Redes cristalinas

1. Uma rede é um conjunto de pontos idênticos (i.e., com um ambiente idêntico), gerados por combinações lineares com coeficientes inteiros de um conjunto de vectores de base.
Em $\mathbb{R}^3$

$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \qquad (n_i \in \mathbb{N}_0)$$

2. Célula unitária: unidade que, por definição, preenche todo o espaço por repetição. Vectores de base definem a célula de menor volume, dita primitiva.

3. Os sete sistemas cristalinos:

Em geral, não há qualquer relação entre o comprimento e orientação relativa dos vectores de base. Se contudo admitirmos que a rede verifica certas operações de simetria, então há constrangimentos. Por exemplo: se $C_{4z} \Rightarrow |\vec{a}| = |\vec{b}|$ e $\gamma = \frac{\pi}{2}$.

Podemos assim "organizar" as redes em grupos gerados por diferentes simetrias pontuais:

Op. simetria	Rede (Sistema)	
· Nenhuma	triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
· C_2 ou m	monoclínico	$\alpha = \gamma = 90°$

- 3 - C_2 rotações (eixos ortogonais)
  ou
  3 - planos de simetria ortogonais — Ortorrômbico $\alpha=\beta=\gamma=90°$
  ou
  ambos

- C_6 ou S_6 — hexagonal $\gamma = 120°$, $a=b$, $\alpha=\beta=90°$

- C_4 ou S_4 — tetragonal $a=b$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$

- C_3 ou S_3 — $\left\{\begin{array}{l} \text{Trigonal} \quad \alpha=\beta=90°;\ \gamma=120° \\ \qquad a=b \\ \text{Romboédrico} \quad a=b=c \\ \qquad \alpha=\beta=\gamma\neq 90° \end{array}\right.$

- 4 eixos C_3 ou S_3 que se intersectam — cúbico $\alpha=\beta=\gamma=90°$, $a=b=c$

Observações:

(a) Eixos de rotação possíveis : C_2, C_3, C_4, C_6

Coisas como C_5, C_7 não são possíveis por não permitirem preencher todo o espaço.

(b) As restrições sobre os vectores de base de C_6 e C_3 são as mesmas. Mas diferentes restrições de simetria geram diferentes sistemas cristalinos : hexagonal e trigonal

(c) C_3 ou S_3 pode gerar diferentes restrições sobre os vectores de base.

Pode mostrar-se que a rede romboédrica pode ser transformada numa rede trigonal não primitiva:

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_{Romb} \\ \vec{b}_{Romb} \\ \vec{c}_{Romb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{a}_{Trig} \\ \vec{b}_{Trig} \\ \vec{c}_{Trig} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_{T} \\ \vec{b}_{T} \\ \vec{c}_{T} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{a}_{R} \\ \vec{b}_{R} \\ \vec{c}_{R} \end{bmatrix}$$

(c) O volume da célula unitária gerada pelos vectores de base é $V_{cell} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = abc \sin\alpha \sin\beta \sin\gamma$

4. As 14 redes de Bravais: redes primitivas e não primitivas:

Às 7 redes de base associadas aos 7 sistemas cristalinos (a que chamamos Primitivas, visto que a respectiva célula unitária contém apenas 1 ponto) podemos acrescentar pontos (obtendo assim redes não primitivas: a célula original conterá agora mais do que um ponto, sem alterar a simetria original característica do sistema e a estrutura equivalente de todos os pontos.

Obtemos assim as 14 redes de Bravais (em $\mathbb{R}_3$)

Cúbico : P I F

(1 2 4 pontos por célula convencional)

Hexagonal: P

Tetragonal (P I)

(1, 2)

Rombohedico P

Ortorrômbico P I F C

(1 2 4 2)

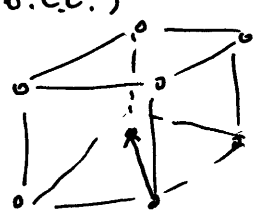
Monoclínico P C

(1 2)

Triclínico P

As redes não primitivas possuem células primitivas de menores dimensões. Por exemplo

Cúbico I (b.c.c.)



$\vec{a} = \frac{1}{2}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$

$\vec{b} = \vec{i}$

$\vec{c} = \vec{j}$

5. Estrutura cristalina : Rede cristalina mais base.

$d=1$ $\qquad f(x) = \mathcal{L}(x) \otimes h(x)$

$$\left(f(x) = \int \mathcal{L}(x')\, h(x-x')\, dx' \right)$$

$d=3$ $\qquad \mathcal{L}(\vec{r}) = \sum_{m_1 m_2 m_3} \delta(\vec{r} - \vec{T}_{m_1 m_2 m_3})$

$d=1$ $\qquad \mathcal{L}(x) = \sum_{m} \delta(x' - ma)$

$$f(x) = \sum_m \int \delta(x'-ma)\, h(x-x')\, dx' =$$

$$= \cancel{\sum_m h(x-ma)} = \sum_m h(x-ma)$$

(A convolução "decora" cada ponto com o motivo $h(x)$: cria uma cópia em cada ponto).

6. Os 32 grupos de simetria pontual permitidos em $\mathbb{R}_3$ (para cristais).

Todas as redes de Bravais têm inversas: se $n_i \vec{a}_i = \vec{R}$, então $-n_i \vec{a}_i$ também $\in$ rede. Inversão é um exemplo de uma operação de simetria pontual

$$\bar{1}\, |x, y, z\rangle = |\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\rangle$$

Uma operação de simetria pontual é uma operação vista de um particular ponto do cristal: Existem 4 tipos de operações de simetria pontual:

i) Eixo de rotação ~~E~~ n $\left(\alpha = \frac{2\pi}{n}\right)$ $(n = 1, 2, 3, 4, 6)$

ii) Plano de reflexão m

iii) Inversão $\bar{1}$

iv) Rotoinversões (Rotação em torno de um eixo seguida de uma inversão. (~~S~~ $\bar{n}$

Roto inversões (Sistema internacional) $\bar{3}$

Roto-reflexões (Schönflies) S_6

$[\text{Grupo} \Rightarrow 2 \cdot \bar{1} = m]$

Grupo $\Rightarrow$ $2 \cdot 2' = 2''$ (eixos ortogonais) etc.

Se a base atómica é perfeitamente simétrica (simetria esférica) então obtemos, das 7 sistemas, 7 grupos de simetria pontual máxima (ditos holohedrais). (Uma rede Bravais tem sempre $\bar{1}$)

Exemplo: Triclínico: $\bar{1}$

Monoclínico: $\bar{1}$ C_2 $\Rightarrow$ m : $\frac{2}{m}$

ortorrombico: $\bar{1}$ + 3 planos ortogonais : mmm

(...)

Podemos depois obter todos os sub-grupos pontuais:

Por exemplo: monoclínico: $2 \quad m \quad \bar{1} \quad 2/m$ } 3 grupos pontuais monoclínicos

$2 \quad\quad 2$

$m \quad\quad m$

(ver tabela).

7. Podemos combinar a simetria pontual com a simetria de translação da rede de Bravais.

O primeiro passo é combinar as 14 redes de Bravais com os 32 grupos de simetria pontual cristalográficos. Isso produz 61 combinações:

Classes	Redes Bravais	Grupos pontuais	Grupos espaciais
Triclínico	1	2	2
Monoclínico	2	3	6
Ortorrômbico	4	3	12
Trig/romb	1	5	5
Tetrag.	2	7	14
Hexag.	1	7	7
Cúbico	3	5	15
	14	32	61

Estes grupos são descritos especificando a rede de Bravais (P, I, F, R, A, B, C) e o grupo pontual: Exemplo:

$$F m \bar{3} m$$

Estes grupos espaciais designam-se por simórficos.

Existem contudo simetrias não simórficas:

eixos de rotação e planos com deslizamento:

Exemplo:

$$\{ C_{2z} \mid 0\ 0\ \tfrac{1}{2} \}$$

$$\{ C_{4z} \mid 0\ 0\ \tfrac{1}{4} \}$$

$$\{ \sigma_y \mid \tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2} \}$$

etc.

Estas operações aumentam os grupos espaciais para 230

A distribuição é a seguinte:

	P	I	C	F	Total
Tricl.	2	–	–	–	2
Monocl.	8	–	5	–	13
Ortor.	30	9	15	5	59
Trig.	18	–	–	–	18
Romb.	7	–	–	–	7
Tetrag.	49	19	–	–	68
Hexag.	27	–	–	–	27
Cubic.	15	11	–	10	36
	156	39	20	15	230

Example: monoclinic space groups with a Primitive Bravais lattice:

$P\frac{2}{m}$ $\quad P2 \quad Pm$ $\qquad \{\bar{1}|000\}\ \{C_{2y}|000\}$

$P\frac{2_1}{m}$ $\quad P2_1 \quad P\cancel{m}$ $\qquad \{\bar{1}|000\}\ \{C_{2y}|0\tfrac{1}{2}0\}$

$P\frac{2}{c}$ $\qquad \{\bar{1}|000\}\ \{C_{2y}|00\tfrac{1}{2}\}$

$P\frac{2_1}{c}$ $\qquad \{\bar{1}|000\}\ \{C_{2y}|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}$