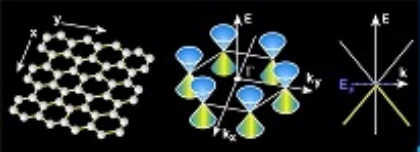


03 - REDE CRISTALINA E REDE RECÍPROCA

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

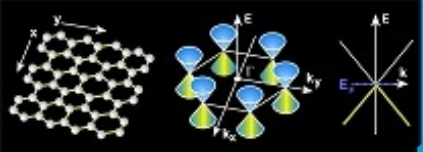
E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR



Roteiro do Capítulo:

- Cristais, Redes de Bravais e Vetores Primitivos
- Cella unitária e Cella de Wigner-Seitz
- Principais redes de Bravais: SC, FCC e BCC, Hexagonal
- Redes com uma base: Estrutura HCP, Diamante, Zinco-blenda, etc
- Rede Recíproca
- Operações de Simetria



Cristais

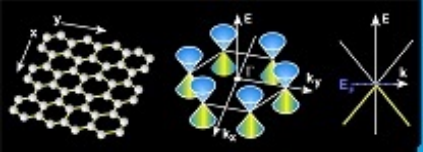
⇒ São caracterizados essencialmente pelo arranjo ordenado e periódico dos átomos que compõe o material em um nível microscópico.

⇒ A forma cristalina é encontrada em diversos materiais como quartzo, diamante, rochas de sal e na maioria dos metais. Podem-se encontrar na natureza estruturas policristalinas.

⇒ A estrutura cristalina do material pode ser determinada por difração de raios X, por exemplo.

⇒ Materiais que não apresentam periodicidade cristalina são denominados amorfos.

⇒ Propriedades dos materiais são determinadas pelas suas simetrias cristalinas.



Redes de Bravais

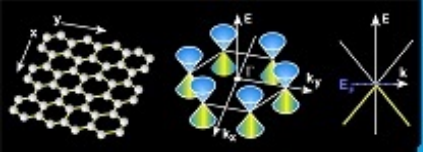
⇒ Definição: uma rede de Bravais é um arranjo infinito e ordenado de pontos discretos com tal forma e orientação que parece exatamente o mesmo quando visto de qualquer ponto do arranjo.

• Matematicamente, é o conjunto de todos os pontos obtidos pelos vetores de posição \mathbf{R} da forma

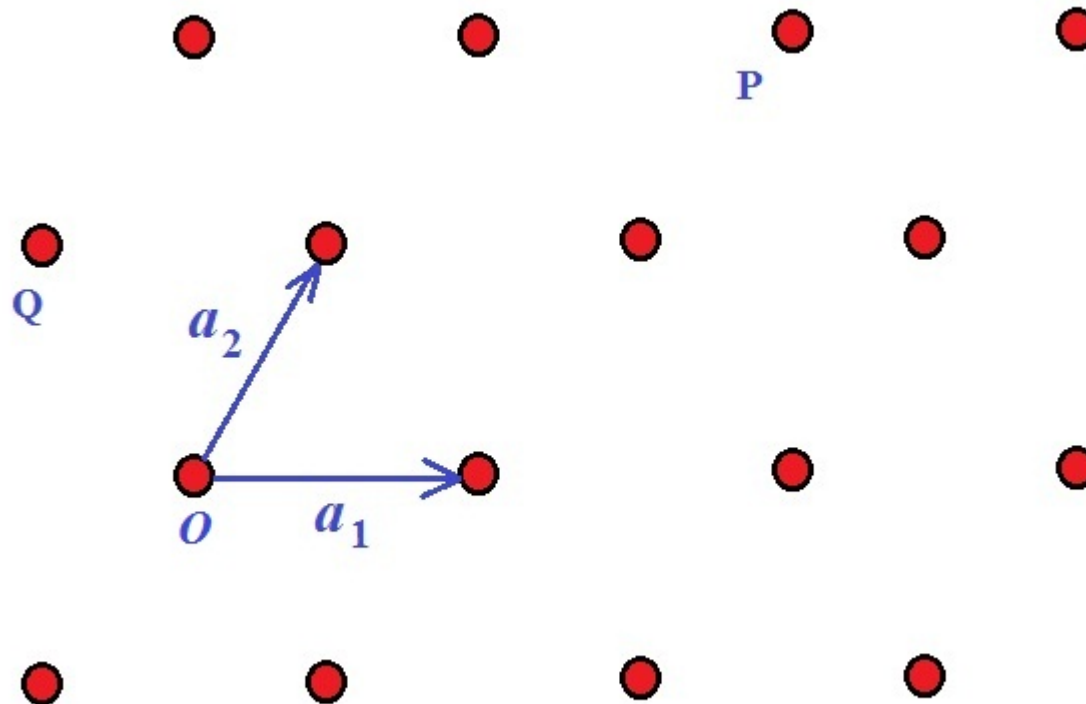
$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 , \quad (1)$$

onde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 são três vetores não contidos no mesmo plano e não necessariamente ortogonais, denominados **vetores primitivos** e (n_1, n_2, n_3) pertencem ao conjunto dos números inteiros.

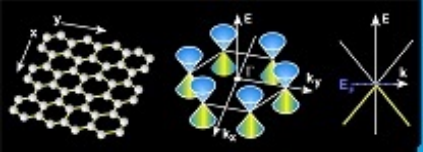
↪ Diz-se que $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 são os geradores da rede.



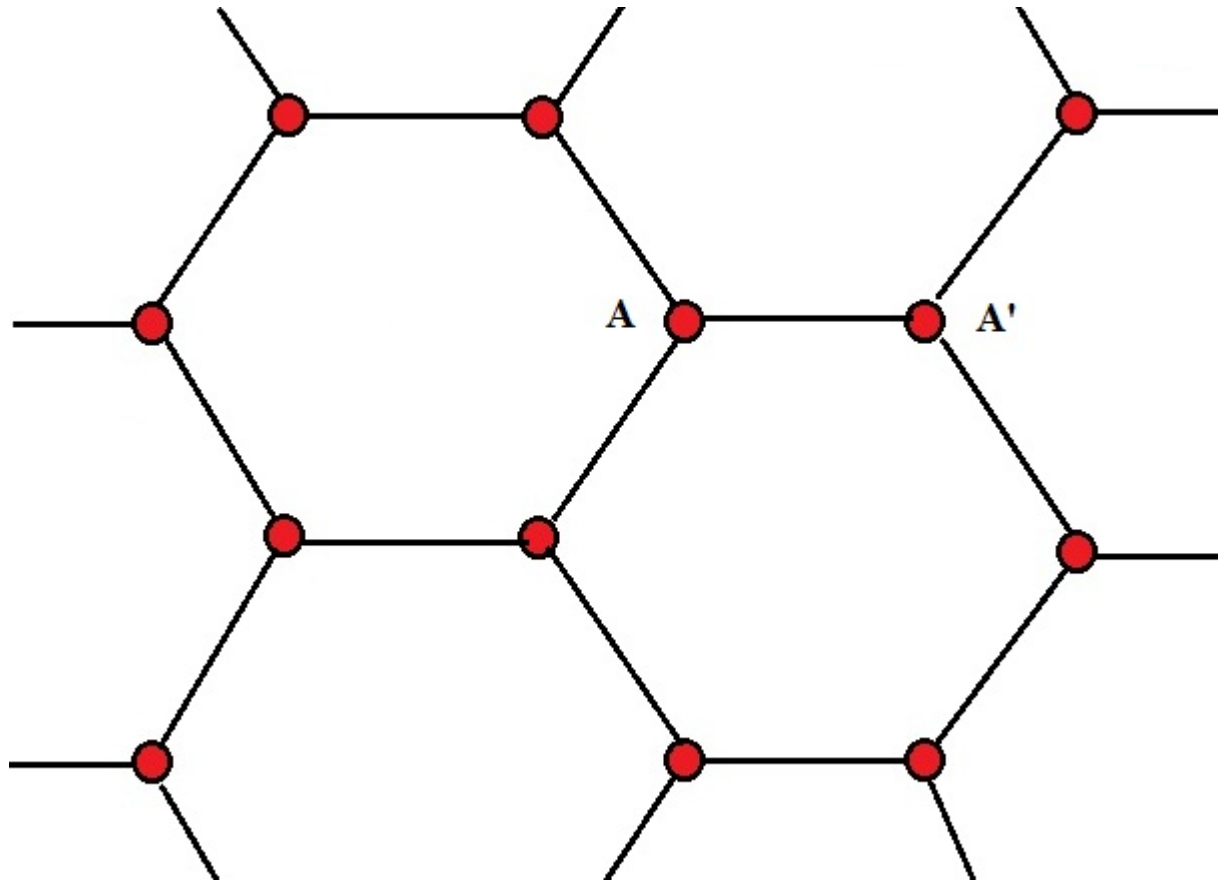
Exemplo de uma rede de Bravais em duas dimensões



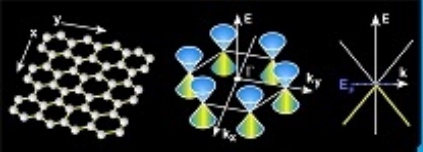
- Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 geram toda a rede. Do ponto onde definimos os vetores primitivos $\mathbf{P} = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{Q} = -\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$.



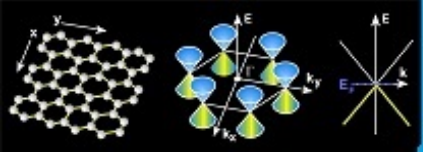
Exemplo de rede cristalina que não é de Bravais em 2D: Colméia



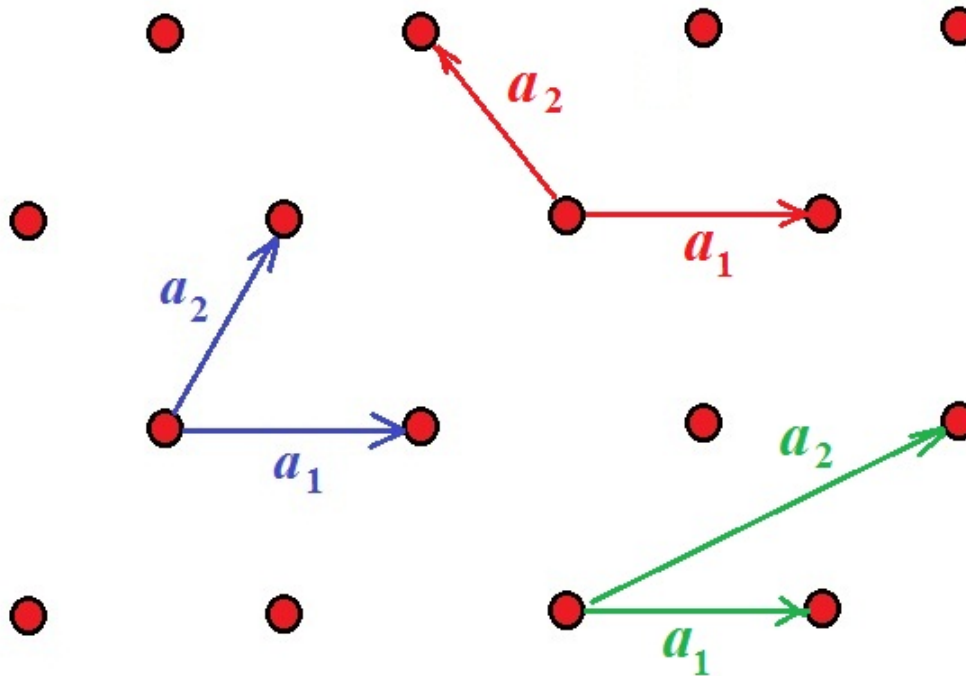
- A colméia ou honeycomb descreve o grafeno por exemplo. Não há dois vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 capazes de gerar toda a rede. Os pontos A e A' não são equivalentes, pois o cristal visto de A não tem a mesma forma que quando visto de A' . É necessário definir uma base, conforme será visto adiante.

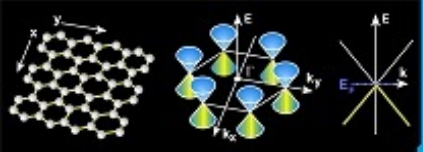


- As redes de Bravais são estruturas infinitas.
- Na prática os cristais tem volume finito.
- Para volumes relativamente grandes em comparação com o volume correspondente à cela unitária e pontos longe da superfície de fronteira a aproximação é válida.
- Nas bordas acontecem o que chamamos de efeitos de superfície.



- A definição de vetores primitivos não é única.





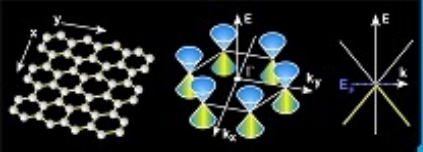
- **Número de Coordenação:** é o número de primeiros vizinhos de um dado ponto. Dada a periodicidade da rede de Bravais, todos os pontos da rede tem o mesmo número de coordenação. Exemplo: A rede cúbica simples tem número de coordenação 6.

- **Cela Unitária Primitiva:** é o volume do espaço que, quando transladado por todos os vetores da rede de Bravais, é capaz de preencher todo o espaço sem superposição gerando todo o cristal. Deve conter um único ponto da rede de Bravais.

⇒ Assim como com os vetores primitivos, sua escolha não é única.

Dado o volume $v = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ da célula primitiva, a densidade n do material está relacionada por

$$n = \frac{1}{v} \leftrightarrow nv = 1 . \quad (2)$$

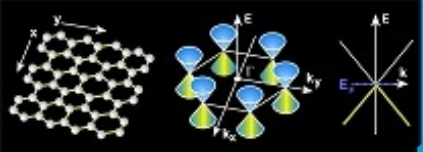


Cela Primitiva de Wigner-Seitz

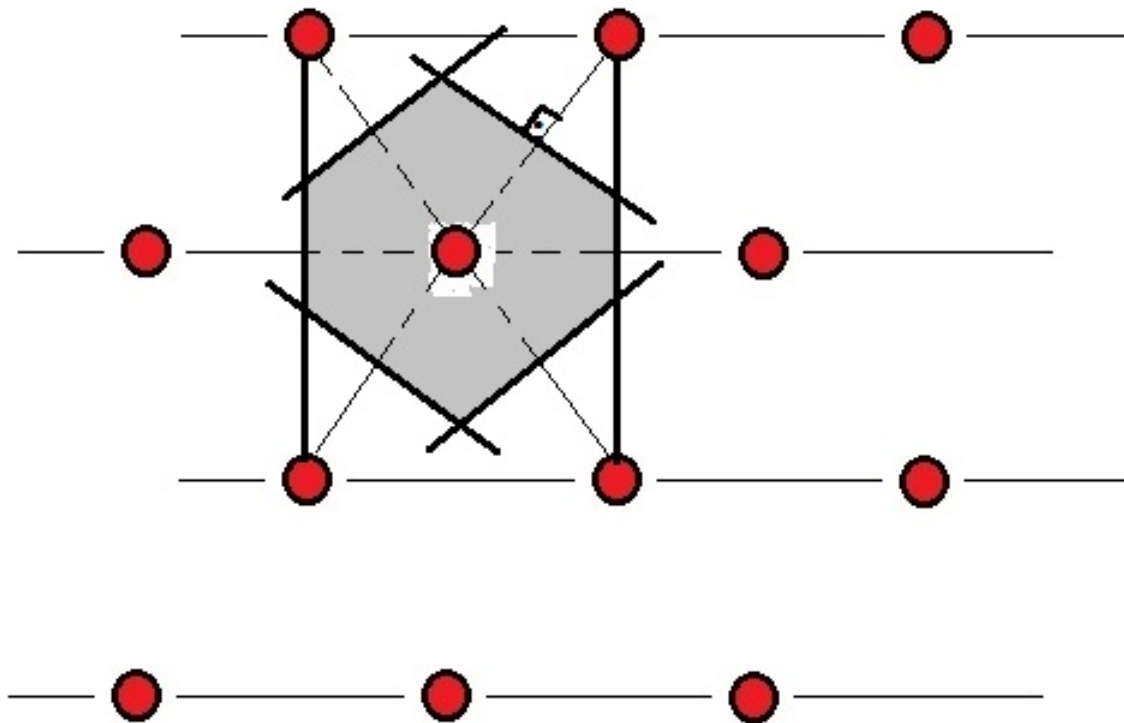
⇒ Contém a simetria completa da rede de Bravais.

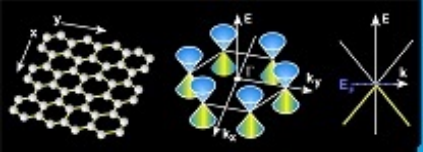
⇒ É a região do espaço mais próxima de um dado ponto do que de qualquer outro.

⇒ É o menor volume possível obtido através superfície fechada obtida pela intersecção entre os planos que biseccionam as linhas que unem um ponto da rede de Bravais aos seus primeiros vizinhos.



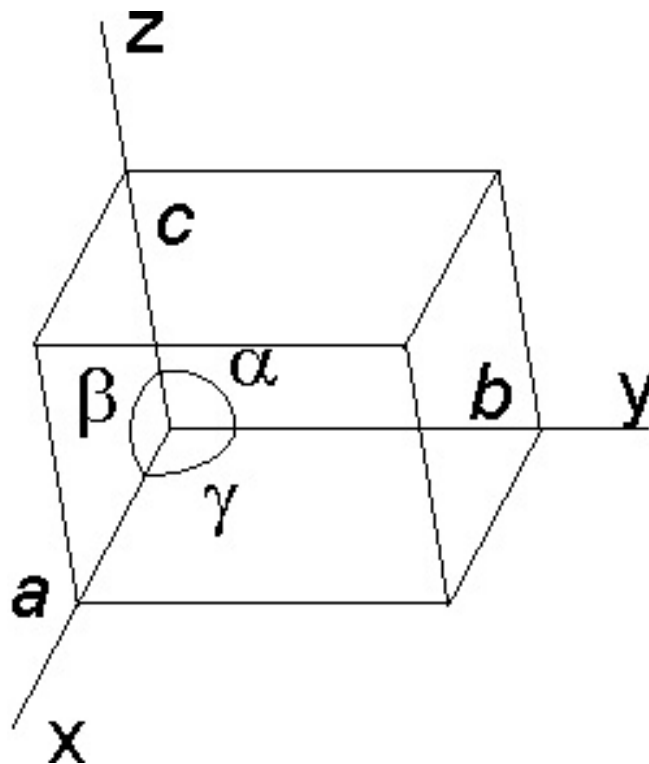
Cela de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional.

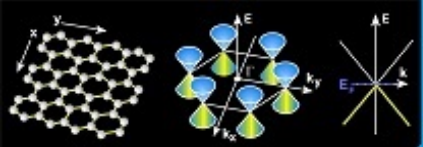




As 14 Redes de Bravais:

⇒ Definindo os ângulos e dimensões da cela unitária conforme figura abaixo:

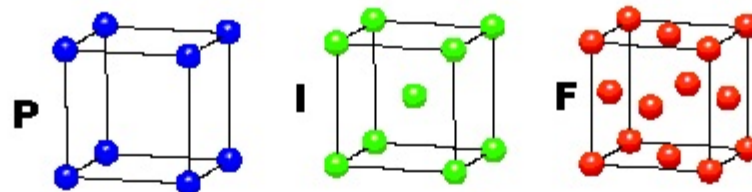




CUBIC

$$a = b = c$$

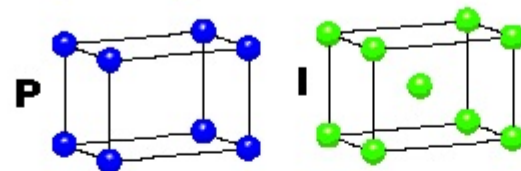
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

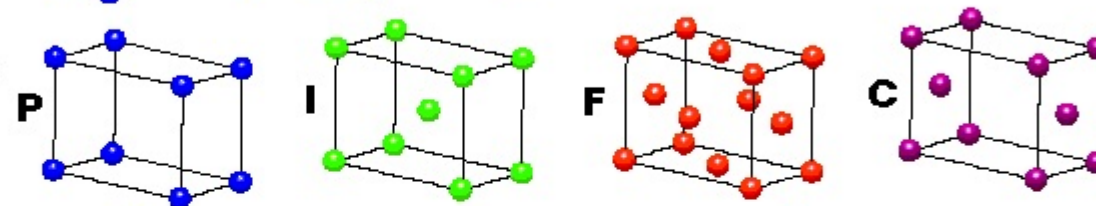
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

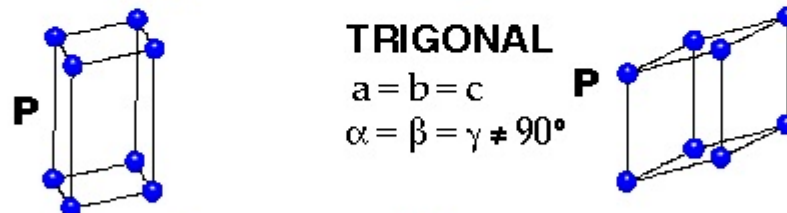


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

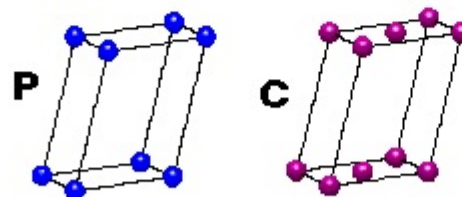
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

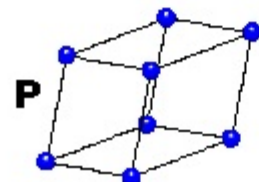
$$\beta \neq 120^\circ$$



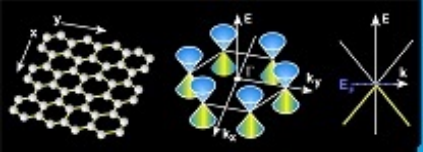
TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

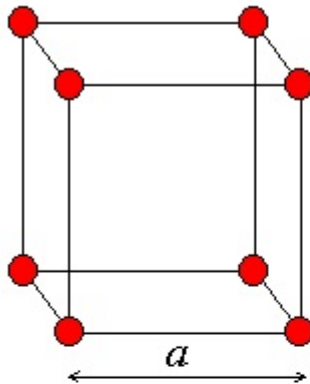
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



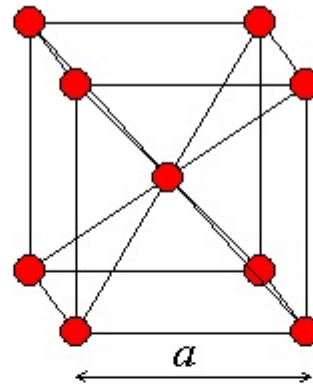
4 Types of Unit Cell
 P = Primitive
 I = Body-Centred
 F = Face-Centred
 C = Side-Centred
 +
 7 Crystal Classes
 → 14 Bravais Lattices



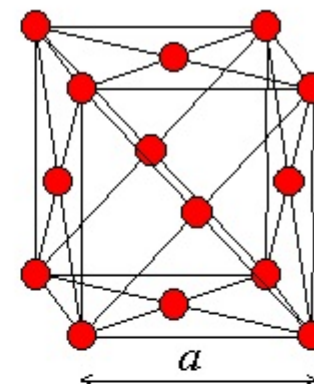
As Redes de Bravais Mais Simples:



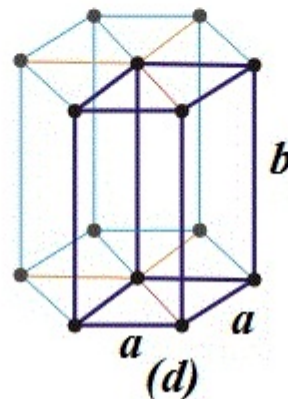
(a)



(b)

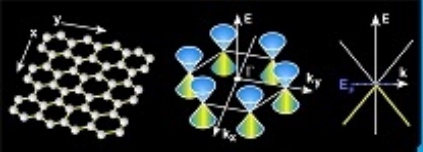


(c)



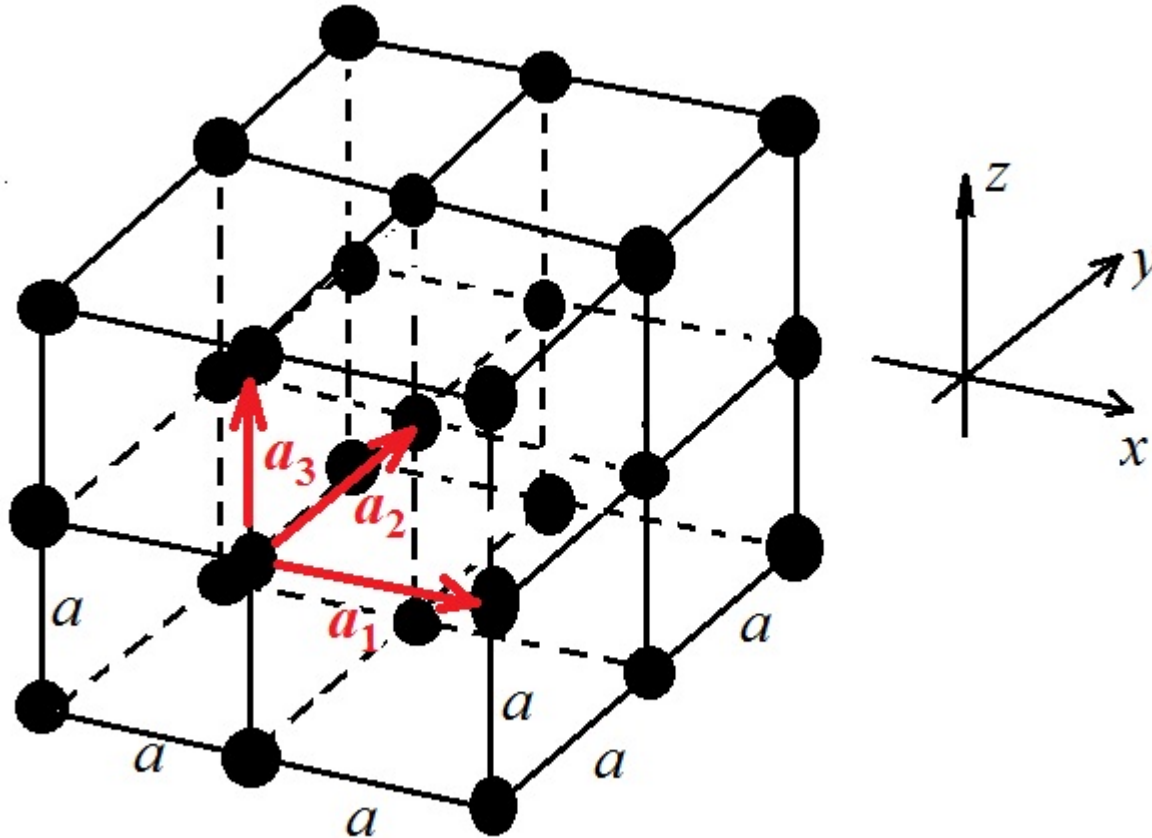
(d)

a) Rede Cúbica Simples (SC), b) Rede Cúbica de Corpo Centrado (BCC), c) Rede Cúbica de Face Centrada (FCC), d) Hexagonal.

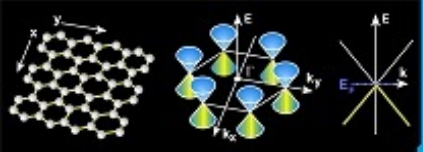


Convenção dos Vetores Primitivos das Principais Redes

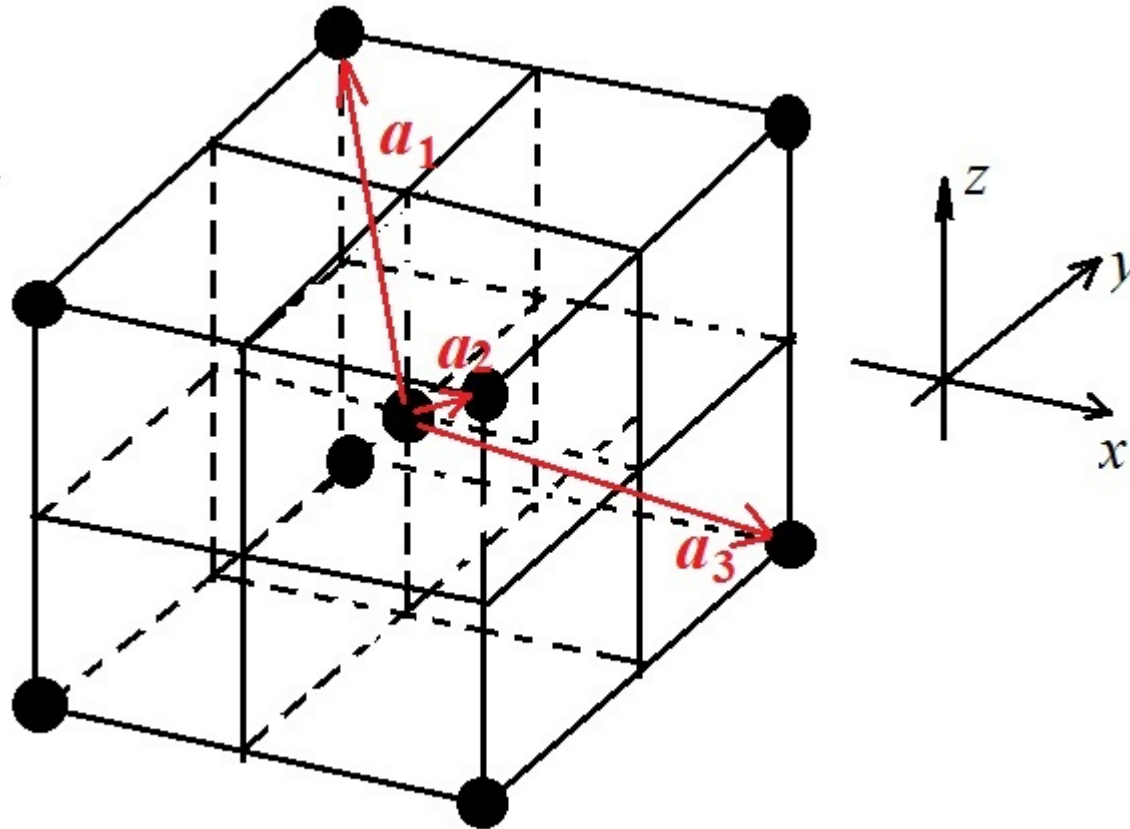
Rede SC:



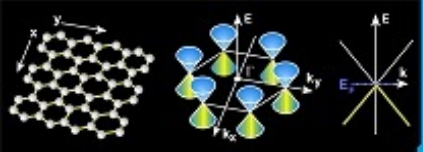
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} , \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}} , \mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}} \quad (3)$$



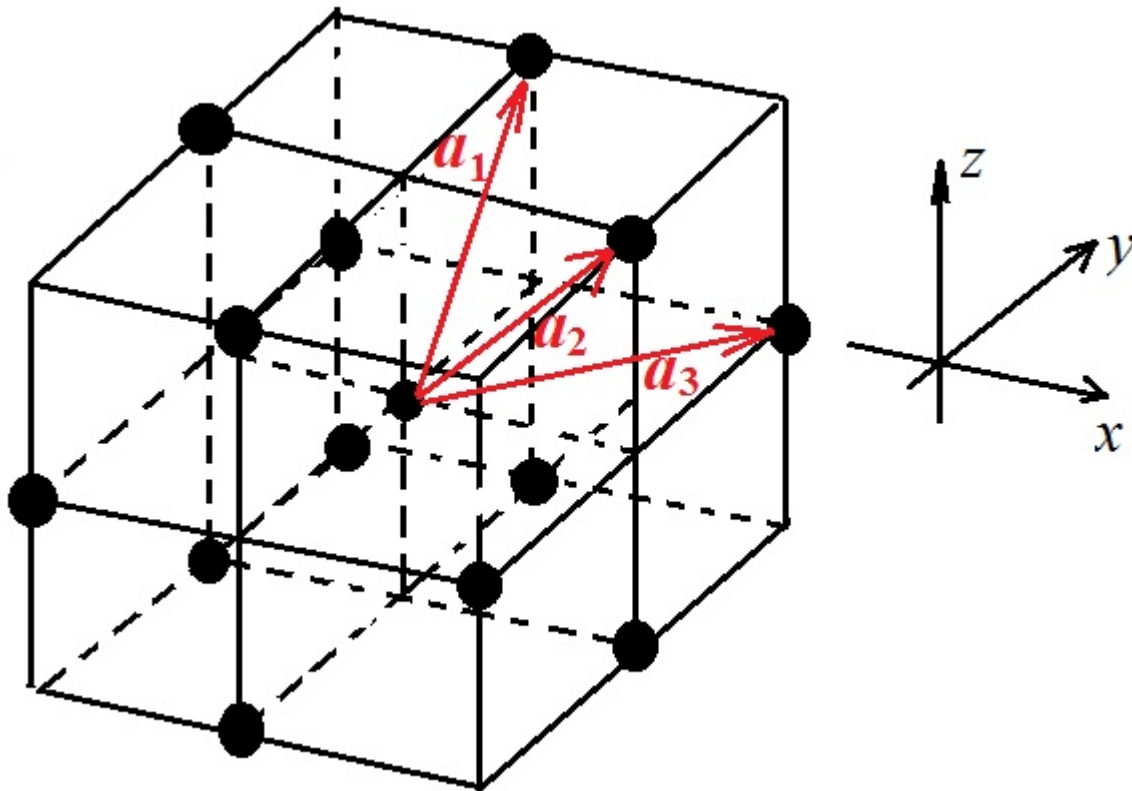
Rede BCC:



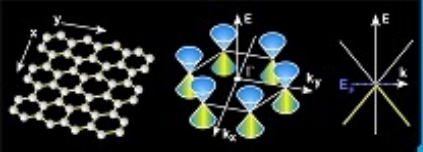
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) , \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (4)$$



Rede FCC:



$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) , \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (5)$$

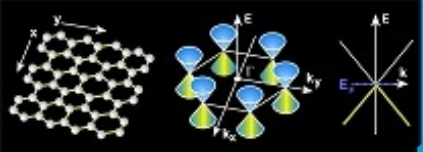


● Elementos com Estrutura Cristalina FCC Monoatômica (Aschcroft/Mermin

SSP)

Elemento	$a(\text{Å})$	Elemento	$a(\text{Å})$	Elemento	$a(\text{Å})$
Ar	5.26 ²	Ir	3.84	Pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72 ¹	Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43 ²	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β -Co	3.55	Pd	3.89	Xe	6.20 ¹
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

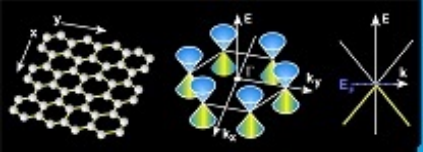
¹ a 58K; ² a 4.2K. Outros casos em temperatura ambiente.



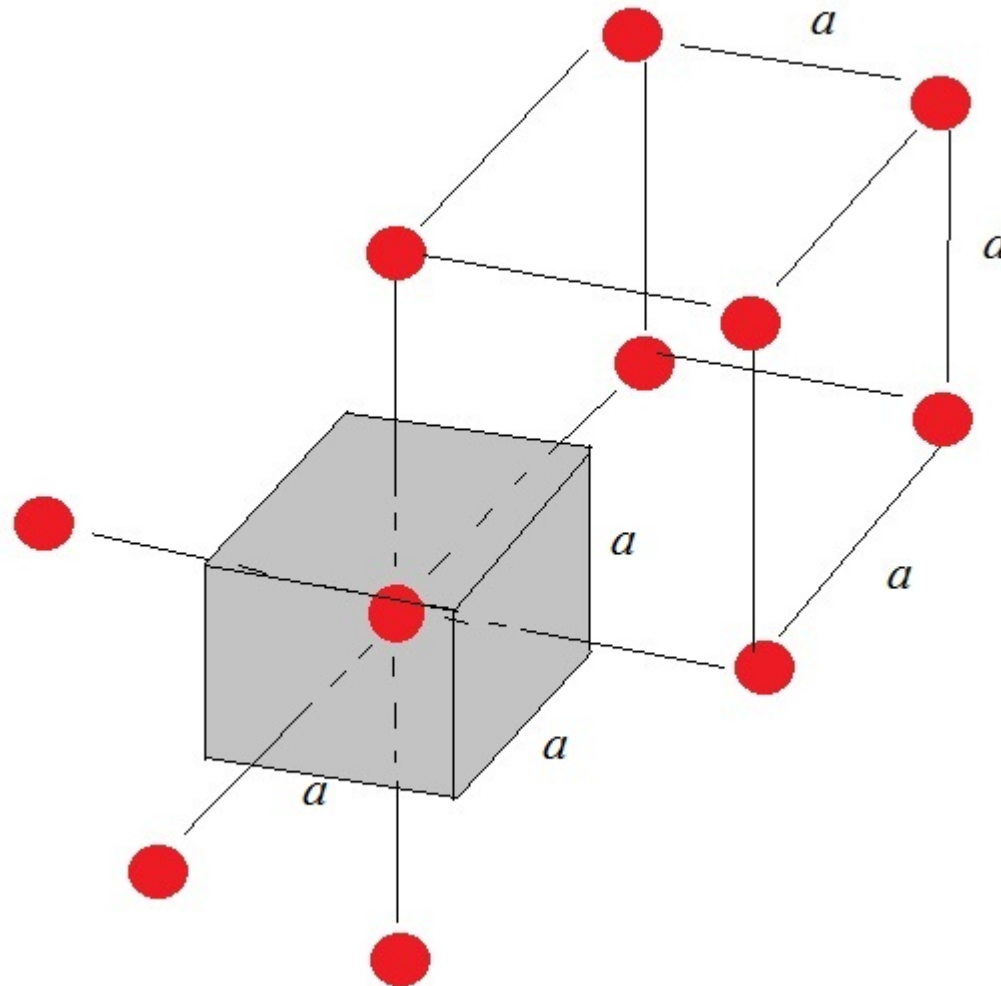
- Elementos com Estrutura Cristalina BCC Monoatômica (schcroft/Mermin SSP)

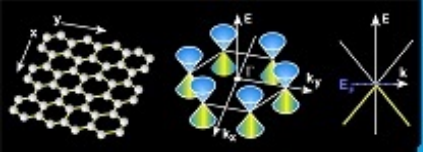
Elemento	$a(\text{Å})$	Elemento	$a(\text{Å})$	Elemento	$a(\text{Å})$
Ba	5.02	Li	3.49 ¹	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 ¹	Na	4.23 ²	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	W	3.16
K	5.23 ²	Rb	5.59 ²		

¹ a 78K; ² a 5K. Outros casos em temperatura ambiente.

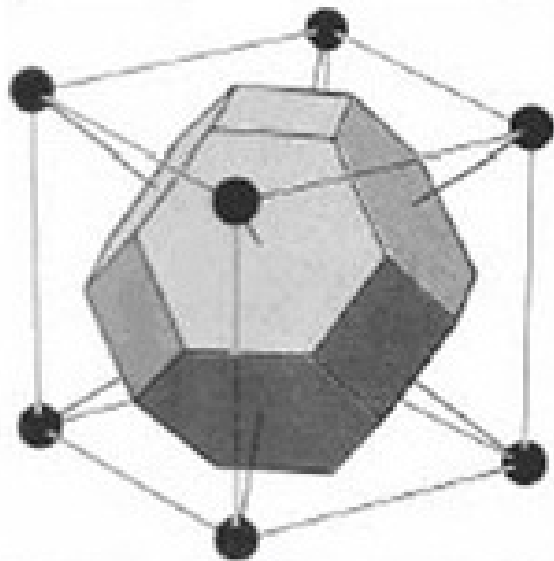


⇒ Obtenção da Cella de Wigner-Seitz para a Rede Cúbica Simples:

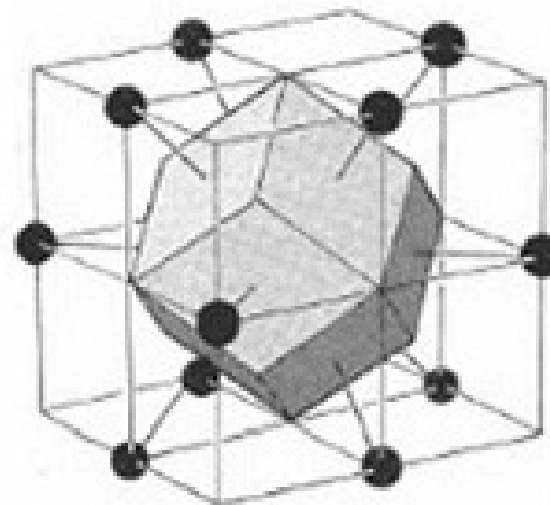




⇒ Cella de Wigner-Seitz para as Redes BCC e FCC:

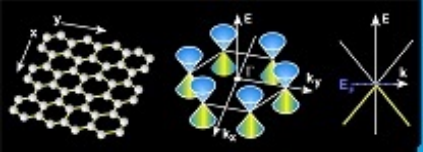


(a)



(b)

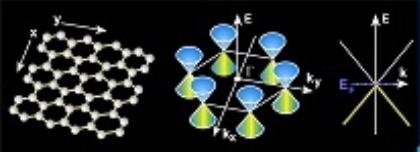
Cella de Wigner-Seitz das Redes Cúbicas (a) BCC e (b) FCC.



Estrutura Cristalina: Redes de Bravais com uma base

⇒ Existem cristais cuja descrição necessita da descrição detalhado do arranjo dos átomos por trás de uma rede de Bravais. Esse arranjo atômico é denominado **base** e pode ser composto de dois ou mais átomos.

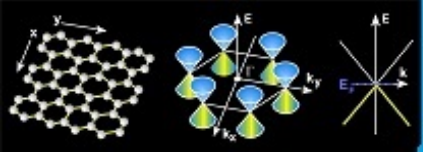
⇒ A rede de Bravais não é gerada pelos átomos individualmente mas pela base. **Uma estrutura cristalina consiste de cópias idênticas de uma mesma entidade física, localizadas nos pontos de uma rede de Bravais.**



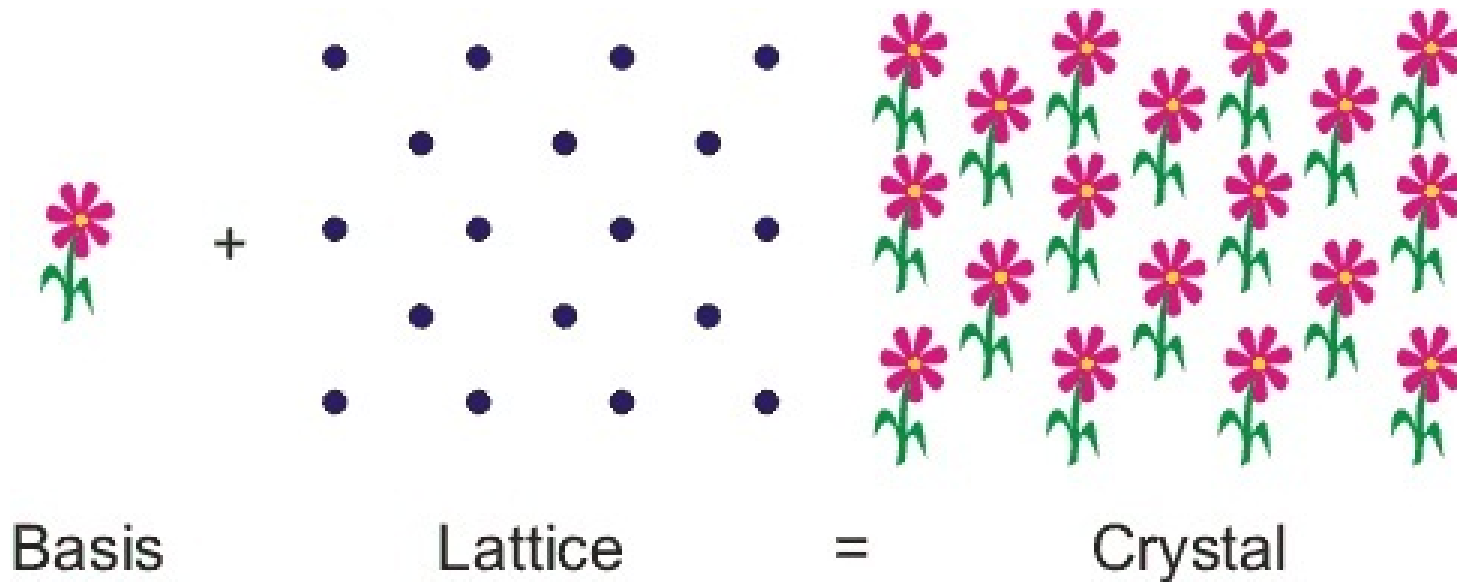
⇒ Exemplo: estrutura de colméia (honeycomb).

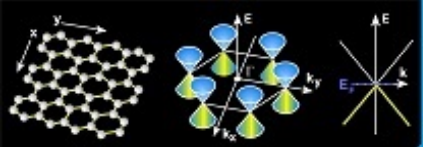
- Os átomos nos vértices dos hexágonos não formam uma rede de Bravais individualmente. Todavia agrupando dois átomos inequivalentes A e A' para formar uma base, podemos construir toda a rede.

⇒ Estruturas importantes: HCP, Diamante, Blenda de Zinco, Cloreto de Sódio, Cloreto de Césio.

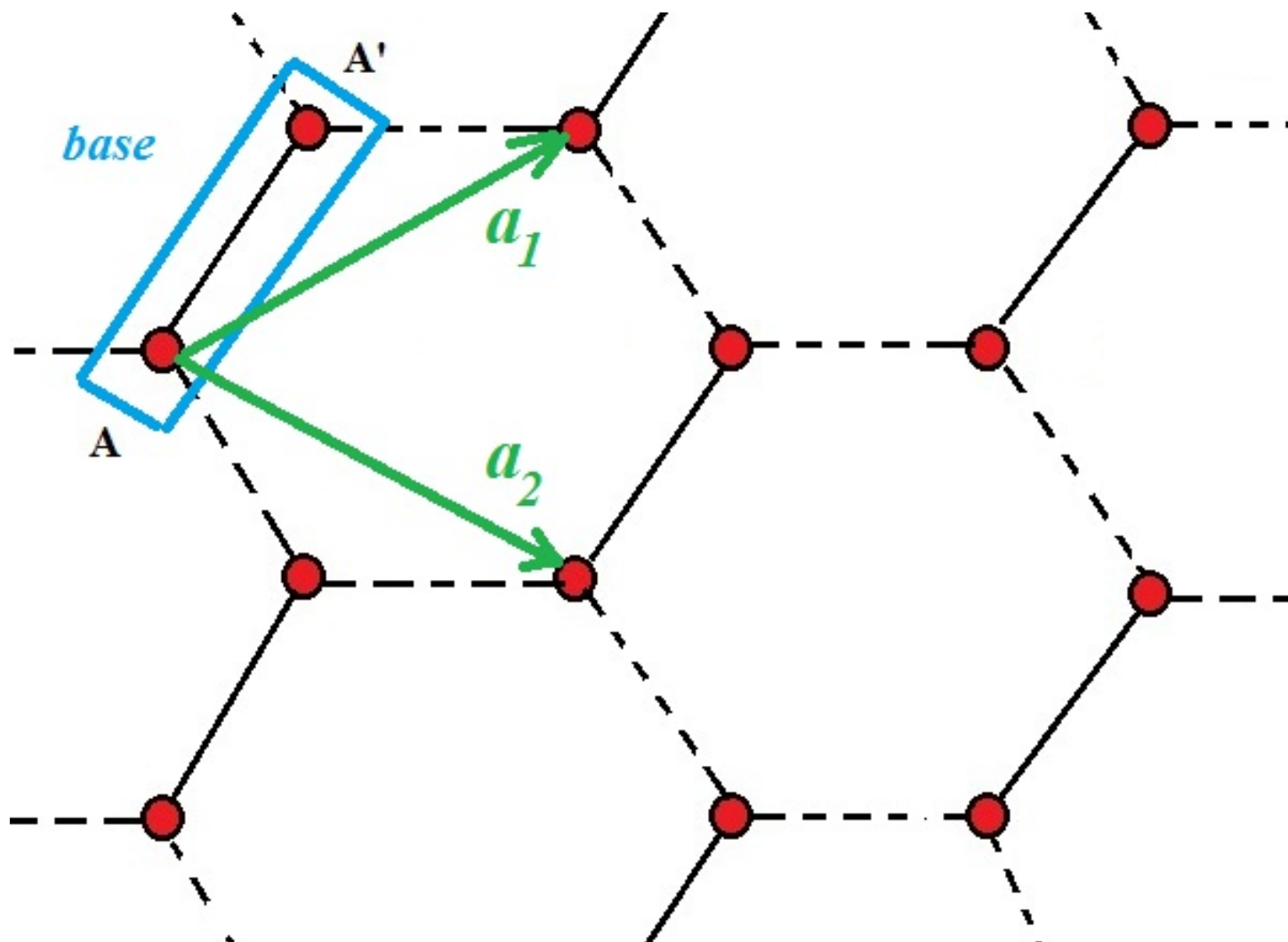


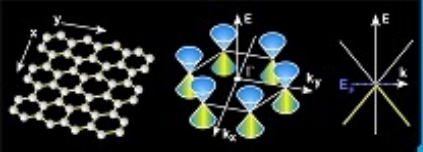
- Estrutura Cristalina: um objeto (base) se repete identicamente em todos os pontos definidos pela rede de Bravais.



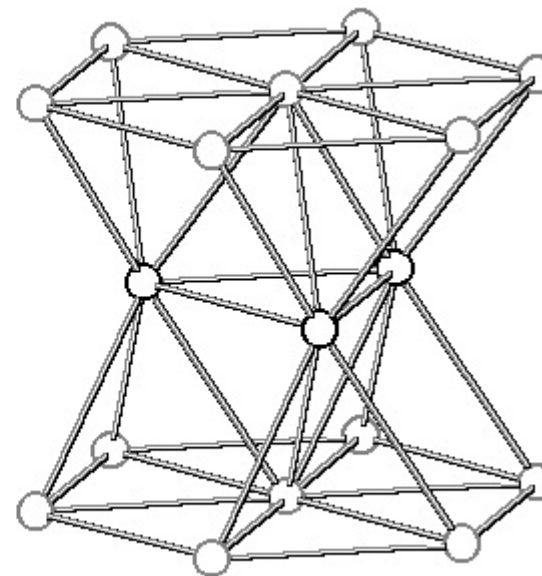
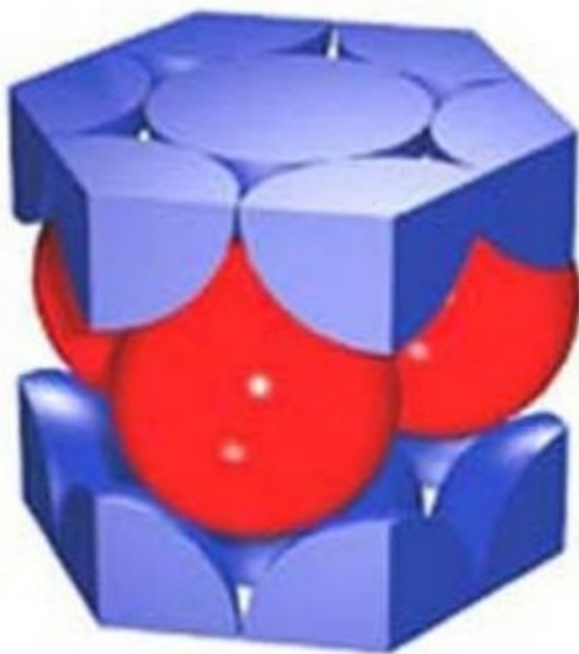


A colméia forma uma rede de Bravais com base em duas dimensões. A base é formada pelos átomos A e A' e vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 .

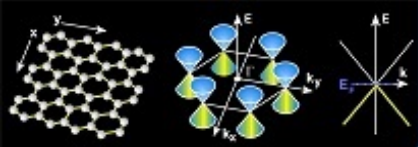




Estrutura HCP (Hexagonal Close-Packed)



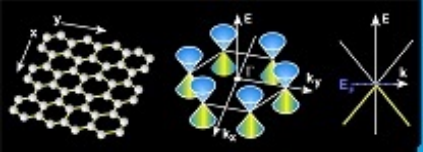
- Corresponde a duas redes de Bravais hexagonais simples interpenetrantes.



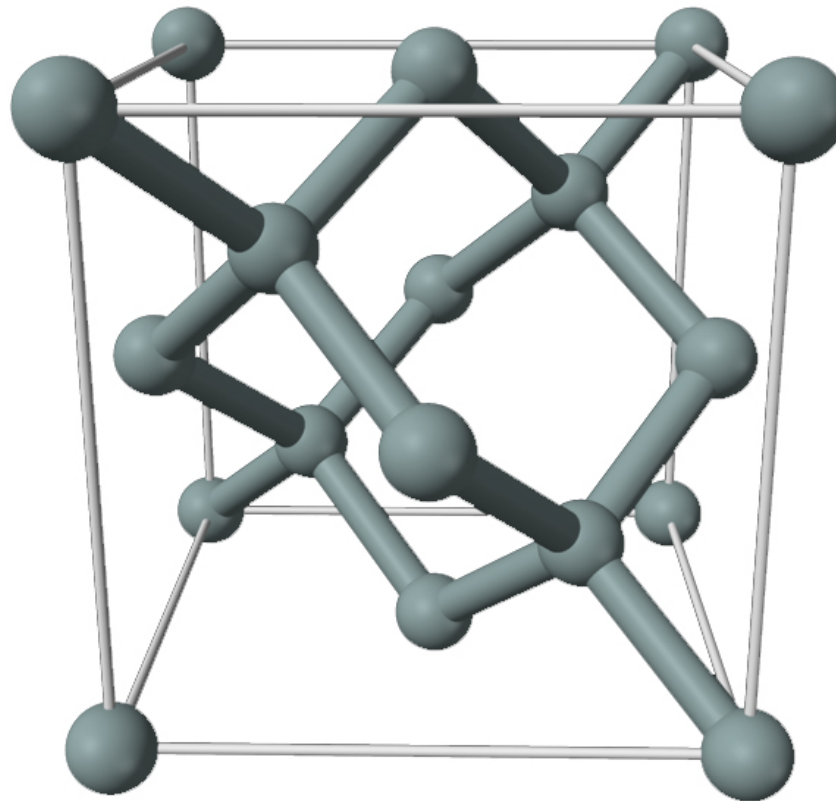
- Elementos com Estrutura Cristalina HCP

Elemento	$a(\text{Å})$	c	c/a	Elemento	$a(\text{Å})$	c	c/a
Be	2.29	3.58	1.56	Os	2.74	4.32	1.58
Cd	2.98	5.62	1.89	Pr	3.67	5.92	1.61
Ce	3.65	5.96	1.63	Re	2.76	4.46	1.63
α -Co	2.51	4.07	1.62	Ru	2.70	4.28	1.59
Dy	3.59	5.65	1.57	Sc	3.31	5.27	1.59
Er	3.56	5.59	1.57	Tb	3.60	5.69	1.58
Gd	3.64	5.78	1.59	Ti	2.95	4.69	1.59
He	3.57	5.83	1.63	Tl	3.46	5.53	1.60
La	3.75	6.07	1.62	Y	3.65	5.73	1.57
Lu	3.50	5.55	1.59	Zn	2.66	4.95	1.86
Mg	3.21	5.21	1.62	Zr	3.23	5.15	1.59
Nd	3.66	5.90	1.61				

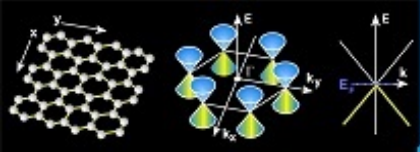
He a 2K. Outros casos em temperatura ambiente. Caso ideal: $c/a = 1.63$.



Estrutura Diamante

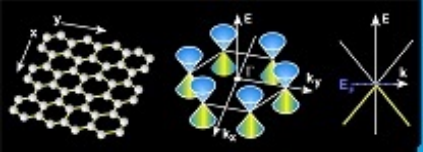


- Duas redes FCC interpenetrantes: obtida a partir de uma rede FCC com uma base de dois átomos iguais, um deles no vértice de um cubo dado como origem $\mathbf{0}$ e o outro em $\frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. Encontrada no diamante, e semicondutores como o Ge e o Si.

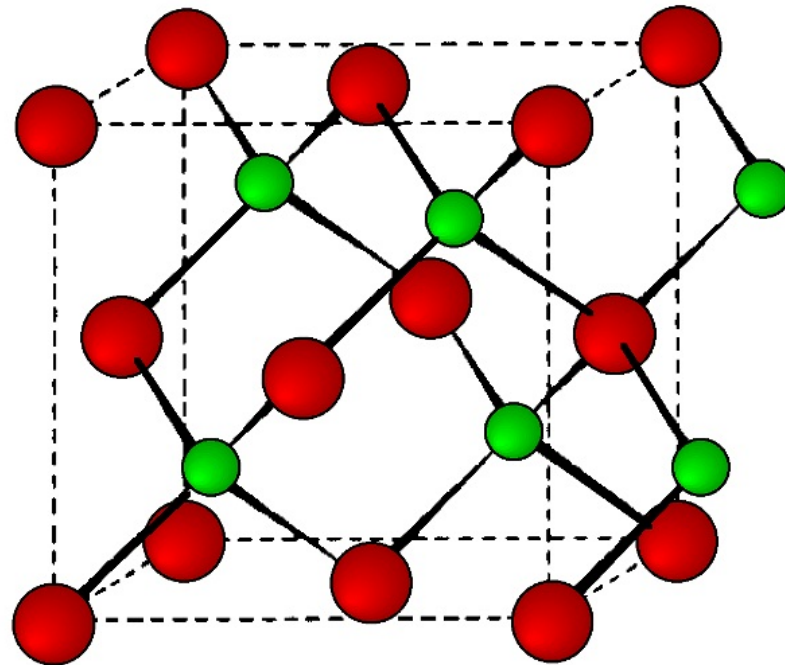


- Elementos com Estrutura Diamante

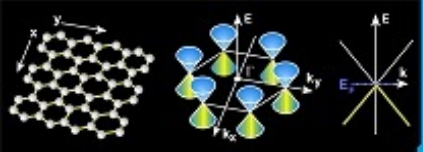
Elemento	Lado do Cubo $a(\text{Å})$
C(diamante)	3.57
Si	5.43
Ge	5.66
α -Sn	6.49



Estrutura Blenda de Zinco

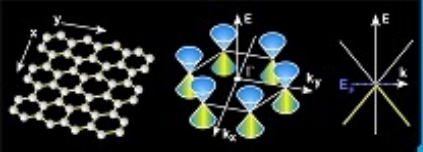


- Similar à estrutura diamante, mas a base é formada por átomos diferentes: duas redes FCC interpenetrantes, com base diatômica (dois átomos distintos), um no vértice de um cubo dado como origem $\mathbf{0}$ e outro em $\frac{a}{4}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. Um exemplo é o GaAs.

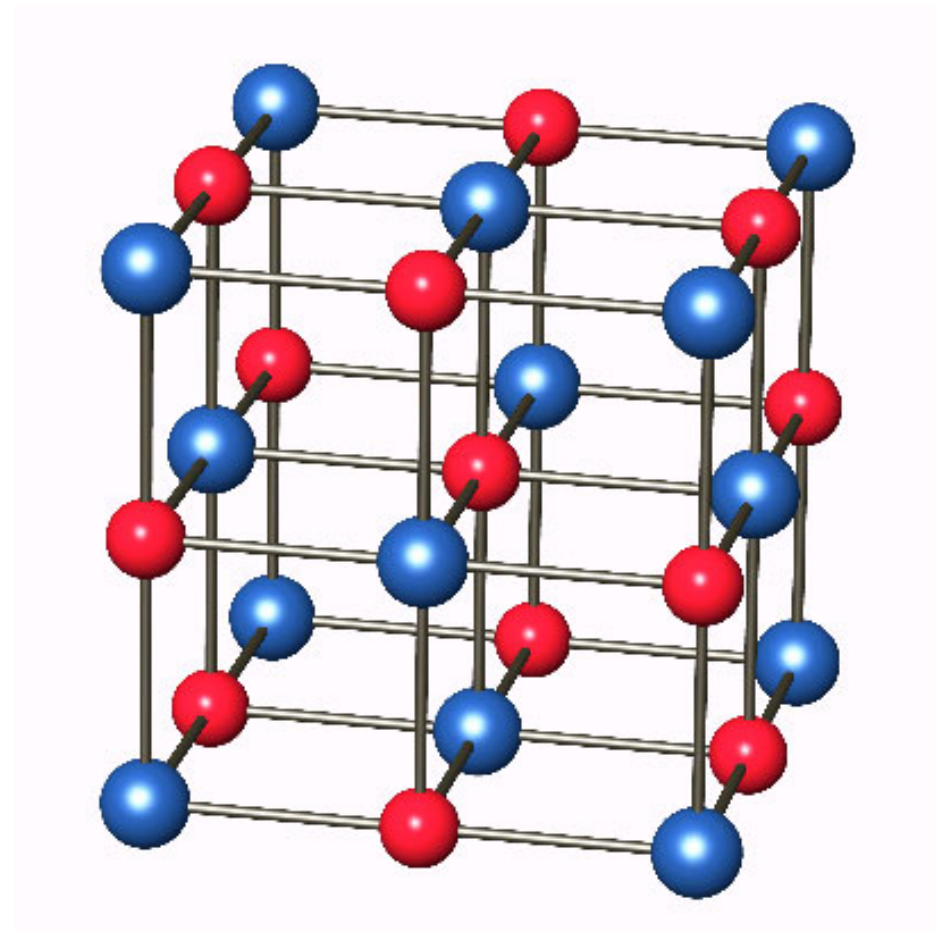


- Elementos com Estrutura Zincoblenda

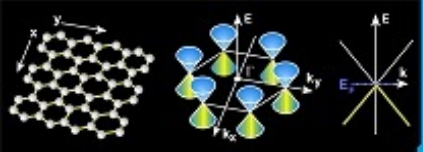
Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$
CuF	4.26	ZnS	5.41	AlSb	6.13
CuCl	5.41	ZnSe	5.67	GaP	5.45
CuBr	5.69	ZnTe	6.09	GaAs	5.65
CdTe	6.48	InP	5.87	InAs	6.04
HgSe	6.08	InSb	6.48	MnSe	5.82
AlAs	5.62	BeTe	5.54	SiC	4.35



Estrutura Cloreto de Sódio

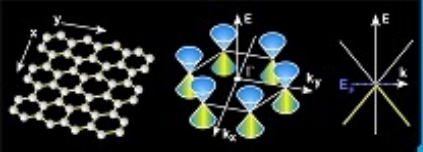


- É descrita por uma rede de Bravais FCC com base de dois íons em $\mathbf{0}$ (sódio) e $\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$ (cloro).

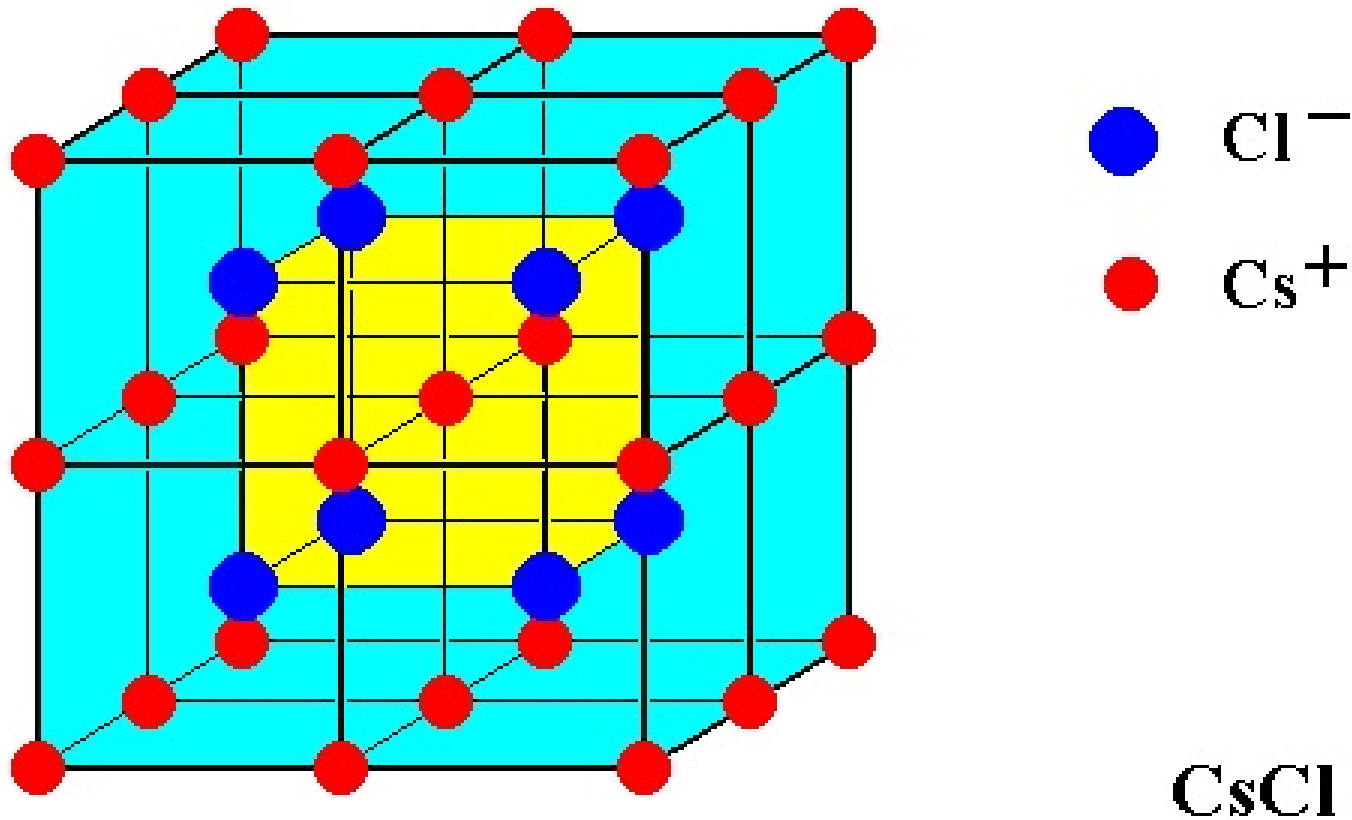


- Elementos com Estrutura NaCl

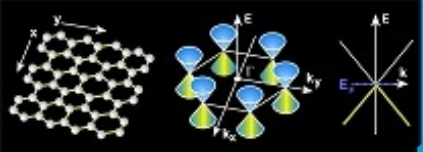
Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$
LiF	4.02	LiCl	5.13	NaCl	5.64
KCl	6.29	RbF	5.64	AgF	4.92
MgO	4.21	CaO	4.81	CsF	6.01
CaTe	6.34	BaO	5.42	NaF	4.62



Estrutura Cloreto de Césio

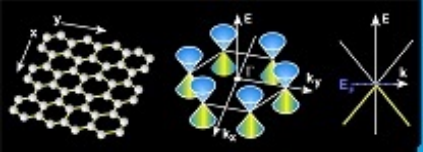


- É descrita por uma rede de Bravais SC com base de dois íons em $\mathbf{0}$ (césio) e $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ (cloro).



- Elementos com Estrutura CsCl

Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$
CsCl	4.12	TlCl	3.83
CsBr	4.29	TlBr	3.97
CsI	4.57	TlI	4.20



Rede Recíproca

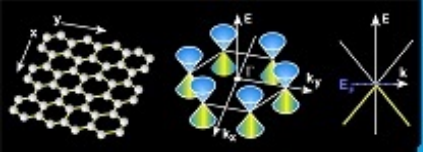
⇒ Cada célula unitária é equivalente às demais, e aquela unidade primitiva se repete periodicamente por todo o cristal.

↪ O potencial de interação a qual elétrons do material estão sujeitos, criado pelos íons da rede cristalina deve ser o mesmo em dois pontos do cristal que diferem por um vetor de translação \mathbf{R} .

↪ Em outras palavras, o potencial a que os elétrons estão sujeitos deve ter a periodicidade da rede cristalina:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} \pm \mathbf{R}) , \quad (6)$$

onde $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ é uma translação na rede.

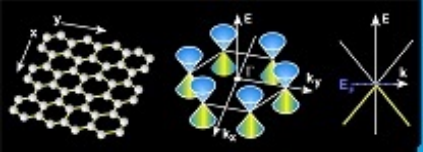


↪ Podemos definir um operador de translação $\hat{\tau}(\mathbf{R})$, da seguinte forma:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R}) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{p} \right] = \exp [-\mathbf{R} \cdot \nabla] , \quad (7)$$

Observe que operando sobre uma função $\psi(\mathbf{r})$ temos:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \exp [-\mathbf{R} \cdot \nabla] \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \mathbf{R} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) + \dots = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) .$$



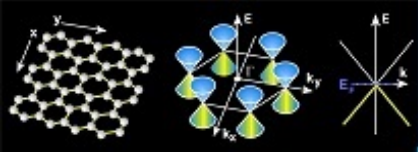
→ O potencial $V(\mathbf{r})$, dito potencial cristalino, a que estão sujeitos os elétrons é invariante por translações, e nesse caso pode ser expandido em séries de Fourier!

$$\hat{\mathbf{t}}(\mathbf{R})V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) .$$

→ Se consideramos o Hamiltoniano de um elétron na presença do potencial cristalino, teremos dois termos:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) ,$$

sendo o termo cinético obviamente invariante por translações.



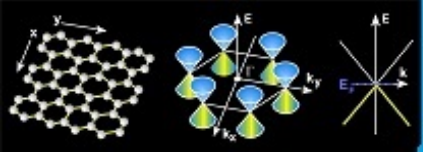
↪ Observe que $\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H} = \hat{H}$, se a translação realizada pertence ao grupo da simetria de translações de \hat{H} , ou seja, se \mathbf{R} é um vetor de translação que leva de um ponto a outro equivalente na rede cristalina.

Agora consideremos a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) ,$$

aplicando a seguir o operador de translações:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\hat{\tau}^{-1}(\mathbf{R})\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = E\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) ,$$



↪ Observe que:

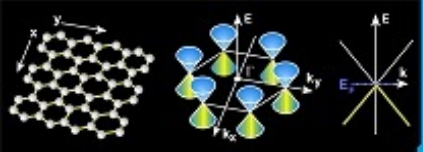
$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\hat{\tau}^{-1}(\mathbf{R}) = \hat{H}$$

uma vez que temos uma transformação de similaridade.

Por outro lado:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) ,$$

mas $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ deve ter a mesma energia que $\psi(\mathbf{r})$. Dessa forma, $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ deve ser idêntica a $\psi(\mathbf{r})$ a menos de uma fase, que pode ser expressa na forma $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$!!!



↪ Def.: Rede Recíproca e Zonas de Brillouin

Uma vez que o potencial cristalino é periódico, poderá ser expandido em séries de Fourier:

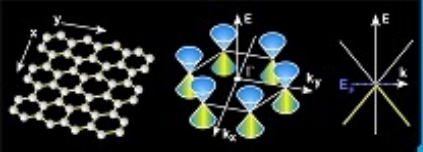
$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

Aplicando uma translação temos:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_n V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} ,$$

A condição de periodicidade $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ somente se satisfaz se:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2m\pi , m = 0, 1, 2, 3, 4... , \quad (8)$$



↪ Escrevendo $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, temos:

$$\mathbf{K} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = 2m\pi ,$$

Definindo três novos vetores:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3}{\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)} , \quad (9)$$

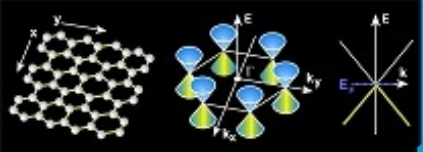
$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{a}}_3 \times \hat{\mathbf{a}}_1}{\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)} , \quad (10)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{a}}_1 \times \hat{\mathbf{a}}_2}{\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)} , \quad (11)$$

podemos escrever simplesmente:

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 , \quad (12)$$

onde (m_1, m_2, m_3) pertencem aos números inteiros.



⇒ Os vetores $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ formam a base para qualquer translação no cristal no *espaço real*, os vetores $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ definem uma base de translações no espaço dos vetores \mathbf{K} denominado *espaço recíproco*.

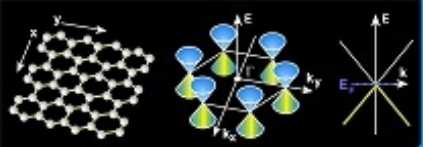
↪ Nesse espaço também temos uma rede periódica. O espaço real e o espaço recíproco são duais na análise de Fourier.

• **A primeira zona de Brillouin corresponde à célula unitária de Wigner-Seitz do espaço recíproco** e tem um volume recíproco dado por:

$$V_{\text{rec}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v} .$$

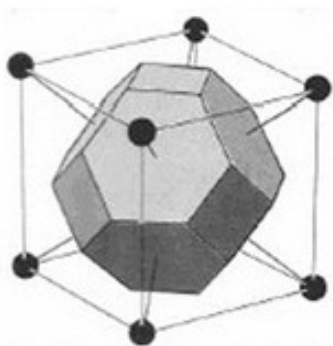
onde $v = \hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)$.

↪ Podem-se definir zonas de Brillouin de maior ordem. Estendendo até a 2ª. ZB temos 2 vezes o volume da célula unitária do espaço recíproco e assim sucessivamente.



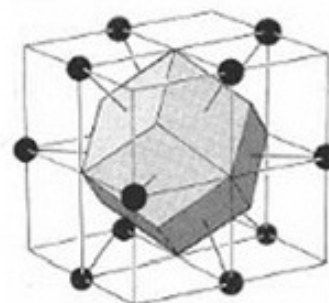
Relação entre as redes direta e recíproca para estrutura FCC e BCC.

Rede Direta

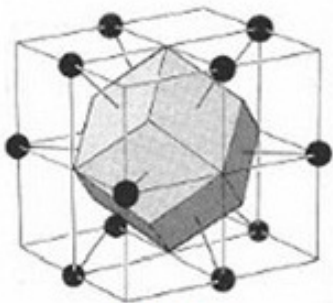
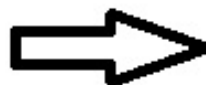


BCC

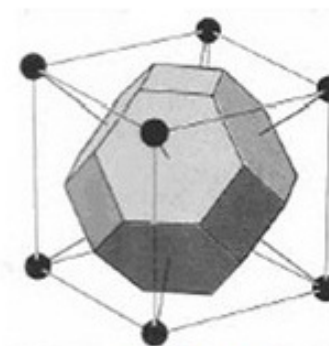
Rede Recíproca



FCC

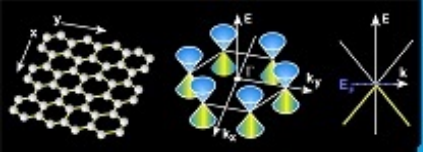


FCC



BCC





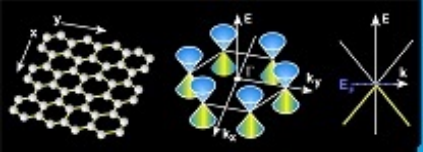
Planos da Rede e Índices de Miller

⇒ Há uma relação íntima entre os vetores da rede recíproca e os planos definidos pelos pontos da rede direta.

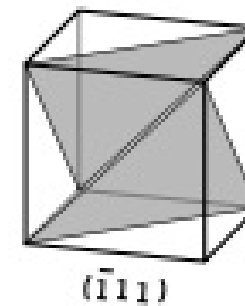
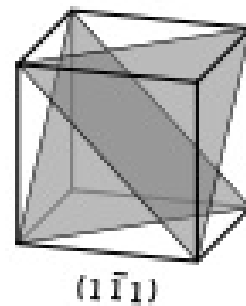
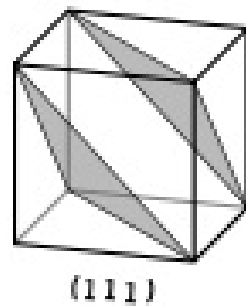
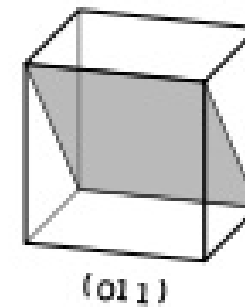
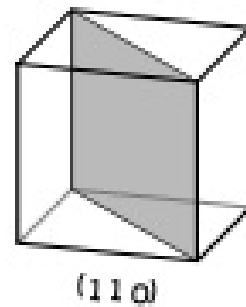
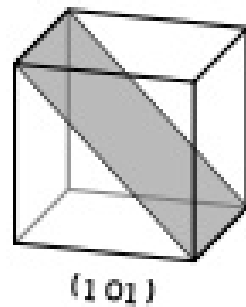
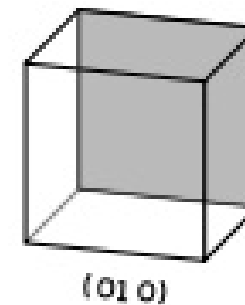
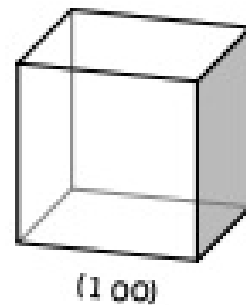
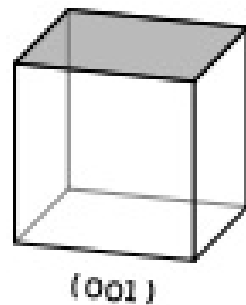
⇒ Para cada família de planos de uma rede de Bravais no espaço real (rede direta) separados por uma distância d há um conjunto de vetores \mathbf{K} da rede recíproca que são perpendiculares a esses planos. O menor deles terá comprimento $|\mathbf{K}| = 2\pi/d$.

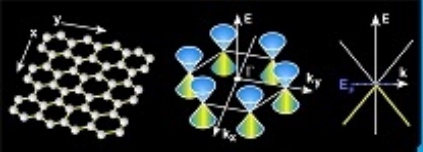
⇒ Alternativamente, para cada \mathbf{K} da rede recíproca há uma família de planos normais a \mathbf{K} .

⇒ Os **Índices de Miller** de um plano da rede são as coordenadas do menor vetor da rede recíproca normal àquele plano, com relação a um conjunto específico de vetores primitivos da rede recíproca. Portanto **o plano da rede com índices de Miller (h,k,l) é normal ao vetor da rede recíproca $\mathbf{K} = hb_1 + kb_2 + lb_3$.**



- Usualmente os índices de Miller são especificados em relação à rede cúbica simples.



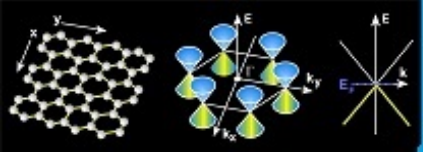


Simetrias Cristalinas e Classificação das Redes de Bravais

⇒ As operações de simetria em um cristal formam um grupo, denominado **Grupo Cristalino**.

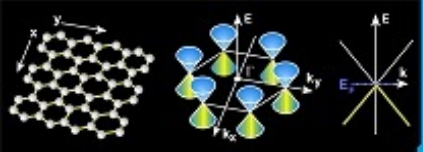
As operações de simetria em um cristal são as seguintes:

- 1- Translações pelos vetores da rede de Bravais;
- 2- Operações que deixam um ponto particular da rede fixo (rotações, reflexões);
- 3- Operações 1 e 2 combinadas.



⇒ As operações de simetria do tipo 2 que deixam o cristal invariante e um ponto fixo são denominadas **grupo de ponto cristalográfico**. • Há 32 grupos de ponto.

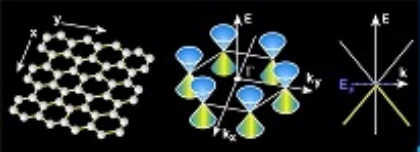
⇒ Considerando todas as simetrias geradas por 1, 2 e 3 existem 230 estruturas cristalográficas possíveis. Os grupos que as descrevem são denominados **grupos espaciais**.



- As simetrias do grupo de ponto cristalográfico são as seguintes:

Eixos de Rotações Próprias: Correspondem a rotações em torno de um eixo n -folded, ou seja somente são permitidas rotações por ângulos múltiplos inteiros de $2\pi/n$ em torno desse eixo. Para grupos cristalinos somente são permitidos os eixos com $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

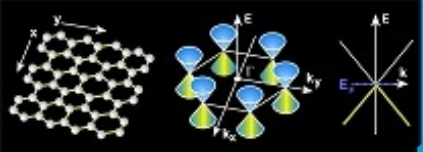
Planos de Reflexão: Dado um plano que passa por um ponto a simetria de reflexão corresponde à obtenção da imagem espelhada de um lado do plano para o outro lado.



Rotações Impróprias(ou roto reflexões): Corresponde à rotação seguida de uma reflexão por um plano perpendicular ao eixo.

Inversão: Dado um ponto fixo, considerado como origem do sistema de coordenadas, a inversão consiste em fazer a transformação $\mathbf{r} = (x, y, z) \rightarrow -\mathbf{r} = (-x, -y, -z)$. Toda rede de Bravais tem simetria de inversão.

Rotação-Inversão: Consiste de uma rotação própria pelo eixo n -folded, seguido de uma inversão.



- Notação usual para as operações de simetria:

- i - inversão

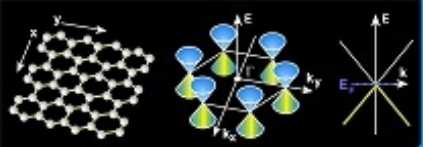
C_n - rotação por um múltiplo de $360^\circ/n$ em torno de um eixo n -folded, considerado vertical.

σ_h - reflexão por um plano horizontal, ou seja, perpendicular a um eixo C_n .

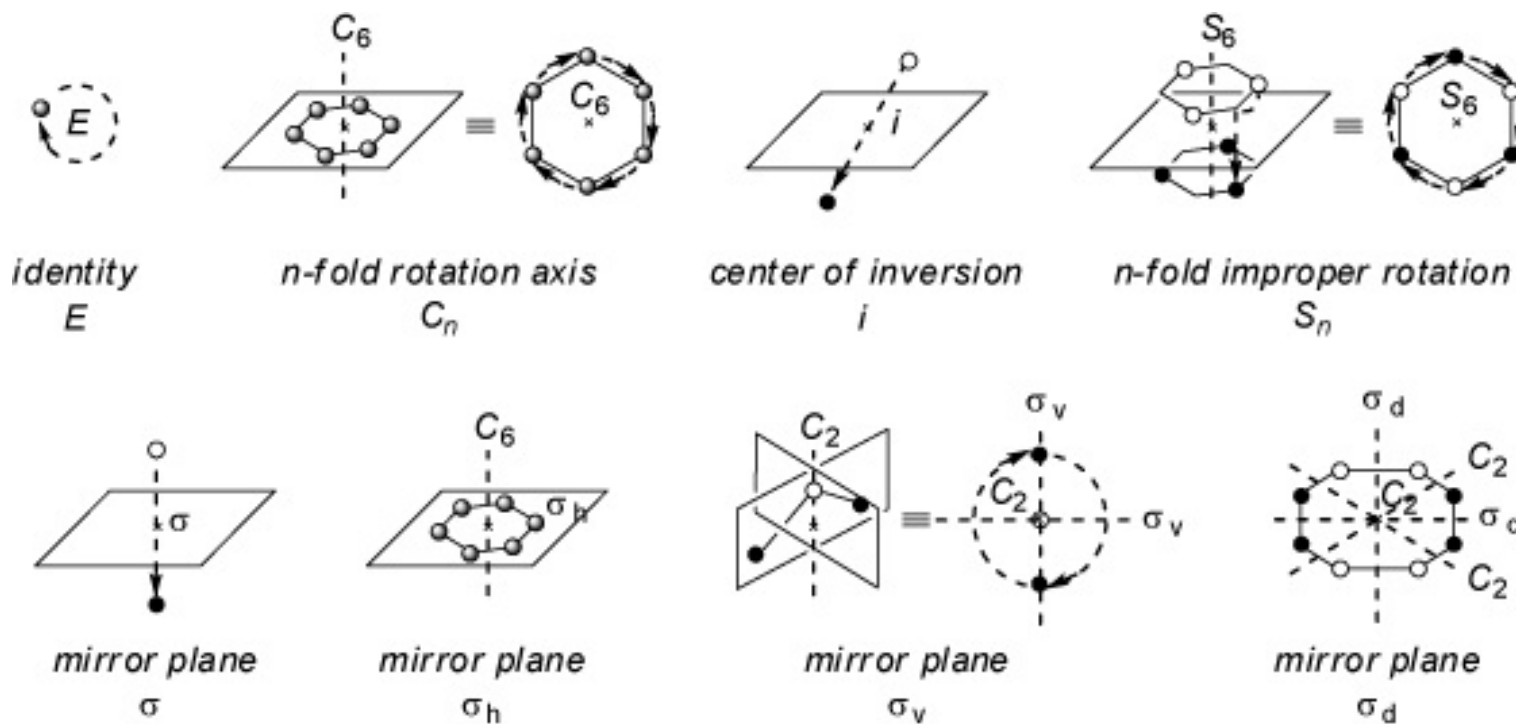
σ_v - reflexão por um plano vertical, ou seja, contendo o eixo C_n .

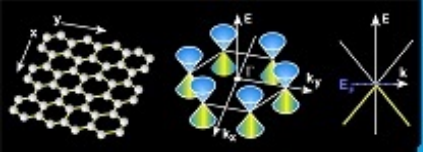
σ_d - reflexão por um plano vertical diagonal, obtido pela biseção do ângulo entre dois eixos 2-fold consistentes com a existência de um C_n .

S_n - rotação imprópria por um ângulo múltiplo de $360^\circ/n$ em torno de um eixo n -folded. A operação é dada por $S_n = \sigma_h C_n$.



Principais Operações de Simetria



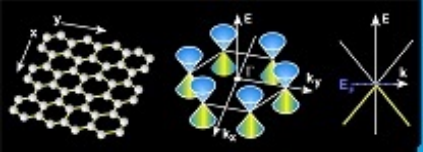


Em algumas estruturas cristalinas existem algumas combinações de translações seguidas de rotações ou reflexões, que separadamente não são simetrias do cristal:

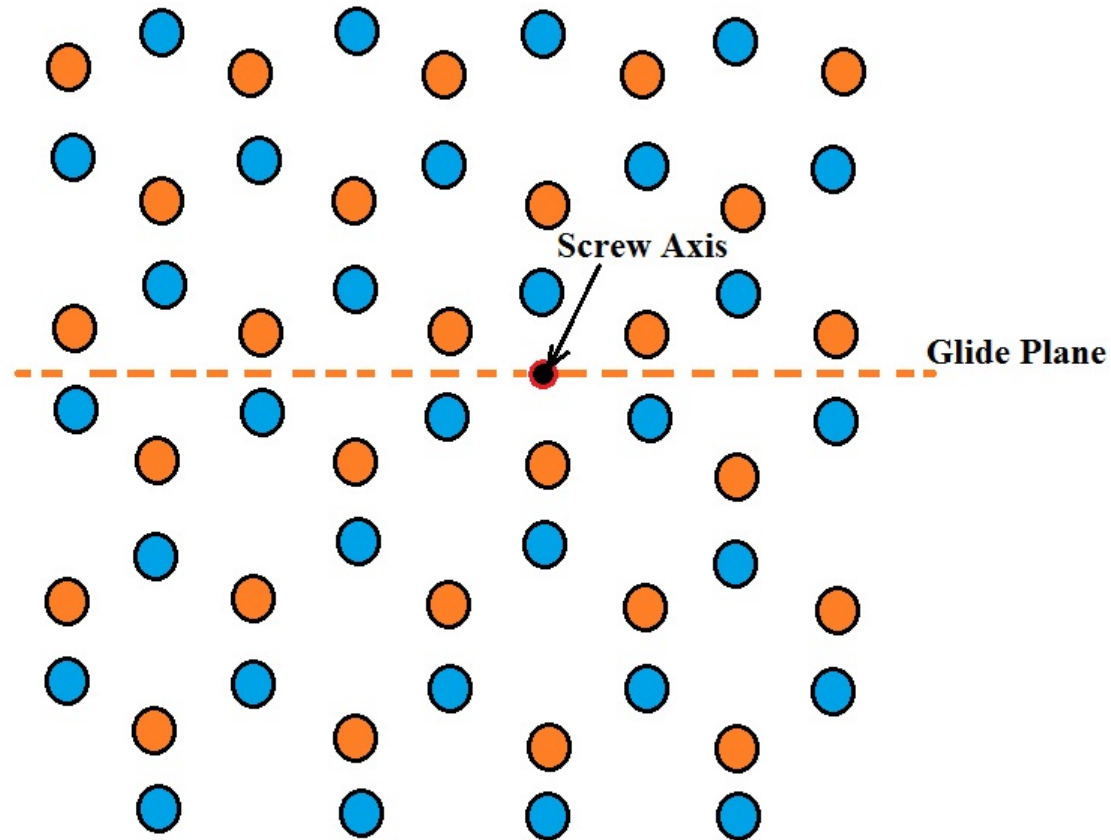
Planos de deslizamento (glide planes): consiste de uma translação por um vetor \mathbf{t} que não pertence à rede de Bravais, seguido de uma reflexão por um plano paralelo ao vetor \mathbf{t} .

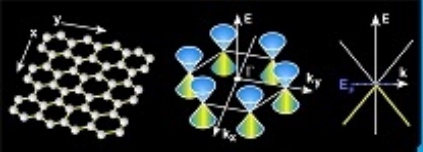
Eixos de Parafuso (screw axis): consiste de uma translação por um vetor \mathbf{t} não contido na rede de Bravais, seguido de uma rotação em torno de um eixo paralelo ao vetor \mathbf{t} .

- Um exemplo é a Rede HCP, que tem um plano de deslizamento e um eixo parafuso, conforme mostrado na figura a seguir.



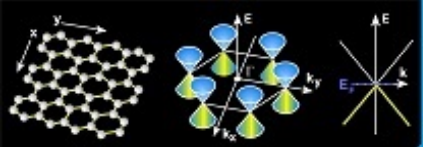
- Estrutura HCP com o Glide Plane e Screw Axis: os pontos da rede cristalina em vermelho estão a uma distância $c/2$ para dentro do plano mostrado em relação aos pontos em azul. Uma translação $\mathbf{t} = (c/2)\hat{\mathbf{z}}$ deve ser seguida de uma reflexão no plano mostrado para colocar o cristal na forma idêntica. De modo similar uma translação $\mathbf{t} = (c/2)\hat{\mathbf{z}}$ seguida de uma rotação em torno de \mathbf{t} traz o cristal à sua forma original.





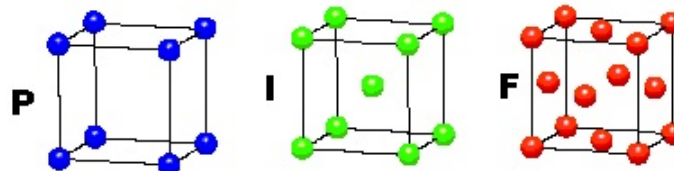
Projeções Esterográficas dos Grupos de Ponto

- ⇒ São representações gráficas dos grupos de ponto cristalográficos.
- ⇒ Considera-se uma esfera e um ponto no hemisfério superior, que é marcado com um \cdot . A partir daí todas as rotações obtidas por C_n são marcadas por \cdot .
- ⇒ Os pontos obtidos por alguma operação de simetria que fiquem no hemisfério inferior são marcadas com \circ .
- ⇒ Por exemplo a inversão de um ponto marcado no hemisfério superior \cdot aparecerá na projeção no lado diametralmente oposto e marcado com um \circ .

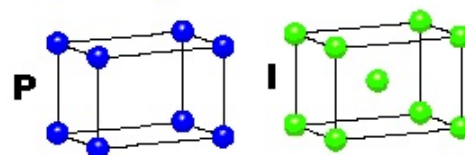


Apenas para lembrar, repetimos abaixo as 14 Redes de Bravais:

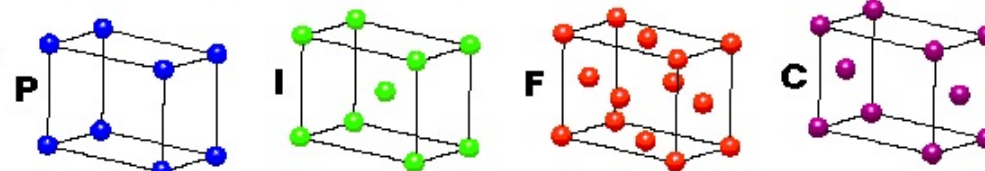
CUBIC
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



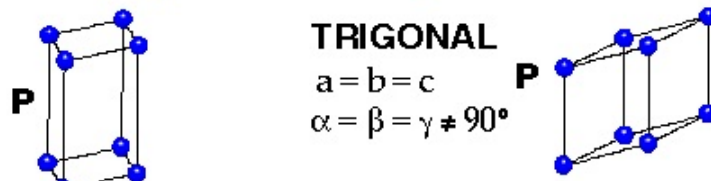
TETRAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



ORTHORHOMBIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

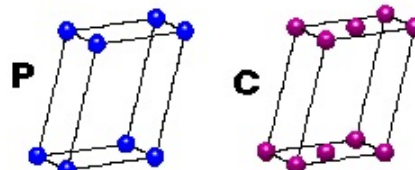


HEXAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$

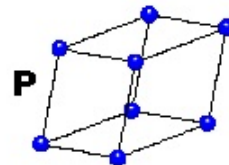


TRIGONAL
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

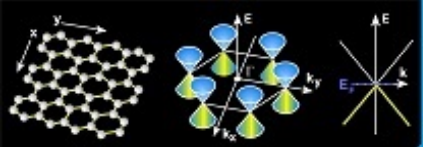
MONOCLINIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



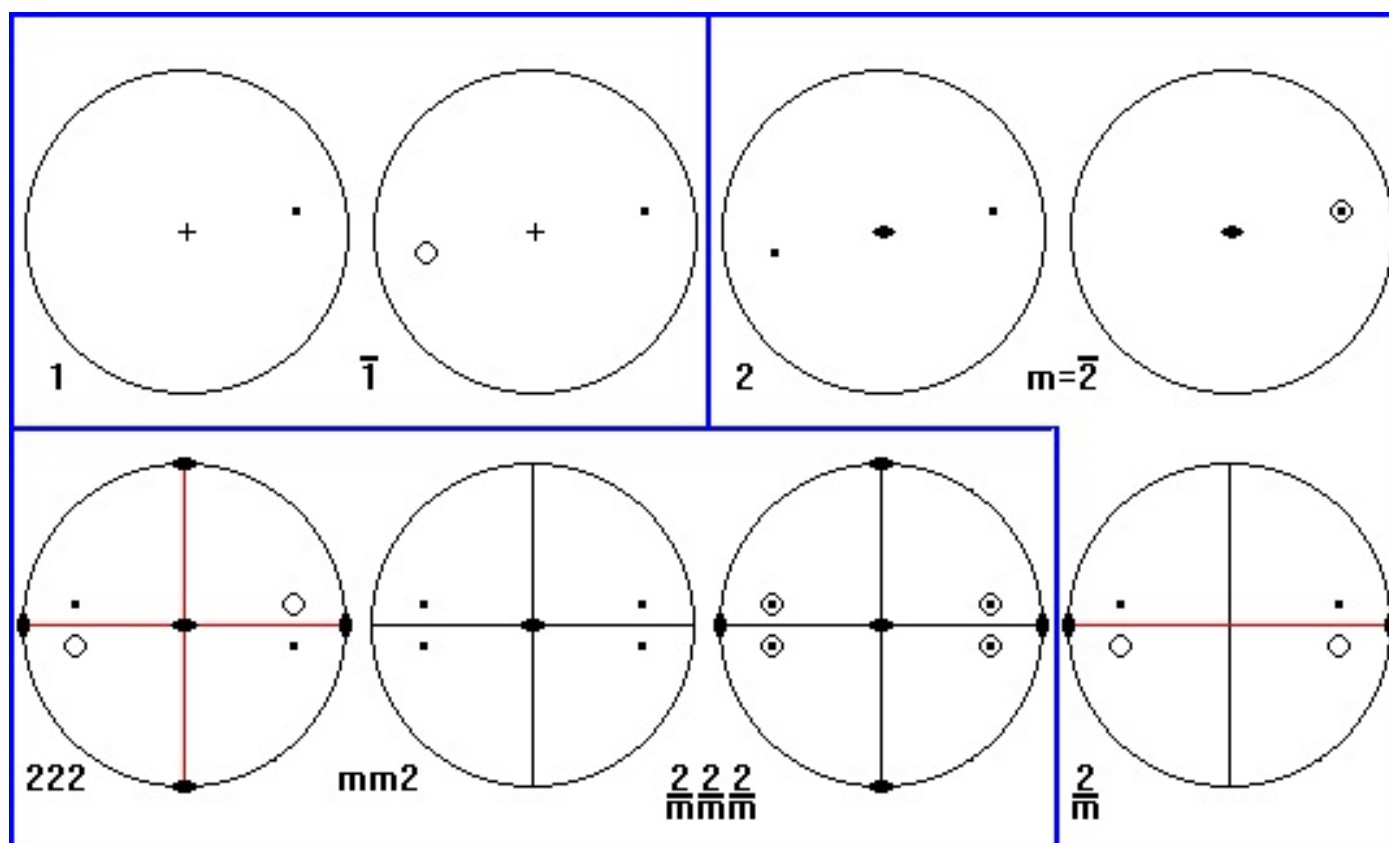
TRICLINIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

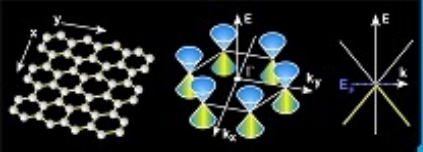


4 Types of Unit Cell
 P = Primitive
 I = Body-Centred
 F = Face-Centred
 C = Side-Centred
 +
7 Crystal Classes
 → **14 Bravais Lattices**

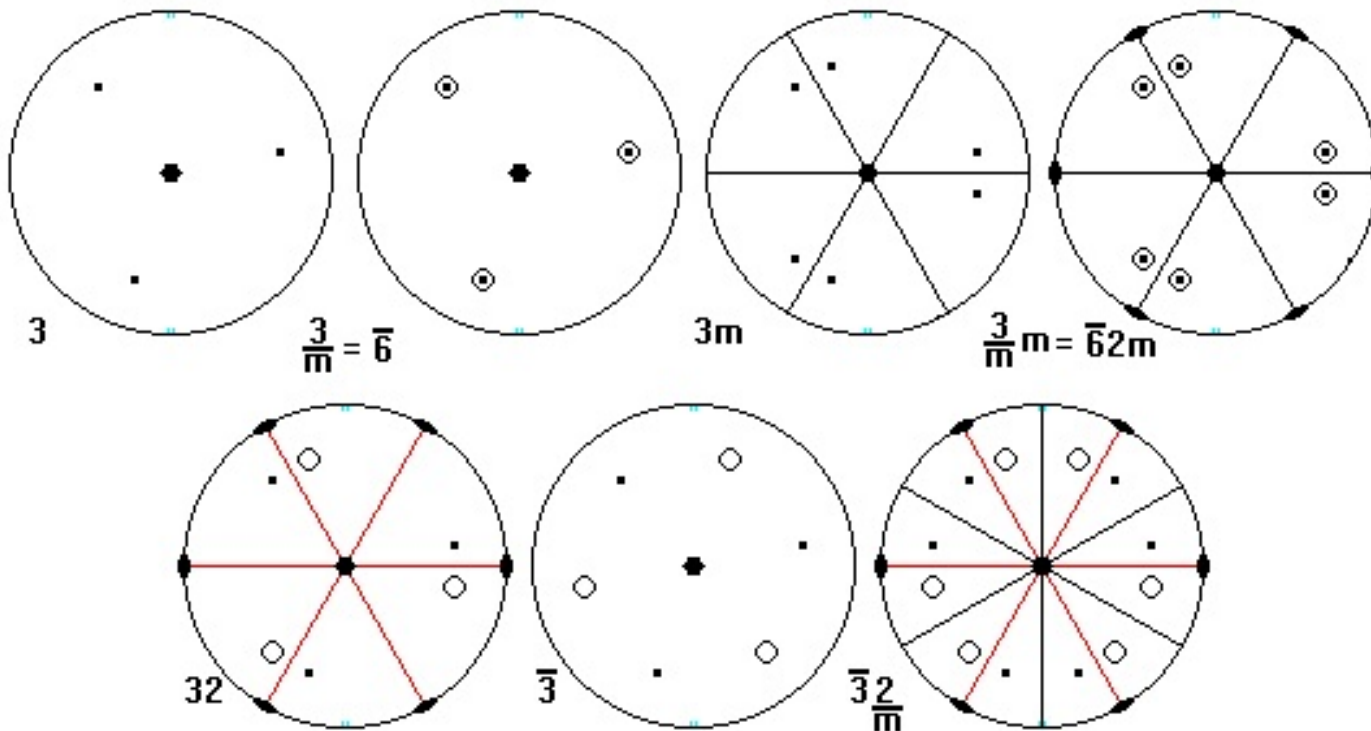


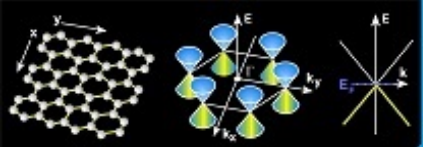
Simetria de grupo de ponto associadas às redes de Bravais triclínica, monoclínica e ortorrômbica.



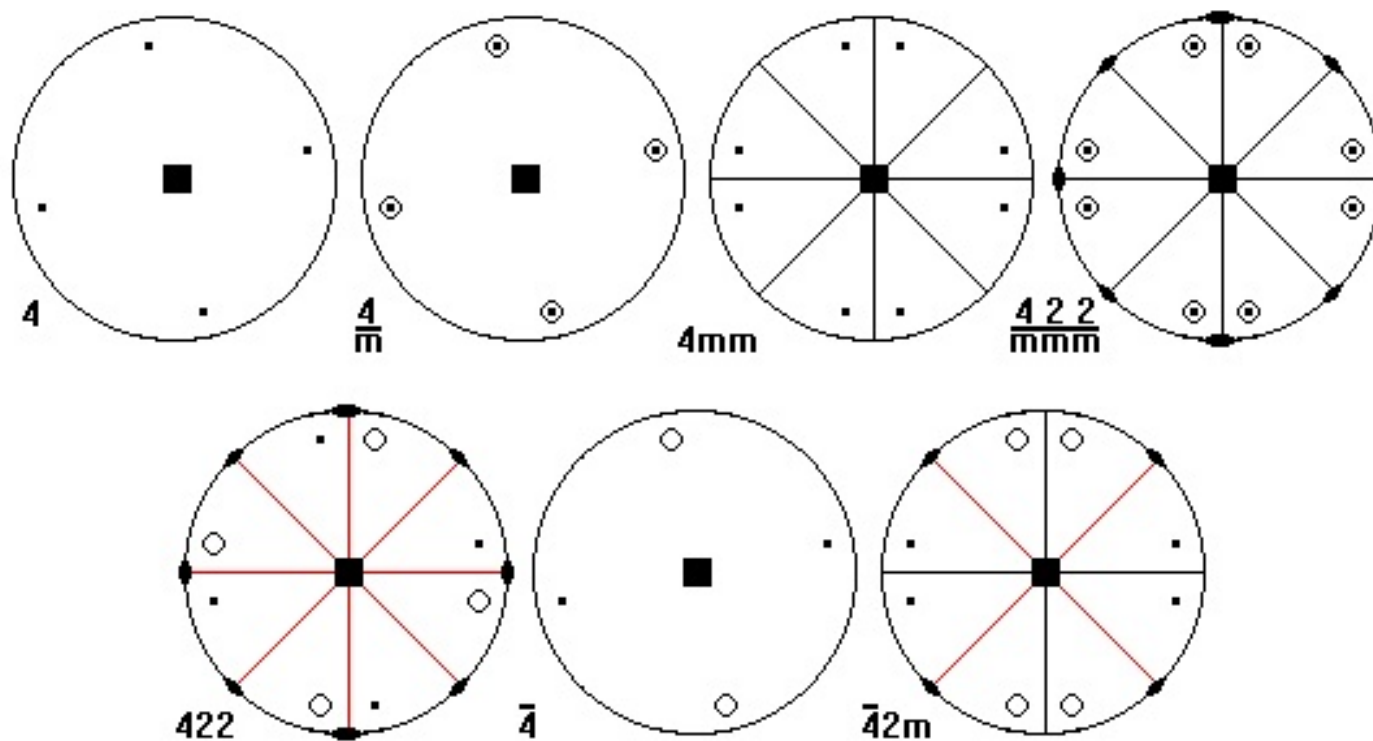


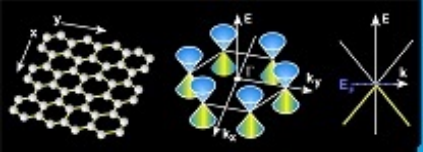
Simetria de grupo de ponto associadas à rede de Bravais trigonal.



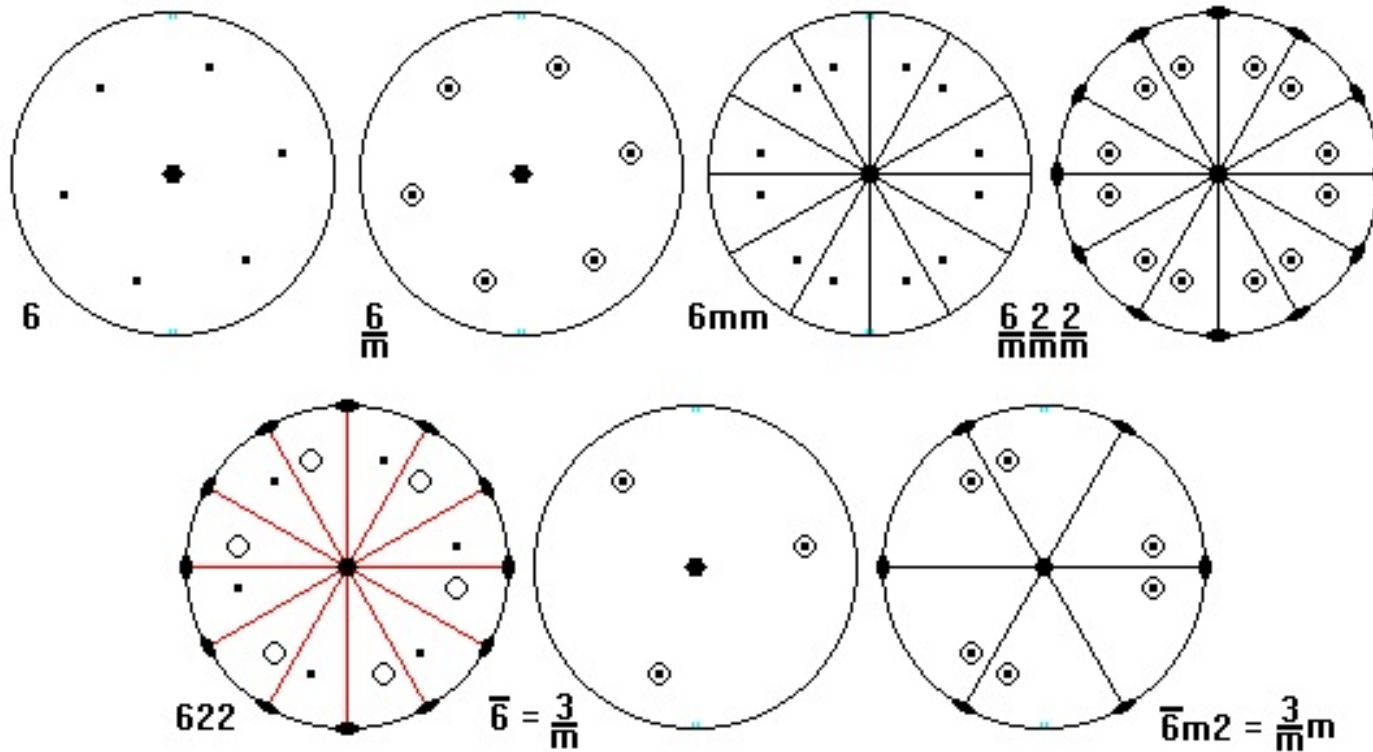


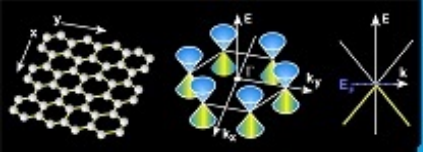
Simetria de grupo de ponto associadas à rede de Bravais tetragonal





Simetria de grupo de ponto associadas à rede de Bravais hexagonal

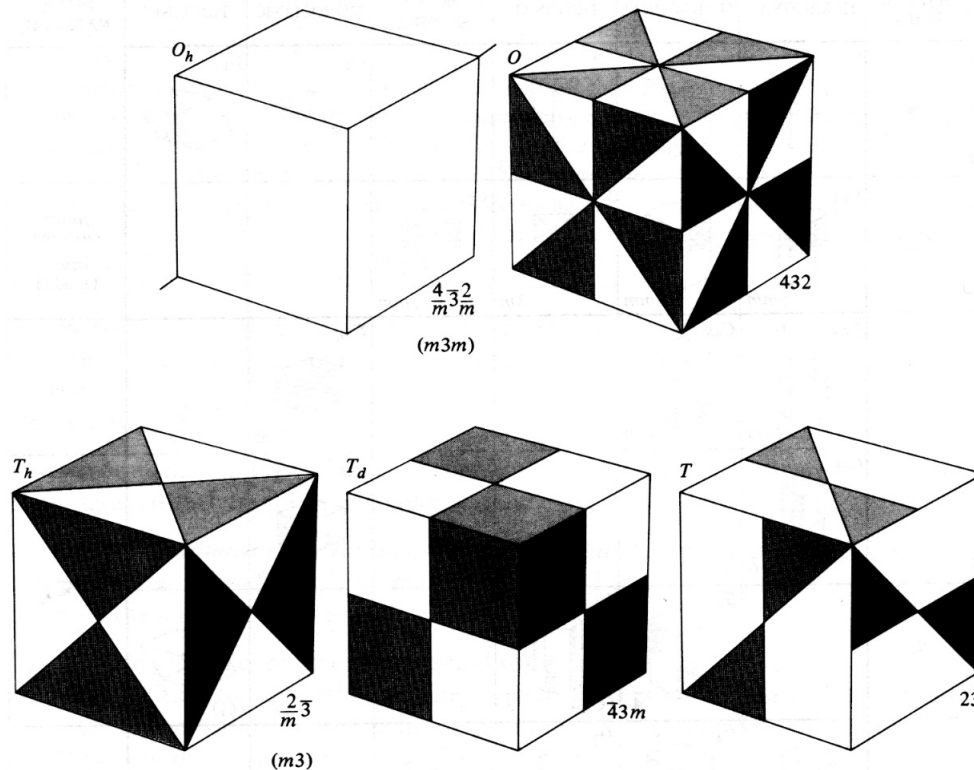




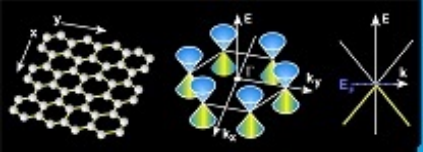
Simetrias do Grupo Cristalino Cúbico - Grupos do Octaedro e do Tetraedro

The Crystallographic Point Groups 121

Table 7.2
OBJECTS WITH THE SYMMETRY OF THE FIVE CUBIC CRYSTALLOGRAPHIC POINT GROUPS^a



^aTo the left of each object is the Schoenflies name of its symmetry group and to the right is the international name. The unpictured faces may be deduced from the fact that rotation about a body diagonal through 120° is a symmetry operation for all five objects. (Such an axis is shown on the undecorated cube.)



Referências deste Capítulo

- [1] Ashcroft/Mermin, *Solid State Physics*.
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Theory*.
- [3] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.
- [5] Volker Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Dover (1993).
- [6] M. Thinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*.