

Redes cristalinas

Uma rede cristalina é uma estrutura periódica, infinita.

- ▶ A periodicidade pode ser a 1, 2 ou 3 dimensões.
- ▶ O “objecto” que se repete deve preencher completamente o espaço.
- ▶ Mas pode ter qualquer forma ou conteúdo.

O “objecto” que se repete define uma **célula unitária**, que pode ser referenciada por um vector posição.

Esse vector indica um ponto dentro da célula unitária, que escolhemos para referência.

Vector posição da célula unitária

A 1D ($n \in \mathbb{Z}$):

$$R_n = na$$

A 2D ($n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$):

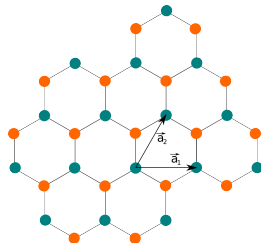
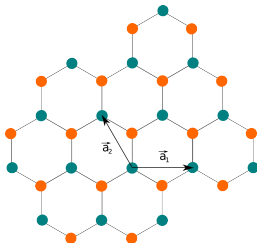
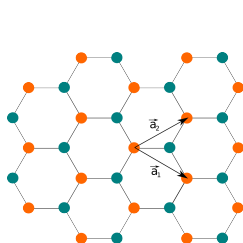
$$\mathbf{R}_{n_1, n_2} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

A 3D ($n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$):

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Os vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 definem a célula unitária.

Exemplos de vetores da rede primitiva



O ponto de referência é um átomo (laranja na esquerda, azul nos outros).

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

referencia qualquer célula.

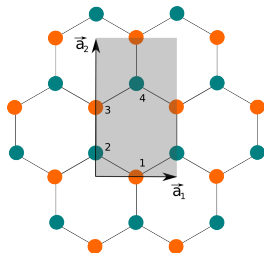
Célula unitária: é uma região do espaço que quando emparelhada com muitas outras regiões idênticas, cobrem o espaço completo. É o padrão que se repete como bloco elementar de uma estrutura periódica. Não é única.

Célula unitária primitiva de um cristal é a célula unitária contendo exactamente um ponto da rede.

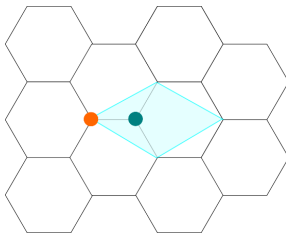
Célula convencional: facilitam a visualização, em geral têm vectores ortogonais.

Célula de Wigner-Seitz: é o conjunto de todos os pontos do espaço que estão mais próximos de um dado ponto da rede do que de qualquer outro ponto da rede.

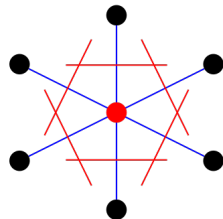
Exemplos



Célula unitária



Célula unitária primitiva



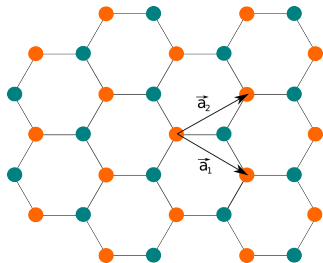
Célula de Wigner-Seitz

Base: descrição dos objectos na célula unitária em referência a um ponto escolhido dentro da célula.

A posição dos átomos no espaço é dada pela coordenada da célula unitária onde estão somada às coordenadas da base.

Número de coordenação de uma rede (Z) é o número de vizinhos mais próximos que qualquer ponto da rede tem.

O grafeno tem uma base com 2 átomos por célula unitária primitiva.



$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{e}_x - \frac{a}{2}\vec{e}_y \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{e}_x + \frac{a}{2}\vec{e}_y$$

As posições dos átomos, em unidades dos vectores da rede

$$(0, 0); \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$$

e em unidades normais (\vec{e}_x, \vec{e}_y) :

$$(0, 0); \quad \left(\frac{\sqrt{3}}{3}a, 0\right)$$

Redes 3D

As redes 3D mais relevantes são:

- ▶ Cúbica (lados todos iguais)
- ▶ Tetragonal (dois lados iguais)
- ▶ Ortorrômbica (todos os lados diferentes)

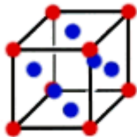
e as derivadas da cúbica:

- ▶ Cúbica de corpo centrado (BCC)
- ▶ Cúbica de faces centradas (FCC)

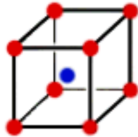
Todas têm 3 ângulos de 90° (na célula convencional).



**Simple
cubic**



**Face-centered
cubic**



**Body-centered
cubic**

Notação frequente

Por convenção, representa-se um vector da rede na forma:

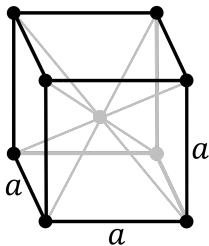
$$[uvw] = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$$

No caso dos vectores da rede serem ortogonais, convencionou-se que

$$\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{e}_x, \quad \mathbf{a}_2 \parallel \mathbf{e}_y, \quad \mathbf{a}_3 \parallel \mathbf{e}_z.$$

É também frequente chamar a , b e c aos três vectores da rede.

Cúbica de corpo centrado BCC



Li, Na, K, Fe, Mo, Cs

Base com dois átomos, um numa esquina e o outro no centro do cubo:

$$\mathbf{R}_1 = [n_1, n_2, n_3]$$

$$\mathbf{R}_2 = [n_1, n_2, n_3] + \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

em unidades do lado da célula convencional.

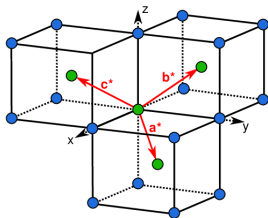
Mas podemos simplesmente escrever em termos dos vectores da célula primitiva:

$$\mathbf{a}_1 = a\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right]$$

$$\mathbf{a}_2 = a\left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

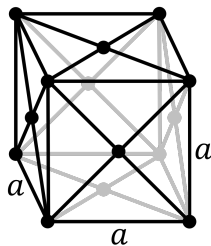
$$\mathbf{a}_3 = a\left[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

e assim só temos um átomo na base.



O número de coordenação desta rede é $Z = 8$.

Cúbica de face centrada FCC



Al, Ca, Au, Pb, Ni, Cu, Ag

Base com 4 átomos, um numa esquina e os outros no centro das faces adjacentes:

$$\mathbf{R}_1 = [n_1, n_2, n_3]$$

$$\mathbf{R}_2 = [n_1, n_2, n_3] + \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right]$$

$$\mathbf{R}_3 = [n_1, n_2, n_3] + \left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right]$$

$$\mathbf{R}_4 = [n_1, n_2, n_3] + \left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

em unidades do lado da célula convencional.

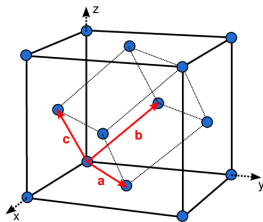
Mas podemos simplesmente escrever em termos dos vectores da célula primitiva:

$$\mathbf{a}_1 = a\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right]$$

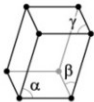
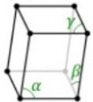
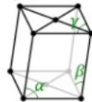
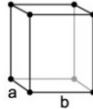
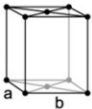
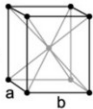
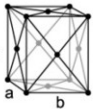
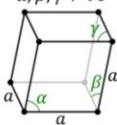
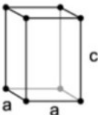
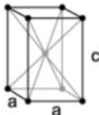
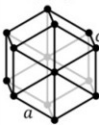
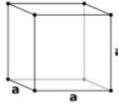
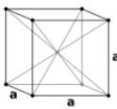
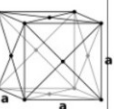
$$\mathbf{a}_2 = a\left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right]$$

$$\mathbf{a}_3 = a\left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

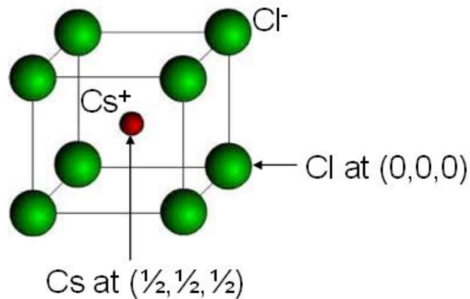
e assim só temos um átomo na base.



As 14 redes de Bravais

$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  Centered	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  Simple	$a \neq b \neq c$  Simple	$a \neq b \neq c$  Base Centered	$a \neq b \neq c$  Face Centered	$a \neq b \neq c$  Body Centered
Triclinic	Monoclinic		Orthorhombic			
$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$a \neq c$  Simple	$a \neq c$  Body Centered	$a \neq c$ 	 Simple	 Body Centered	 Face Centered
Rhombohedral	Tetragonal		Hexagonal	Cubic (or isometric)		

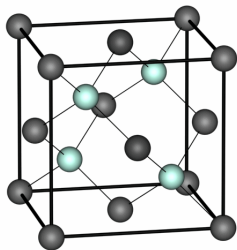
Redes importantes: CsCl



Cúbica

Base: Cl em $[000]$, Cs em $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$

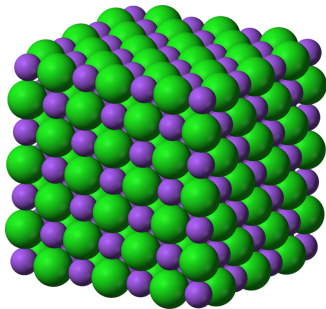
Diamante, Si, Ge



FCC

Base: Si em $[000]$, Si em $\left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right]$

NaCl



FCC

Base: Na em $[000]$, Cl em $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$