

2. ESTRUTURAS CRISTALINAS

Quando os átomos são quimicamente ligados um aos outros, as posições de equilíbrio são bem definidas e são determinadas pela condição de que a energia total é minimizada. Portanto, em um sólido composto de muitos átomos idênticos, a energia mínima só pode ser obtida quando cada átomo está em um ambiente idêntico. Isso leva a um arranjo periódico tridimensional que é conhecido como estado cristalino. O mesmo é verdadeiro para os sólidos que são compostos de mais de um tipo de elemento; Neste caso, certos "blocos de construção" compreendendo alguns átomos são as unidades periodicamente repetidas.

A existência de periodicidade origina uma série de propriedades típicas dos sólidos. É também um recurso que é explorado por muitos métodos de investigação. No que diz respeito à descrição teórica e à compreensão dos sólidos, a presença de periodicidade simplifica enormemente a teoria dos sólidos. Embora um sólido real nunca possua uma periodicidade tridimensional exata, assume-se que a periodicidade perfeita no modelo trata de quaisquer desvios, como por exemplo, defeitos de rede, em termos de uma perturbação.

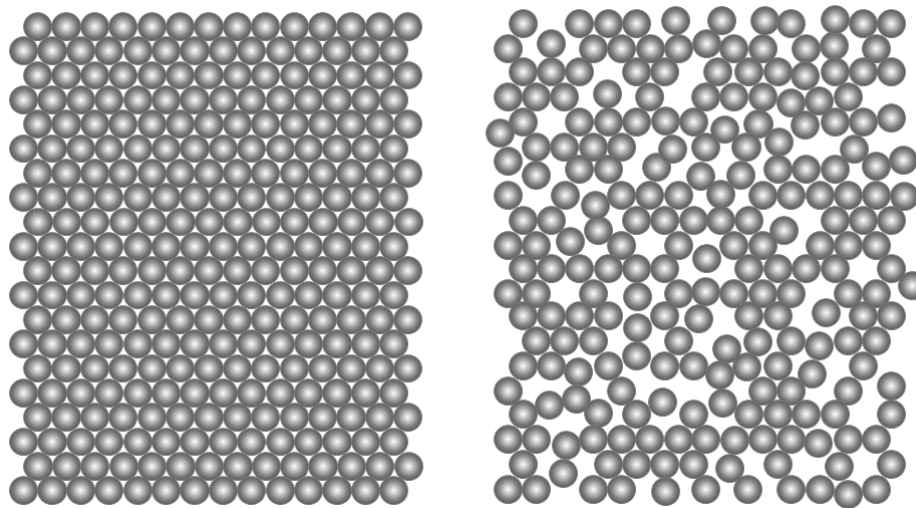


Figura: estrutura cristalina e amorfa.

Diferente do estado cristalino temos o estado amorfo. Este é um estado em que não há uma ordem de longo alcance; contudo, permanece um grau de ordem de curto alcance. Exemplos de sólidos amorfos são vidros, cerâmicas, géis, polímeros, fundidos rapidamente ou feitos em camadas evaporadas sobre substratos frios. A descrição de sólidos amorfos levanta muitos problemas e a nossa compreensão deles ainda está longe de ser completa. Uma razão para isso é a ausência de simplificações associadas à periodicidade. Uma dificuldade adicional é que o conceito de estado amorfo é mal definido; a transição da ordem de curto alcance existente para a ordem de longo alcance não existente pode ocorrer de várias maneiras. No entanto, a partir de análises das propriedades de sólidos amorfos e cristalinos, aprendemos que certas características importantes da estrutura eletrônica, e também certas propriedades macroscópicas são determinadas em grande parte por essa ordem de curto alcance. Assim, estas propriedades são semelhantes para os sólidos cristalinos e amorfos. Algumas propriedades divergem para sólidos cristalinos e materiais amorfos de mesma composição.

Esta divergência entre propriedades também pode ser observada entre sólidos cristalinos com cristais de tamanho acima e abaixo de cerca de 200 nm ($\text{nm} = \text{nanômetro} = 10^{-9}\text{m}$). Sólidos cristalinos com tamanho de cristais abaixo de 200 nm são denominados de nanoestruturados. Efeitos de longo alcance são blindados pelo tamanho do cristal em materiais nanoestruturados. As propriedades são influenciadas pela razão entre a superfície do cristal e o volume do interior do

cristal. Enquanto que o interior do cristal existe um arranjo periódico tridimensional, em que a energia total é minimizada, a superfície do cristal carece de ligações químicas estáveis. Como o volume cresce r^3 e a superfície do cristal com r^2 , as propriedades inerentes do interior do volume superam os efeitos de superfícies em cristais grandes. Diferentemente para cristais pequenos a contribuição da superfície pode ser grande, mudando, em alguns casos, as propriedades físicas.

Os arranjos periódicos tridimensionais dos átomos, ou dos blocos de construção consistem em um grupo de átomos, podem ser construídos em várias maneiras. Para representar a estrutura de translação de um cristal, a posição de cada bloco de construção é dada por um ponto. Assim, a disposição periódica de blocos de construção torna-se uma rede de pontos.

As propriedades eletrônicas são afetadas drasticamente pela periodicidade dos átomos do material, porque os elétrons possuem comprimentos de onda da mesma ordem que as distâncias interatômicas.

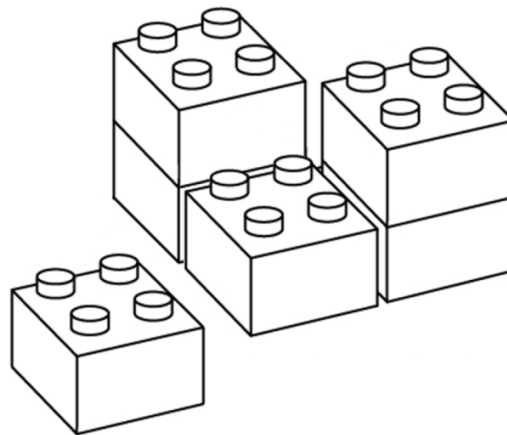


Figura: Lego: os blocos de construção
(ibach lueth Solid state physics. Pg. 19)

1. Defina um estado cristalino e um estado amorfo.
2. O que é um nanoestruturado e qual é a razão das mudanças das propriedades destes materiais?
3. Por que as propriedades eletrônicas dependem da estrutura cristalina?

REDE CRISTALINA

(ibach lueth Solid state physics. Pg. 20)

Uma rede bidimensional pode ser descrita por dois vetores \vec{a} e \vec{b} . Todos os pontos da rede podem ser alcançados por um vetor de rede na forma:

$$\vec{r}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}$$

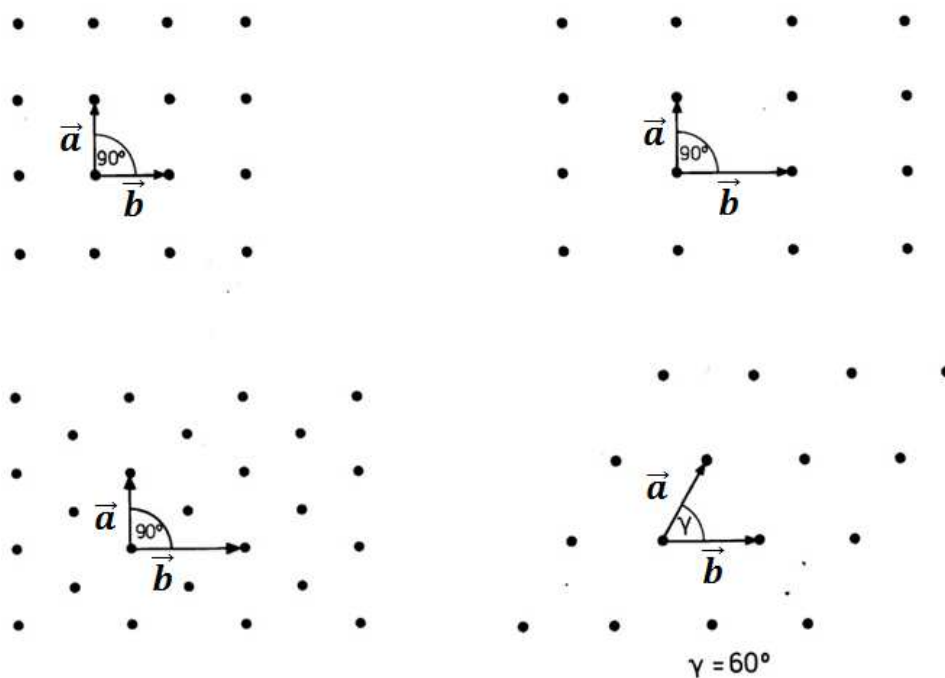


Figura: redes bidimensionais: quadrada, retangular, retangular centrada e hexagonal.

No caso tridimensional existe 14 tipos diferentes de rede. Uma rede tridimensional pode ser descrita por três vetores \vec{a} e \vec{b} e \vec{c} , ou \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e \vec{a}_3 (depende da literatura) e assim todos os pontos da rede podem ser alcançados por um vetor de rede na forma:

$$\vec{r}_n = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

Onde u_1, u_2 e u_3 são números inteiros.

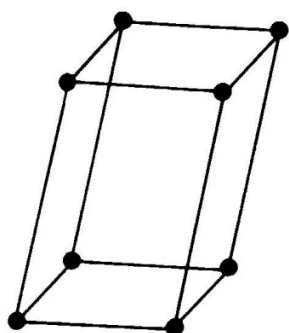
Rede cristalina primitiva: dois pontos quaisquer do ponto de vista dos quais o arranjo atômico parece o mesmo sempre satisfazem a equação acima para uma escolha adequada das constantes inteiras u_1 .

Célula unitária ou célula primitiva: O paralelepípedo definido pelos eixos \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 é chamado de célula primitiva. Uma célula é capaz de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação apropriadas. A célula primitiva é a célula de menor volume possível. O volume V é dado por

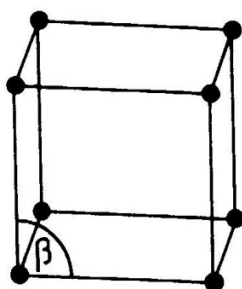
$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$$

As redes cristalinas tridimensionais são definidas pelas condições dos eixos (tamanho) e os ângulos das células unitárias, conforme mostrado na tabela e figura abaixo.

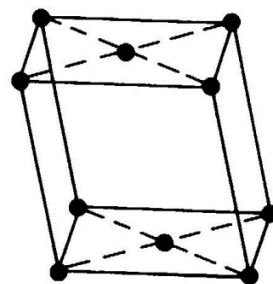
Sistema	Número de redes	eixos	ângulos
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômico	4	$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$



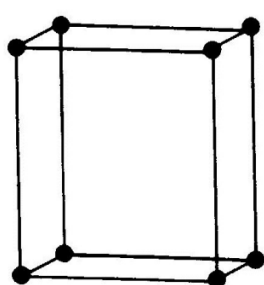
triclínico



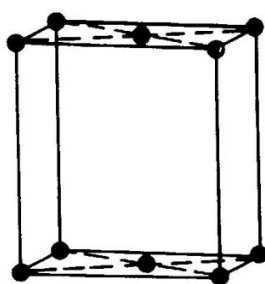
monoclínico
primitivo



base centrada

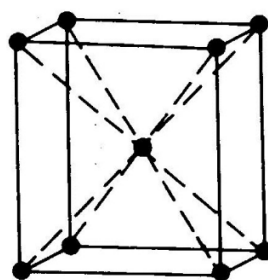


primitivo

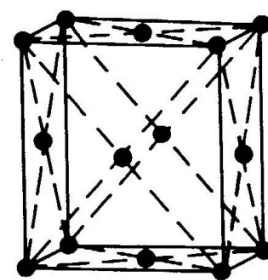


base centrada

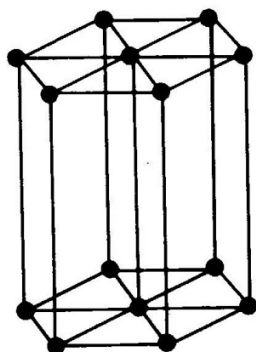
ortorrômico



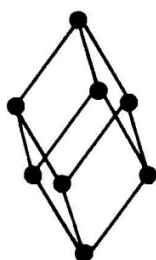
corpo centrado



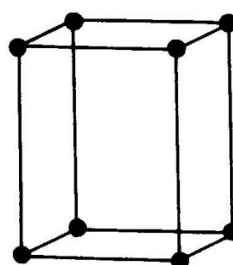
face centrada



hexagonal

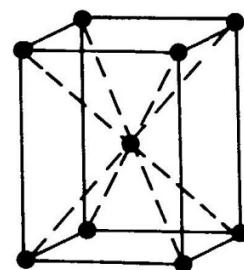


trigonal

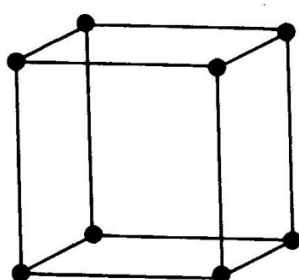


primitivo

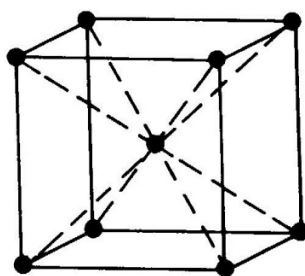
tetragonal



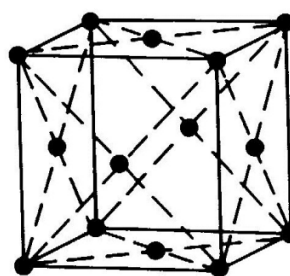
corpo centrado



primitivo



cúbico
corpo centrado



face centrada

Índices dos planos cristalinos

- Determine os pontos de interseção entre o plano e os eixos cristalinos em termos das constantes de rede a_1 , a_2 e a_3 (também denotados de a , b e c). Os eixos podem ser primitivos ou não.
- Calcule os recíprocos destes números e determine os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção. Estes números, colocados em parênteses (hkl), são chamados de índices de Miller do plano.

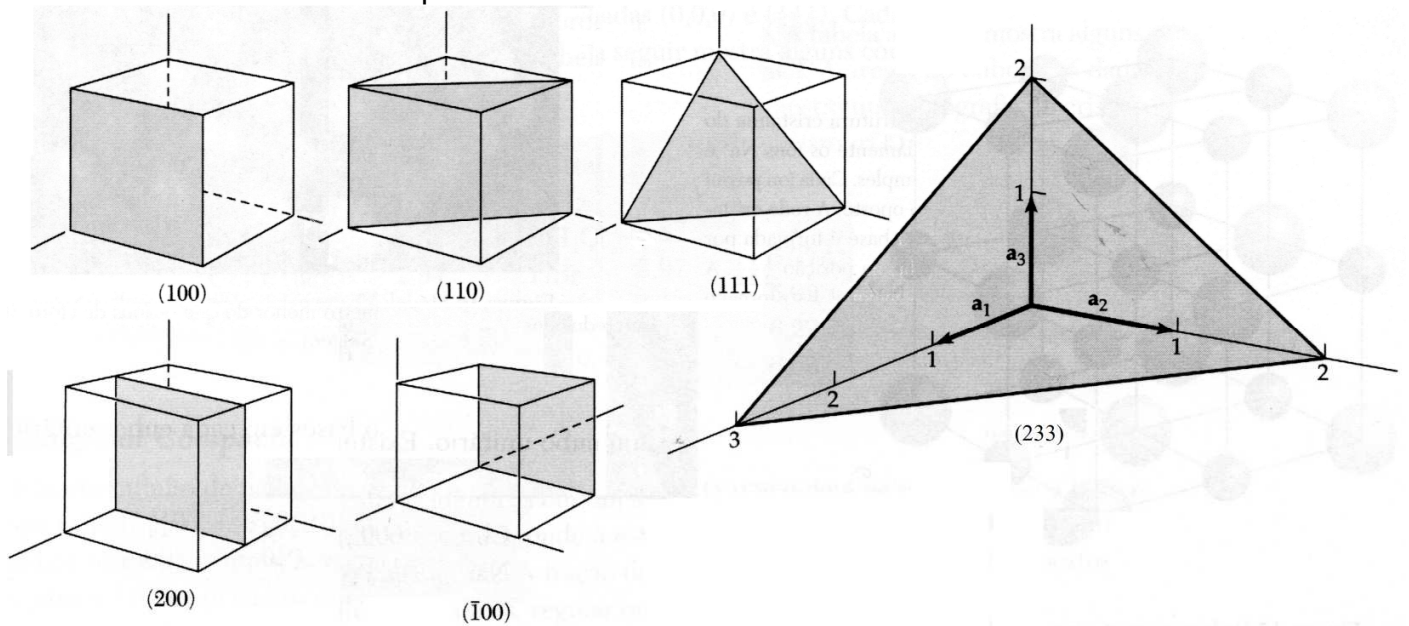


Figura: índices de Miller de diversas figuras.

Por exemplo, qual o índice de Miller para um plano que intercepta os eixos cristalinos nos pontos **a)** $a_1 = 4$, $a_2 = 1$ e $a_3 = 2$ e **b)** $a_1 = 1$, $a_2 = 3$ e $a_3 = 3$.

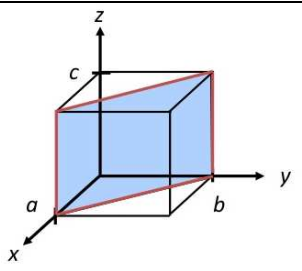
a) os recíprocos são $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{1}$ e $\frac{1}{2}$, os três menores números inteiros que estão na mesma proporção são 1, 4 e 2, assim os índices de Miller são (1,4,2)

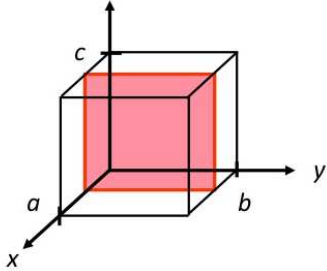
b) os recíprocos são $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{3}$ e $\frac{1}{3}$, os três menores números inteiros que estão na mesma proporção são 3, 1 e 1, assim os índices de Miller são (3,1,1)

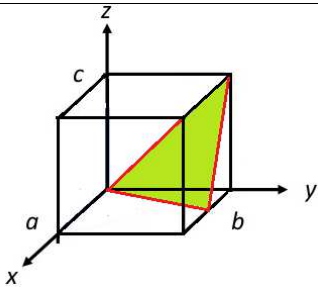
Qual o plano que corresponde ao índice de Miller (420) e (331)

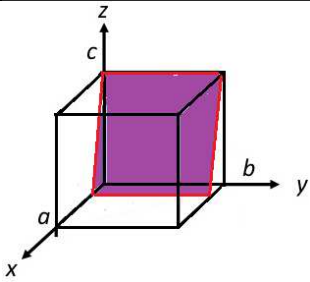
4, 2, 0 na mesma proporção temos $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$, assim o plano é $a_1 = 1$, $a_2 = 2$ e $a_3 = 0$.

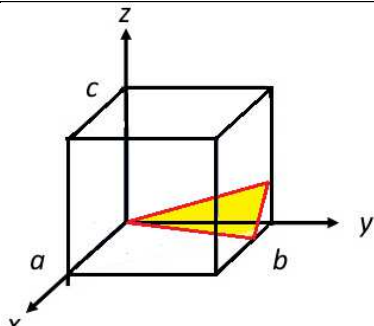
3, 3, 1 na mesma proporção temos $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$ e $\frac{1}{1}$, assim o plano é $a_1 = 1$, $a_2 = 1$ e $a_3 = 3$.

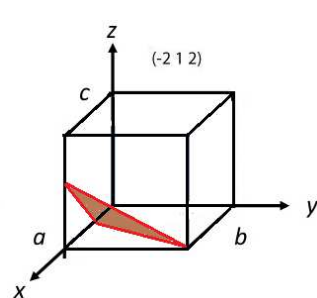
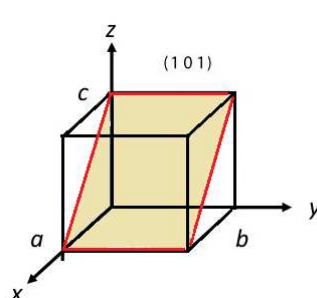
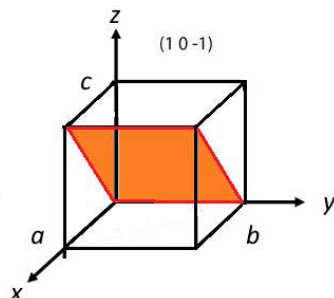
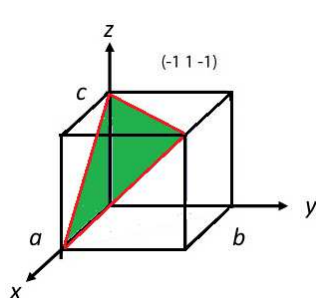
	a	b	c	
Interceptação	1	1	∞	
Recíproco	$1/1 = 1$	$1/1 = 1$	$1/\infty = 0$	
Redução	1	1	0	
Índices de Miller	1	1	0	

	a	b	c	
Interceptação	$1/2$	∞	∞	
Recíproco	$1/(1/2) = 2$	$1/\infty = 0$	$1/\infty = 0$	
Redução	2	0	0	
Índices de Miller	2	0	0	

	a	b	c	
Interceptação	$1/2$ 1	-1 -2	1 2	
Recíproco	$1/(1/2) = 2$ $1/(1) = 1$	$1/-1 = -1$ $1/-2 = -1/2$	$1/1 = 1$ $1/2 = 1/2$	
Redução	2	-1	1	
Índices de Miller	2	-1	1	

	a	b	c	
Interceptação	$1/3$	∞	1	
Recíproco	$1/(1/3) = 3$	$1/\infty = 0$	$1/1 = 1$	
Redução	3	0	1	
Índices de Miller	3	0	1	

	a	b	c	
Interceptação	$1/3$ 1	-1 -3	$1/3$ 1	
Recíproco	$1/(1/3) = 3$ $1/(1) = 1$	$1/-1 = -1$ $1/-3 = -1/3$	$1/(1/3) = 3$ $1/1 = 1$	
Redução	3	-1	3	
Índices de Miller	3	-1	3	



4. Comprove o índice Miller do plano (200) (figura acima).

5. O índice de Miller (233) do plano intercepta os eixos nos pontos $a_1 = 3$, $a_2 = 2$ e $a_3 = 2$ (figura acima), comprove o índice Miller.

SIMETRIA PONTUAL

Simetria pontual. Cada ponto das redes que acabamos de discutir representa um átomo, ou um grupo de átomos mais ou menos complicado, cada um dos quais tem propriedades de simetria particulares. As simetrias e a notação correspondente serão apresentadas a seguir.

1 Reflexão em um plano m

Esta simetria é expressa matematicamente por uma transformação de coordenadas. Por exemplo, a simetria de espelho em torno do plano yz é representada pela transformação $y' = y$, $z' = z$ e $x' = -x$. É indicado pelo símbolo m . A molécula de água tem dois planos perpendiculares: um que plano espelho é o plano definido pelos átomos da molécula e o outro é perpendicular a este e passa pelo átomo de oxigênio.

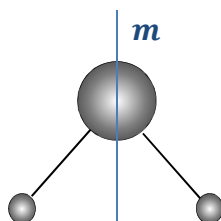
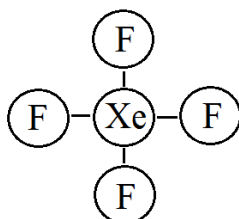


Figura Molécula de água com o plano de simetria m .

2 Centro de inversão $\bar{1}$

Uma molécula tem um centro de simetria quando, para qualquer átomo na molécula, um átomo idêntico existe diametralmente oposto a esse centro a uma distância igual a ele. Em outras palavras, uma molécula tem um centro de simetria quando os pontos (x, y, z) e $(-x, -y, -z)$ correspondem a objetos idênticos. Por exemplo, se existe um átomo de oxigênio em algum ponto (x, y, z) , então existe um átomo de oxigênio no ponto $(-x, -y, -z)$. Pode ou não existir um átomo no próprio centro de inversão. Exemplos são o tetrafluoreto de xenônio, onde o centro de inversão está no átomo de Xe.

a)



b)

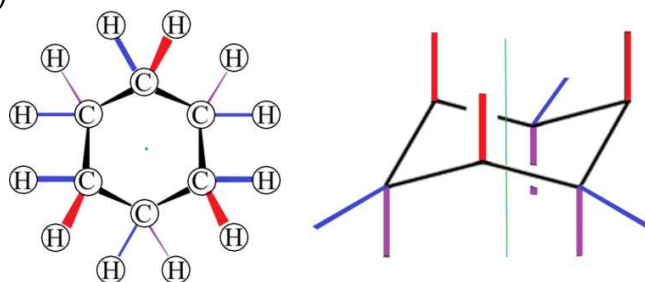


Figura: a) tetrafluoreto de xenônio e o b) ciclohexano.

3. Eixo de Rotação C

A simetria de rotação está presente se uma rotação através de um determinado ângulo em torno de um determinado eixo, leva a uma estrutura idêntica. O caso trivial é, naturalmente, a rotação de 360 graus, o que inevitavelmente leva à mesma estrutura. O número de rotações intermediárias que também resultam em arranjos indistinguíveis é chamado de "ordem" do eixo de rotação. Assim, pode-se ter eixos de rotação de 2, 3, 4, 6 vezes, correspondendo a invariância sob rotações de 180° , 120° , 90° e 60° .

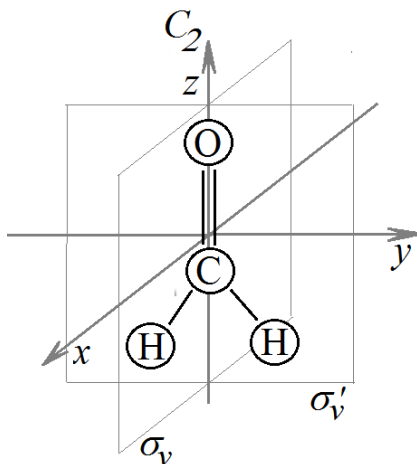
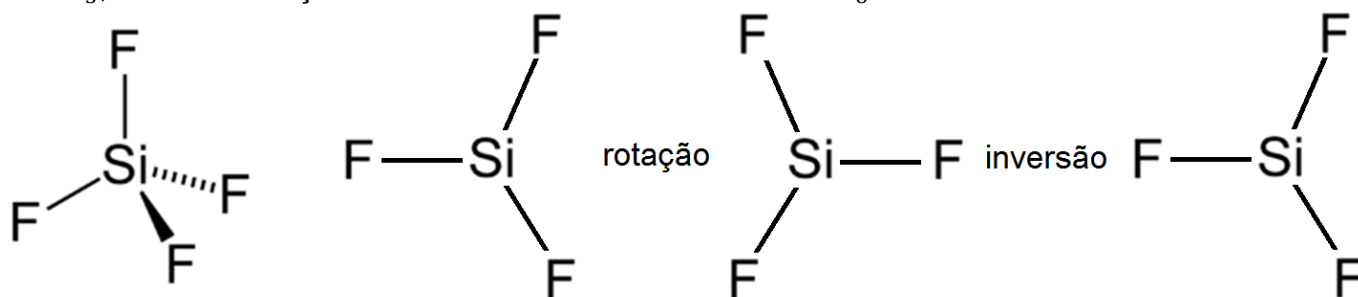


Figura: Formaldeído H_2CO (metanal). C_{2v} é um eixo de rotação dupla. σ_v e σ_v' são dois planos de reflexão não equivalentes.

4 eixo de rotação-reflexão S

Um eixo em torno do qual uma rotação por $360^\circ/n$ seguido por uma reflexão em um plano perpendicular. Com isso, deixa a molécula inalterada. Também chamado de eixo de rotação indefinido n , abreviado S_n . Exemplos estão presentes no tetrafluoreto de tetraédrico silício, com três eixos S_3 , e a conformação escalonada de etano com um eixo S_6 .



5. Identidade E

Este elemento de simetria simplesmente consiste em nenhuma mudança: cada molécula possui esse elemento. Enquanto este elemento parece fisicamente trivial, ele deve ser incluído na lista de elementos de simetria para que eles formem um grupo matemático, cuja definição requer inclusão do elemento de identidade. É assim chamado porque é análogo a multiplicar por um (unidade). Em outras palavras, E é uma propriedade que qualquer objeto precisa ter independentemente de suas propriedades de simetria.

6. Plano de simetria σ

Um plano de reflexão através do qual uma cópia idêntica da molécula original é gerada. Isso também é chamado de plano espelho e abreviado σ . A água tem dois deles: um no plano da molécula em si e um perpendicular a ele. Um plano de simetria paralelo ao eixo principal é dobrado verticalmente (σ_v) e um perpendicular a ele horizontal (σ_h). Existe um terceiro tipo de plano de simetria: se um plano de simetria vertical também bisece o ângulo entre dois eixos de rotação de 2 vezes perpendiculares ao eixo principal, o plano é denominado diedro (σ_d). Um plano de simetria também pode ser identificado pela sua orientação cartesiana, por exemplo, (xz) ou (yz).

As 32 classes de Cristais (Grupos Pontuais)

Os elementos de simetria apresentados podem ser combinados com um ou outros em diversas formas.

	Símbolo	Significado ($j = 1, 2, 3, 4, 6$)
Classificação de acordo com os eixos de rotação e os planos espelhados principais	C_j	Eixo de rotação j
	S_j	Eixo de rotação inversão j
	D_j	Eixo de rotação duplo j e perpendicular ao eixo de rotação principal
	T	4 eixo de rotação triplo ou 3 duplo eixo de rotação como um tetraedro
	O	4 eixo de rotação triplo ou 3 duplo eixo de rotação como um octaedro
	C_i	Centro de inversão
	C_s	Um plano espelhado
Símbolos adicionais para planos espelhados	h	Horizontal: perpendicular ao eixo de rotação
	v	Vertical: paralelo ao eixo de rotação principal
	d	diagonal

Tabela: Símbolos do grupo de pontos Schoenflies

IMPORTÂNCIA DA SIMETRIA

Para os não iniciados, a tarefa correta e simbolização da simetria muitas vezes parece complicada e confusa. Ela será útil para dar uma breve visão da importância da simetria na descrição de um sólido. Deve-se basear a discussão na mecânica quântica. Como se vê, a molécula de água, por exemplo, tem dois planos de espelho. A presença desses dois planos espelhados deve de alguma forma ser refletida em todas as propriedades físicas da molécula. Quando as propriedades eletrônicas ou vibratórias da molécula são descritas por um hamiltoniano, então isto tem simetria de espelho de duas vezes, isto é, permanece invariante sob a correspondente transformação de coordenadas. Essa invariância também pode ser expressa de outras maneiras. Um operador σ é atribuído à reflexão. Quando o σ opera no Hamiltoniano H , no auto valor ψ , o resultado deve descrever H ou ψ nas coordenadas transformadas (espelho).

Tais operações são representadas como matrizes. Assim, a reflexão de coordenadas no plano yz é representada pela operação matricial.

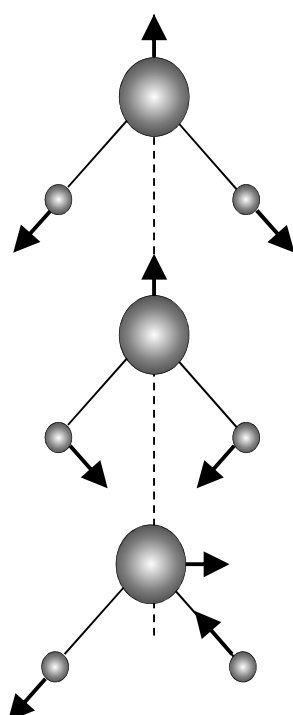
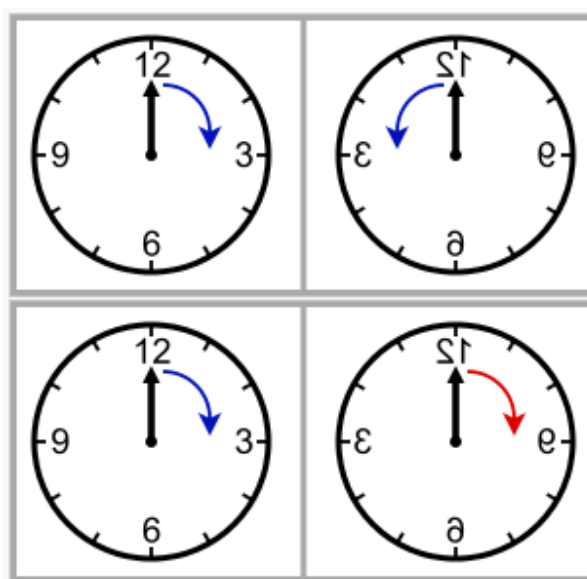
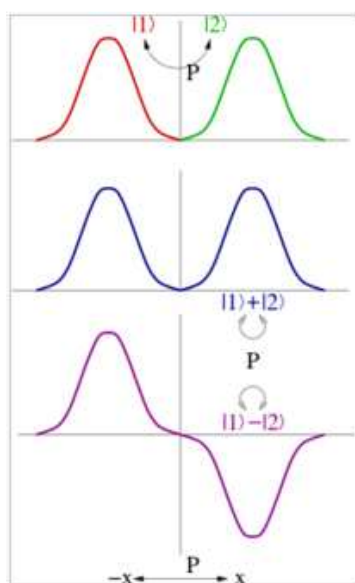
$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Se o operador hamiltoniano possui uma simetria particular, por exemplo simetria de espelho, então não faz diferença se a operação de reflexão aparece antes da operação hamiltoniana, isto é, as duas operadoras se deslocam. Como é bem conhecido pela mecânica quântica, tais operadores têm um conjunto comum de auto estados. Assim, os possíveis auto estados de H podem ser

classificados de acordo com seus autovalores em relação aos operadores de simetria. No caso da simetria do espelho e de um eixo de rotação duplo C_2 , um tem $\sigma^2 = 1$ e $C_2^2 = 1$, portanto, os autovalores só podem ser ± 1 :

$$\begin{aligned}\sigma\psi_+ &= +\psi_+ , & C_2\psi_+ &= +\psi_+ \\ \sigma\psi_- &= -\psi_- , & C_2\psi_- &= +\psi_-\end{aligned}$$

Os autovalores de H podem, portanto, ser simétricos ou antisimétricos em relação a esses operadores. Isso geralmente é expresso ao dizer que os auto estados têm paridade ímpar ou par. Nós já conhecemos um exemplo de paridade ímpar e par na nossa discussão sobre a ligação química entre os átomos de hidrogênio. O estado de ligação era uma combinação simétrica de funções de ondas atômicas e, portanto, um estado de paridade par. Conforme visto neste exemplo, os autoestados ψ_+ e ψ_- pertencem a autovalores distintos do hamiltoniano H . Os níveis de energia correspondentes são, portanto, não degenerados



$$\nu_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$$

Figura: molécula de água e as vibrações correspondentes. Duas vibrações simétricas e uma antisimétrica vibração da molécula de água.

Aplicando essas ideias ao modo normal de vibrações da molécula de água. Consequentemente, os átomos podem se mover simetricamente e antisimetricamente em relação aos dois planos espelho da molécula. Para os átomos que se encontram em um plano de espelho, o movimento antisimétrico em relação ao plano implica movimento perpendicular ao plano, pois somente então a reflexão pode reverter o movimento. As vibrações de simetria correspondentes de tais átomos devem envolver movimento no plano do espelho. Um dos dois planos espelho da molécula H_2O é o plano que contém os três átomos. O movimento que é antisimétrico em relação a este plano são duas rotações da molécula e sua translação perpendicular ao plano. Os seis modos simétricos com movimento no plano da molécula são duas translações, uma rotação em torno de um eixo perpendicular ao plano e as três vibrações de modo normal. Destas vibrações, duas são simétricas e uma é antisimétrica em relação ao plano do espelho perpendicular ao plano molecular.

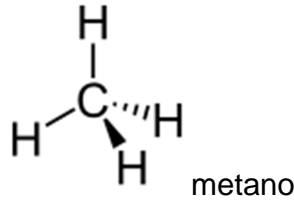
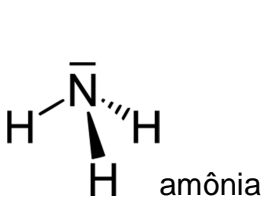
A ideia de simetria adquire uma definição precisa em matemática, quando está ligada ao conceito de invariância: a partir de um ponto de vista matemático, um objeto é simétrico em relação a uma certa transformação quando é invariante sob essa transformação. Mas agora, a transformação não precisa ser geométrica: o conceito genérico de simetria aplica-se a transformações genéricas em espaços matemáticos abstratos. O conceito matemático de simetria foi refinado com o conceito de grupo, que agrupa transformações diferentes em uma estrutura específica.

À luz do seu significado geral, agora o conceito de invariância pode ser dotado de uma apresentação mais precisa. Embora relação entre simetria e invariância seja claro, ainda não explicamos quais itens se aplicam a invariância. O primeiro passo é distinguir entre simetrias de objetos e simetrias de leis: "podemos aplicar as leis da mecânica à evolução de nossa cadeira, considerada como um sistema isolado, e essas leis são rotativamente invariantes (elas não escolha uma orientação preferida no espaço), mesmo que a própria cadeira não seja "[Brading, K. and Castellani, E.. *Symmetries and invariances in classical physics*, Philosophy of Physics. Part B. (2007) 1331-1367]. No caso das leis físicas, a simetria de uma lei não implica a simetria dos objetos (estados e operadores) contidos na equação que representa a lei. Portanto, as implicações conceituais das simetrias da lei e dos objetos envolvidos em um determinado grupo de transformações devem ser consideradas [Olimpia Lombardi and Sebastian Fortin, *The role of symmetry in the interpretation of quantum mechanics*", Electronic Journal of Theoretical Physics, 12: 255-272, 2015].

Em segundo lugar, é necessário distinguir entre os conceitos de covariância e de invariância. Na literatura sobre o assunto, não há consenso sobre o que significa "covariância". Muito comumente, a propriedade de invariância é aplicada apenas a objetos e a propriedade de covariância é reservada para leis e suas correspondentes equações. No entanto, a diferença entre a invariância e a covariância não só faz sentido, mas também é relevante quando aplicado às leis. Em termos aproximados, uma equação é invariante sob uma certa transformação quando não muda sob a aplicação dessa transformação. Por sua vez, uma equação é covariante sob uma certa transformação quando sua forma é deixada inalterada por essa transformação. De um ponto de vista exclusivamente formal, a covariância é uma propriedade bastante fraca: qualquer equação que não é covariante sob uma determinada transformação pode sempre ser expressa de forma a torná-la covariante definindo novas funções das variáveis originais. No entanto, a covariância tem significado físico somente quando essas novas funções podem ser dotadas de significado físico. Em outras palavras, se a transformação dos objetos envolvidos em uma lei é definida antecipadamente por razões físicas, pode-se decidir unívocamente se a lei é invariante e / ou covariante ou não.

5. Quais são as simetrias pontuais?

6. Prove a Classificação de acordo com os eixos de rotação e os planos espelhados principais da **a)** molécula de água C_{2v} , do **b)** tetrafluoreto de xenônio D_{4h} , do **c)** ciclohexano D_{3d} , da **d)** amônia C_3 e do metano S_4 .



7. Qual a importância do estudo das simetrias?

8. Qual é a relação entre covariância e invariante?

ESTRUTURAS CRISTALINAS SIMPLES

A maioria dos metais comuns tem a estrutura cúbica do face centrada, a estrutura cúbica de corpo centrado ou a estrutura Hexagonal compacta, que estão na figura abaixo. Estes são geralmente abreviados para estruturas *fcc* (face center cubic), *bcc* (Body Centered Cubic) ou *hcp* (hexagonal close packed), respectivamente. As principais diferenças entre essas estruturas é a célula unitária, o bloco de construção. Estes são mostrados na fig.1. As diferentes células levam a diferentes propriedades físicas dos metais sólidos. Por exemplo, os metais *fcc*, Cu, Au, Ag, geralmente são macios e deformáveis, o que significa que eles podem ser dobrados e moldados facilmente. Os metais *bcc* são menos deformáveis, mas são mais fortes, por exemplo, ferro, enquanto os metais *hcp* geralmente são quebradiços. O zinco é *hcp* e é difícil dobrar sem quebrar, ao contrário do cobre (*fcc*). Muitos outros recursos dependem da estrutura cristalina dos metais, como a densidade, processos de deformação, comportamento de liga e muito mais. Assim, é importante compreender as estruturas metálicas.

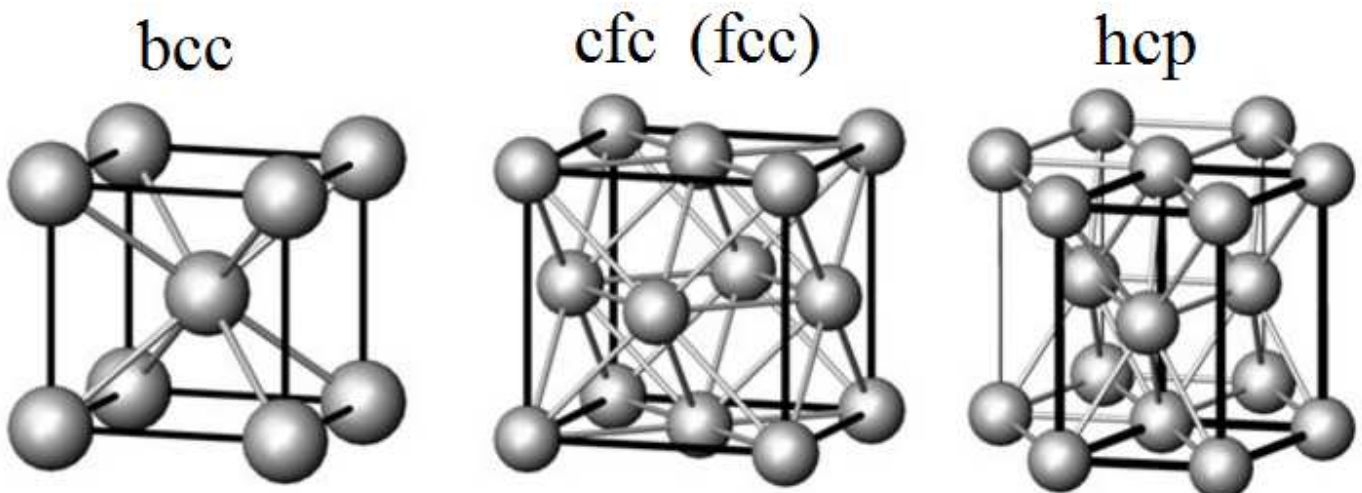


Figure: Estruturas mais comuns

Estrutura cubica de corpo centrada *ccc* (*bcc*)

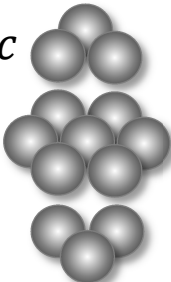
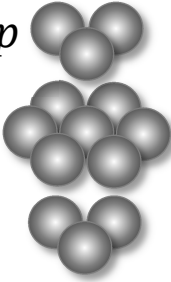
A estrutura cubica de face centrada (bcc) é mostrada na figura acima. Para esta estrutura o número de coordenação é somente 8. Nesta estrutura, existem átomos em cada cantos do cubo e um átomo no centro do cubo. A distância ao longo das bordas das células unitárias é chamada de parâmetro de rede. Para cristais cúbicos, o parâmetro de rede é idêntico nos três eixos de cristal. A Comparação com as outras estruturas mostra que o *bcc* está muito mais vazio do que a estrutura do *fcc*.

Estrutura de cubica de face centrada *cfc (fcc)*

A estrutura cúbica de face centrada *fcc* é mostrada na figura acima. A estrutura *fcc* consiste em um átomo em cada canto do cubo e um átomo no centro de cada face do cubo. Para cristais cúbicos, o parâmetro de rede é idêntico nos três eixos de cristal. Se um átomo de canto da célula da unidade FCC for removido, seis átomos são revelados em uma matriz hexagonal. Esses átomos estão fechados, ou seja, eles não podem ser mais apertados, e cada átomo toca seu vizinho em qualquer direção. Uma vez que um plano fechado como este pode ser conseguido removendo cada um dos oito átomos de canto e porque oito desses planos formam um octaedro, eles são chamados de planos "Octaédricos".

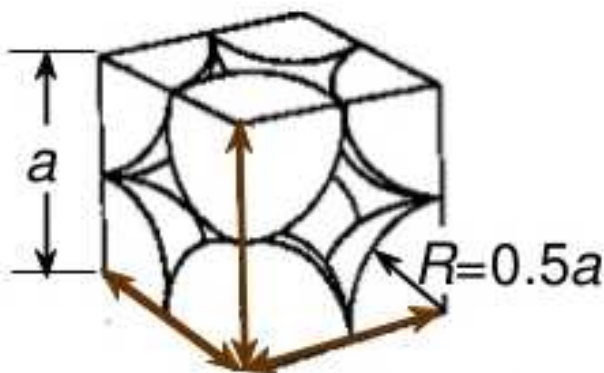
Estrutura hexagonal compacta *hc (hcp)*

A estrutura hexagonal é mostrada na acima. Um plano fechado em parte inferior e superior da célula unitária é separado por 3 átomos no centro da célula, que também fazem parte de um plano de empacotamento fechado. Deve notar-se que o parâmetro de rede difere com direção em estruturas *hcp*. Ao longo de a_1 , a_2 e a_3 , o parâmetro de rede é idêntico, mas ao longo do eixo c é sempre maior. Isso dá origem à relação $c / a = 1.633$.

	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>
Sequência de empilhamento <div> <div><i>fcc</i></div>  </div> <div> <div><i>hcp</i></div>  </div>	A estrutura BCC não possui planos fechados e, portanto, não possui uma sequência de empilhamento. Também não tem falhas de empilhamento.	Apresenta Falhas de empilhamento em estruturas <i>fcc</i> O empacotamento do ABC ABC pode inadvertidamente ser perturbada por uma sequência de empilhamento incorreta. Por exemplo, após AB, os átomos têm escolha de posições A ou C. Se ele escolher A, a sequência de empilhamento será: ABC ABC AB ABC ABC Existem outras falhas de empilhamento, e elas são muito importantes na dinâmica de deslocamento em metais da <i>fcc</i> .	As estruturas <i>hcp</i> fecharam os planos empacotados. Se a primeira camada na parte inferior da célula unitária for a posição A, a segunda camada de três átomos no centro da célula unitária tem escolha de B ou C. Ele escolhe B. A terceira camada, ou seja, o plano superior de A célula unitária, pode escolher A ou C, mas escolhe A. Então, o <i>hcp</i> possui uma sequência de empilhamento de AB AB AB.
Átomos por unidade de célula unitária Ao considerar os átomos por unidade de célula, lembre-se de alguns átomos serem compartilhados por	<i>bcc</i> tem oito átomos de canto compartilhados por oito células e 1 átomo central totalmente contido na célula unitária. Portanto, o número de átomos por célula para	<i>fcc</i> tem oito átomos vizinhos compartilhados por outras oito células e seis átomos do centro do rosto compartilhados por duas células. Assim, o número de átomos por	<i>hcp</i> tem 12 átomos dos cantos compartilhados por seis células unitárias cada, dois átomos de face central compartilhados por duas células e três átomos

outras células na estrutura em planos acima e abaixo, bem como o mesmo plano que a célula unitária sendo considerada.	BCC é $8 \times 1/8 + 1 = 2$ átomos por unidade de célula unitária.	célula é: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ átomos por célula unitária.	completamente contidos pela célula unitária. Assim, $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$ átomos por unidade de célula unitária.
Número de coordenação O Número de coordenação relaciona o número de vizinhos mais próximos equidistantes que um átomo possui.	Não possuem planos fechados. Seu número de coordenação é apenas o número de vizinhos equidistantes do átomo no centro da célula unitária. O número de coordenação do bcc é, portanto, 8, pois cada átomo do canto do cubo é o vizinho mais próximo.	fcc é uma estrutura fechada. O átomo no centro de um plano fechado, tem seis vizinhos e mais próximos no plano octaédrico acima e 3 abaixo. Portanto, o número de coordenação das estruturas fcc é $6 + 3 + 3 = 12$.	hcp é uma estrutura fechada e, portanto, pelo mesmo argumento que o usado para a fcc, tem um número de coordenação de 12. É necessário um $c/a = 1.633$ para um perfeito empacotamento das esferas. O magnésio é o mais próximo do número perfeito com uma razão de $c/a = 1,62$.

cs cúbica simples:



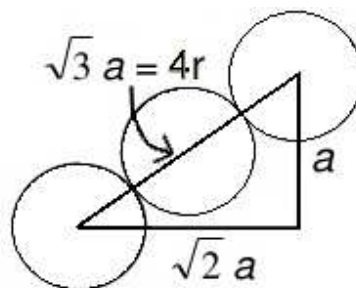
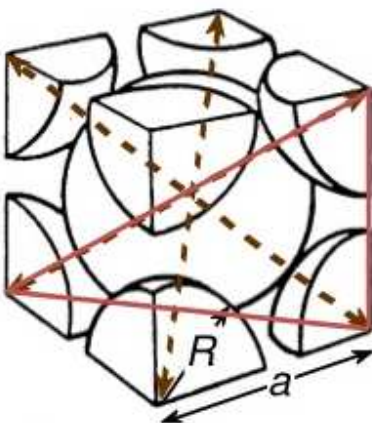
Se considerar que o cubo de lado a com oito esferas em cada extremidade e volume unitário de cada é $1/8V_{esf}$

Volume da esfera: $(4/3)\pi(a/2)^3$

A fração f é o volume dos átomos dividido pelo volume da célula

$$f = \frac{8 \times 1/8V_{esf}}{a^3} = \frac{8 \times 1/8V_{esf}}{a^3} = \frac{(4/3)\pi(a/2)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6}$$

ccc (bcc)



Cada cubo tem oito esferas nas extremidade e o volume unitário é $1/8V_{esf}$ e uma esfera no centro com volume V_{esf} , assim temos $8 \times 1/8V_{esf} + 1 \times V_{esf} = 2V_{esf}$

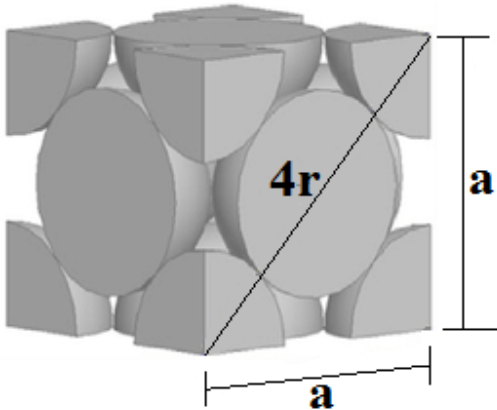
O raio de cada esfera é $r = \sqrt{3}a/4$

Volume da esfera: $(4/3)\pi(\sqrt{3}a/4)^3$

A fração f é o volume dos átomos dividido pelo volume da célula

$$f = \frac{3V_{esf}}{a^3} = \frac{2(4/3)\pi(\sqrt{3}a/4)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,680$$

cfc (fcc)



Cada cubo tem oito esferas nas extremidade e o volume unitário é $1/8V_{esf}$ e 6 meias esferas nas faces com volume $1/2V_{esf}$, assim temos $8 \times 1/8V_{esf} + 6 \times 1/2V_{esf} = 4V_{esf}$

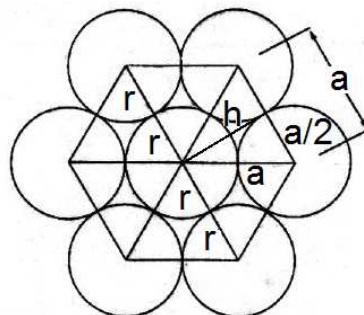
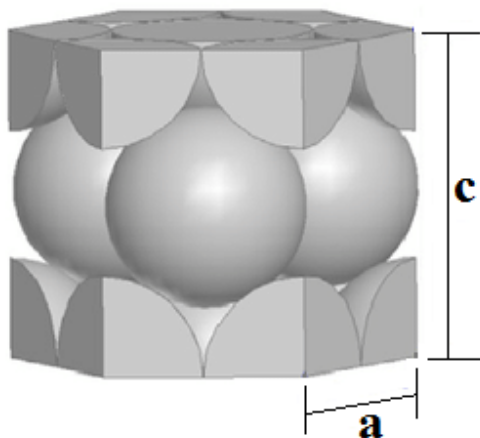
O raio de cada esfera é $r = \sqrt{2}a/4$

Volume da esfera: $(4/3)\pi(\sqrt{2}a/4)^3$

A fração f é o volume dos átomos dividido pelo volume da célula

$$f = \frac{4V_{esf}}{a^3} = \frac{4(4/3)\pi(\sqrt{2}a/4)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{8} = 0,740$$

hc hcp



Em cada extremidade temos doze átomos e o volume unitário é $1/6V_{esf}$, em cima e em baixo temos duas meias esferas com volume $1/2V_{esf}$ e nas faces laterais temos seis meias esferas com volume $1/2V_{esf}$, assim temos $12 \times 1/6V_{esf} + 2 \times 1/2V_{esf} + 6 \times 1/2V_{esf} = 6V_{esf}$

O raio de cada esfera é $r = a/2$

A área da base é $6 \times$ área do triângulo (ver figura acima)

$$A(\text{triângulo}) = \frac{a}{2}h = \frac{a}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}a^2}{4}$$

Assim a área da base é $6 \times \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$ e o volume total da célula é $6 \times \frac{a^2c\sqrt{3}}{4}$, onde $c = a\sqrt{8/3}$.

Assim o volume total é $6 \times \frac{a^3\sqrt{3}}{4} \frac{\sqrt{8/3}}{\sqrt{8/3}} = 3\sqrt{2}a^3$

A fração f é o volume dos átomos dividido pelo volume da célula

$$f = \frac{6V_{\text{esf}}}{3\sqrt{2}a^3} = \frac{6(4/3)\pi(a/2)^3}{3\sqrt{2}a^3} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0,740$$

O parâmetro c de uma estrutura *hcp* pode ser obtida pela pirâmide triangular ao lado (cada vértice é o centro de um átomo),

$$a^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + x^2$$

onde x é dado (olhando a base)

$$\cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a/2}{x} \rightarrow x = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

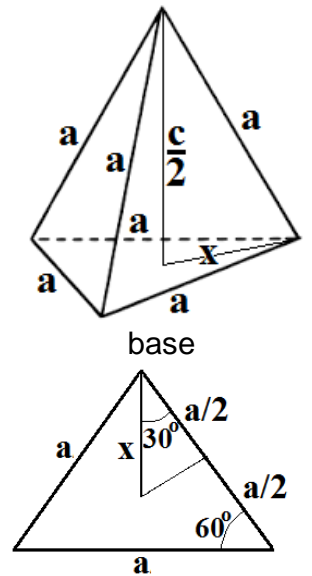
Assim

$$a^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + x^2 \rightarrow a^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{1}{3}a^2$$

$$\frac{c^2}{4} = a^2 - \frac{1}{3}a^2$$

$$c^2 \frac{c^2}{4} = \frac{2}{3}a^2$$

$$c^2 = \frac{8}{3}a^2 \rightarrow c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$$



$$cs (sc): f = \frac{\pi}{6} = 0,524$$

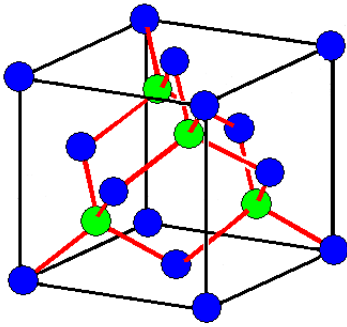
$$ccc (bcc): f = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,680$$

$$cfc (fcc): f = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,740$$

$$hc (hcp): f = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0,740$$

$$\text{diamante}: f = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,340$$

Estrutura do diamante T_d



A estrutura do diamante é a mesma dos semicondutores silício e germânio e está relacionada à estrutura de vários semicondutores binários. A estrutura pode ser descrita como duas estruturas cfc (fcc) interpenetrantes. A posição da origem da segunda estrutura cfc (fcc), expressa em termos dos vetores de base é $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Estrutura de sulfeto de zinco cúbico

A estrutura ZnS é parecida com a do Diamante, mas com as duas interpenetrantes fcc estruturas contêm diferentes átomos. Exemplo GaAs, GaP e InSb.

9. Quais as três estruturas mais comuns?
 10. O que é sequência de empilhamento?
 11. Calcule o número de átomos por unidade de célula unitária nas estruturas *bcc*, *fcc* e *hcp*.
 12. Calcule o volume das células unitária de **a)** *bcc*, **b)** *fcc* e **c)** *hcp* ($c / a = 1.633$).
 13. Dado uma célula unitária calcule e considerando os átomo como esferas que se tocam. Calcule o volume das esferas para as estrutura **a)** *bcc*, **b)** *fcc* e **c)** *hcp* ($c / a = 1.633$).