso  
sendo assim para pressões baixas  $\theta = KP$  e para pressões altas  $\theta = 1$  aproximando do equilíbrio de monocamada.

Algumas técnicas podem ser usadas para identificar fisisorção ou quimisorção.

• TPD (desorção a temperatura programada):

Adsorbe-se moléculas a temperatura baixas, depois aumenta-se gradativamente a temperatura medindo o fluxo de gás. O resultado forneceria no caso de fisisorção picos a temperaturas baixas e no caso de quimisorção picos a temperatura elevada.

• XPS (espectroscopia de fótons por raio-X): no caso de quimisorção apresentaria deslocamentos químicos (chemical shifts) e nenhuma alteração na fisisorção.

• Modos vibracionais como IRAS também

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 2

é uma técnica excelente, dado o fato das forças de ligação na quimisorção serem fortes, apareceriam vibrações fortes no caso de quimisorção, e nada no caso de fisisorção.

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 3

Sistemas de vácuos são especialmente importantes no caso de crescimento de filmes finos, catálise e algumas técnicas de caracterização como por exemplo RHEED e STM. Visto que o tempo de crescimento de uma monocamada de contaminação é aproximadamente descrita pela fórmula

$$t(s) \approx \frac{10^{-6}}{P(\text{mbar})}$$

Com isso podemos observar que para uma pressão de  $10^{-6}$  mbar demora apenas 1s para o crescimento de uma monocamada de contaminação o que já reduz para aproximadamente 1 hora no caso de pressão  $10^{-9}$  mbar e várias horas para pressão  $10^{-10}$  mbar.

Então para preservar a qualidade da superfície e evitar espalhamentos de feixes de elétrons (caso do RHEED) faz-se necessário o uso de vácuo.

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 3

Pela lei ideal dos gases, temos que

$$PV = nKT$$

considerando que o volume da câmara assim como temperatura são constantes observamos então que quanto maior o número de moléculas no sistema ( $n$ ) maior será a pressão. Logo para obtermos vácuo ou alto vácuo devemos retirar o maior número de partículas possíveis de modo que o livre caminho médio seja muito maior que a câmara e com isso as moléculas se choquem somente com as paredes e não entre si.

O livre caminho médio é a distância percorrida antes de colisões <sup>das moléculas</sup> e ele é inversamente proporcional à pressão:  $\lambda \propto \frac{1}{P}$ . Com isso temos que

para pressões altas  $\lambda$  é pequeno e com isso temos um fluxo viscoso, já para pressões mais baixas  $\lambda$  fica cada vez ~~menor~~ maior, ou seja há menos

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3 Y8

QUESTÃO Nº 3

colisões entre moléculas e portanto um fluxo molecular.

Com a finalidade de obter-se vácuo diferentes bombas podem ser usadas dependendo do objetivo.

A bomba mecânica rotativa é a primeira bomba usada no bombeamento. Ela faz o vácuo primário normalmente indo da atmosfera a uma pressão de  $10^{-3}$  mbar.

Logo em seguida usa-se a bomba turbomolecular para vácuo até aproximadamente  $10^{-9}$  mbar.

Quando ultra alto vácuo, abaixo  $10^{-9}$  mbar, faz-se necessário, utiliza-se uma bomba iônica chegando a  $10^{-11}$  mbar.

O bombeamento dos gases na bomba turbomolecular funciona pela transferência de momento. Quando uma molécula atinge uma pá da bomba turbomolecular há uma transferência de momento e essa molécula é acelerada em direção a uma pá mais interna e assim sucessivamente até a saída da

PROVA ESCRITA (CADERNO DE RESPOSTAS)	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO
LOCAL: SALA F220 – BLOCO F – ESCOLA POLITÉCNICA/CT/UFRJ DATA: 16/03/2026	X3Y8

QUESTÃO Nº 3

mole'cula da câmara.

Já no caso da bomba iônica não ocorre a saída do sistema a mole'cula fica presa nas paredes da ~~cam~~ bomba depois de ionizada.

Para saber a pressão interna ~~na~~ da câmara existem os medidores de pressão, entre eles temos o medidor Pirani e o de ionização. Sendo este para pressões mais baixas e aquele para intermediárias.

O medidor por ionização contém um filamento que emite elétrons ( $e^-$ ) e ionizam a mole'cula

$$e^- + M \rightarrow M^+ + 2e^-$$

essas mole'culas atingem o eletrodo no medidor, o qual mede a carga. Para cargas altas significa pressão alta. Como funciona por ionização mede pressões baixas.