

## 2 Estruturas cristalinas

Discutimos na seção anterior a formação dos sólidos. Vimos que as ligações químicas vão determinar o arranjo local dos átomos que minimiza a energia quando se condensam, formando estados sólidos e, eventualmente, cristalinos, quando eles apresentam um ordenamento periódico de longo alcance. Vamos agora analisar a estrutura dos cristais e seus aspectos comuns. Sabemos que todo sólido possui defeitos, deslocamentos, etc, as quais desempenham papel importante nas suas propriedades. Mas, para uma primeira análise, vamos nos concentrar nas propriedades e estruturas cristalinas perfeitas. Vamos também desconsiderar, por enquanto, a superfície do cristal. Para um sólido macroscópico, essa aproximação parece (e é!) razoável. Apenas  $N^{2/3}$  dos átomos de um total de  $N$  átomos fazem parte da superfície. Ou seja, para um sólido macroscópico, um em cada  $10^8$  átomos. Podemos considerar o sólido como sendo infinito (ou com propriedades de contorno periódicas - ver abaixo). No entanto, muitos sistemas de interesse hoje em dia têm dimensões bem menores e a superfície começa a desempenhar um papel bem mais significativo (e.g. nanoestruturas). Além disso, muitas propriedades que nos interessam em diversas aplicações têm sua origem na superfície. Estados e efeitos de superfície serão analisados separadamente.

### 2.1 A Rede Cristalina

O primeiro conceito que vamos introduzir é o da *rede de Bravais*, que especifica a rede periódica na qual os átomos do cristal encontram-se ordenados. Duas definições são equivalentes (ver ref. 1):

(a) Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação que aparece *exatamente* a mesma, independente dos pontos pelo qual a rede é observada.

(b) Uma rede (tridimensional) de Bravais consiste em todos os pontos com vetores de posição  $\vec{R}$ ,

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

onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são quaisquer três vetores, não todos no mesmo plano, e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  assume quaisquer valores inteiros.

O conjunto de vetores  $\vec{a}_i$  da rede de Bravais são denominados *vetores primitivos* e tem a propriedade de *preencherem* todo o espaço. A escolha desses vetores não é única e sua escolha é feita sempre procurando simplificar ou melhor aproveitar as simetrias existentes

(ver fig. 1 para um exemplo no caso bidimensional).

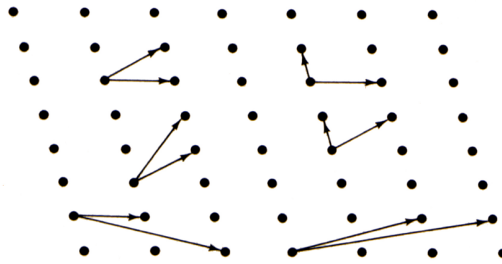


Figure 1: Algumas escolhas possíveis para os pares de vetores primitivos de uma rede de Bravais bidimensional. Os vetores foram desenhados partindo de origens diferentes por razões de clareza. Extraído da ref. 1.

Embora os sólidos, em geral, formem estruturas tridimensionais, para uma melhor visualização das propriedades, vamos analisar inicialmente o caso de redes bidimensionais (nesse caso adaptamos a definição de rede de Bravais para o espaço bidimensional).

Algumas definições que nos ajudarão na discussão:

*número de coordenação*: pontos da rede de Bravais que estão mais próximos a um ponto qualquer

*célula unitária primitiva*: volume do espaço que, quando transladado através dos vetores da rede de Bravais, preenchem todo o espaço sem se superporem.

A célula primitiva deve conter apenas um ponto da rede. Pela definição acima, temos,

$$n(\text{densidade de pontos}) \times v(\text{volume da célula unitária}) = 1$$

Como não há uma única forma de escolhermos os vetores primitivos não há uma única forma de definirmos a célula unitária primitiva. No entanto, seu volume é sempre o mesmo ( $v = 1/n$ ).

*Célula unitária convencional*: é uma célula unitária que preenche todo o espaço sem se superpor quando transladada por um *subconjunto* de vetores da rede de Bravais. Em geral é maior que a célula unitária primitiva e escolhida de forma a ter a simetria da rede.

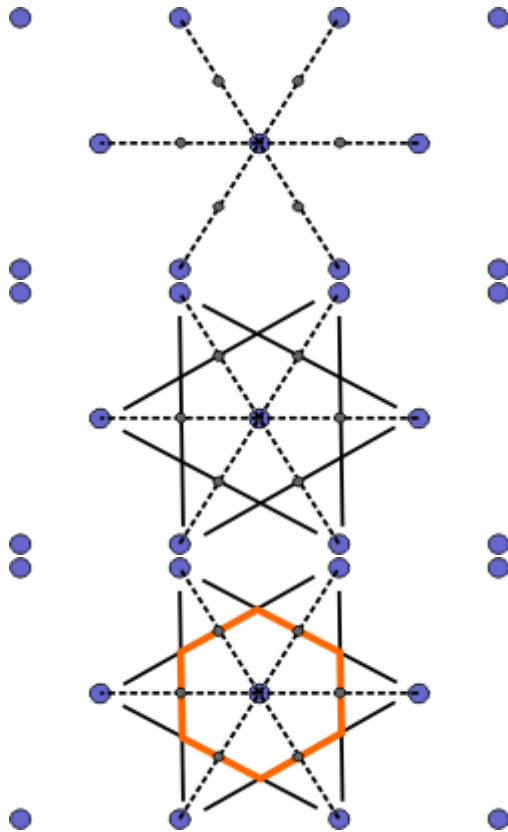


Figure 2: Construção da célula de Wigner-Seitz.

*Célula primitiva de Wigner-Seitz:* é a célula primitiva que mantém a simetria completa da rede de Bravais. Ela é construída a partir de um ponto da rede e é constituída pelo espaço mais próximo desse ponto do que qualquer outro ponto da rede (ver figura 2).

Para construir a célula de Wigner-Seitz escolhe-se um ponto da rede de Bravais, traça-se um plano (reta, no caso bidimensional) perpendicular na biseção entre esse ponto e os vizinhos do mesmo. A célula de Wigner-Seitz é o volume (área, no caso bidimensional) contido por esses planos (retas).

Em duas dimensões, existem cinco redes de Bravais (ver fig. 3).

*Rede quadrada:* invariante sob reflexão nos eixos  $x$  e  $y$  e para rotação de  $90^\circ$  (rotação de multiplicidade-4).

*Rede retangular:* é a rede quadrada quando comprimida em uma das direções. Ela perde a simetria de rotação de  $90^\circ$  mas mantém simetria para rotação de  $180^\circ$  (rotação

de multiplicidade-2).

*Rede hexagonal (ou triangular):* invariante para reflexões nos eixos  $x$  e  $y$  e para rotações de  $60^\circ$  (rotação de multiplicidade-3).

*Rede retangular centrada:* é obtida comprimindo a rede hexagonal; a simetria por rotação de  $60^\circ$  é perdida.

*Rede oblíqua:* rede obtida com qualquer outra escolha de vetores unitários sem nenhuma simetria especial. Ela mantém a simetria por inversão  $\vec{r} = -\vec{r}$ .

Pela descrição acima, vemos que apenas as rotações com multiplicidade-2, -3 e -4 são possíveis. Não é possível construir uma rede de Bravais com rotação de multiplicidade-5 ou -7; elas não preencheriam todo o espaço. No entanto, é possível termos sistemas que localmente apresentam um arranjo desse tipo. Discutiremos esses casos mais adiante.

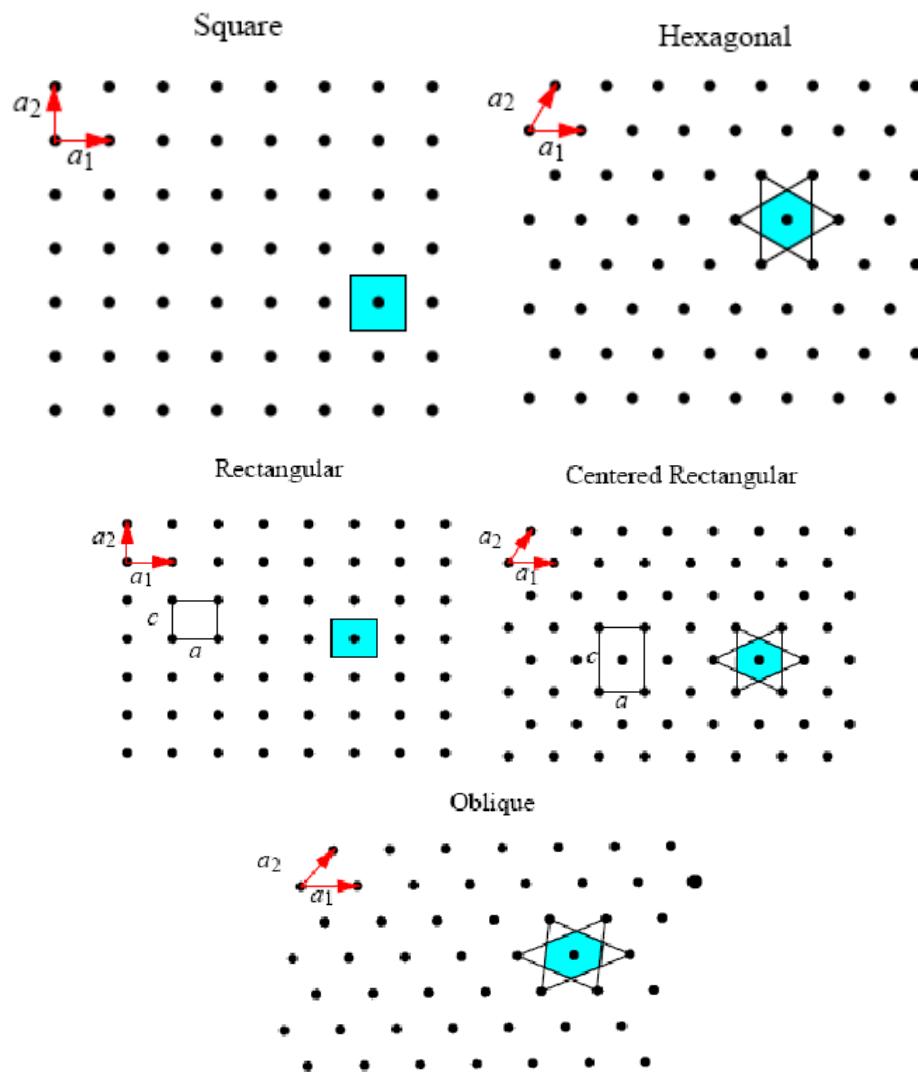


Figure 3: As cinco redes de Bravais bidimensionais. As respectivas partes sombreadas mostram as células primitivas de Wigner-Seitz e suas construções. Extraído da ref. 2.

*Redes com base:*

A maior parte das redes cristalinas que existem na natureza não são redes de Bravais propriamente, mas redes com *base*. Para construí-las, começamos com uma rede de Bravais e nos pontos da rede introduzimos uma base (conjunto de átomos, por exemplo), que não possui a invariância por rotação espacial.

Podemos melhor visualizar essa situação considerando o exemplo de uma rede tipo colméia (fig. 4). Construimos essa rede partindo de uma rede hexagonal, cujos vetores primitivos são:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \\ \vec{a}_2 &= a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)\end{aligned}\quad (2)$$

e colocando em cada ponto da rede uma base, isto é, duas partículas (átomos), caracterizados pelas suas posições espaciais:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= a \left( \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0 \right) \\ \vec{v}_2 &= a \left( -\frac{1}{2\sqrt{3}}, 0 \right)\end{aligned}\quad (3)$$

Observamos que as partículas à esquerda e à direita encontram seus vizinhos em ângulos diferentes, não satisfazendo o critério para a rede de Bravais. No entanto, se fizermos uma rotação de  $60^\circ$  recuperamos a simetria. Isso não faz da rede uma rede de Bravais mas indica porque as propriedades cristalinas atuam igualmente em uma rede com base.

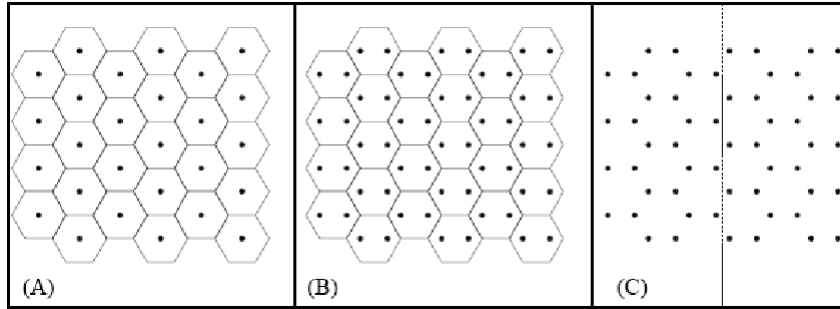


Figure 4: Rede tipo *colmeia*. (A) Rede hexagonal. (B) Rede com a base pontual substituída por uma base de duas partículas. (C) Rede tipo colméia. A rede é invariante se fizermos uma translação vertical de  $a/2$  seguida de uma reflexão em torno da linha tracejada mas não é invariante para cada uma dessas operações realizadas separadamente.

## 2.2 Simetrias

Uma das propriedades mais interessantes que pertence ao estado cristalino é a simetria do sistema. Temos utilizado as mesmas até agora sem, no entanto, nos aprofundarmos. A importância na física das simetrias é bem conhecida e fundamental (invariância das leis

físicas por translação no espaço livre nos leva à conservação do momento linear, etc.). No cristal, elas são também extremamente úteis. Vamos agora entrar um pouco mais em detalhe.

Caracterizamos uma rede de Bravais especificando *todas as operações rígidas* que levam a rede a ela mesma. Por operações rígidas entendemos as operações que preservam a distância entre os pontos da rede.

Qualquer operação de simetria na rede de Bravais pode ser composta por uma **translação** mais **uma operação rígida que deixa pelo menos um ponto fixo**. O *Grupo de Simetria* completo de uma rede de Bravais contém, portanto, apenas os seguintes tipos de operações:

- *translações em vetores da rede de Bravais*
- *operações que deixam um ponto fixo*
- *operações construídas combinando sucessivamente as duas anteriores.*

As operações pontuais podem ser do tipo:

i) *reflexão em um plano*

$$(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

ii) *inversão*

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

iii) *rotações em torno de um eixo*

O fato de que apenas algumas translações mantêm a rede invariante (translações finitas) implica que apenas algumas rotações podem manter o cristal invariante (rotações não-infinitesimais). As rotações possíveis têm multiplicidade-2, -3, -4, e -6.

iv) um outro elemento de simetria pode ser construído combinando uma *rotação* com uma *inversão*.

### 2.2.1 Grupos pontuais

Todo cristal pode ser descrito por uma combinação particular dos elementos de simetria pontuais. Para que essa descrição seja completa, ela deve satisfazer um certo número de condições:

1) Se duas operações de simetria são aplicadas sucessivamente, o resultado deve ser elemento de simetria do grupo:  $A \otimes B = C$ ;

2) Três (ou mais) operações de simetria sucessivas devem ser associativas:  $(A \otimes B) \otimes C = A \otimes (B \otimes C)$ ;

3) Existe um elemento de identidade  $E$ , correspondendo a nenhuma operação ou a uma rotação de  $360^\circ$ :  $A \otimes E = A$ ;

4) Para cada elemento de simetria  $A$  existe um elemento de simetria inverso,  $A^{-1}$ , tal que:  $A \otimes A^{-1} = E$ .

Esse conjunto de propriedades definem um *grupo*.

*Grupo pontual*: utilizando apenas as operações de simetria que mantêm um ponto fixo e assumindo que os pontos da rede tem simetria esférica, podemos classificar as redes de Bravais em sete sistemas:

*cúbica (3)*, *tetragonal (2)*, *ortorrômbica (4)*, *monoclínico (2)*, *triclínico (1)*, *trigonal (1)*, e *hexagonal (1)*.

*Grupo espacial*: se associarmos ao grupo pontual as operações de translação, obtemos 14 grupos espaciais (14 redes de Bravais):

- *cúbica (3)*: cúbica simples (cs), cúbica de face-centrada (fcc), cúbica de corpo-centrado (bcc)
- *tetragonal (2)*: prisma retangular com base quadrada (altura diferente da aresta do cubo)
  - *tetragonal simples* (formada a partir da cs)
  - *tetragonal centrada* (formada a partir da bcc ou fcc)
- *ortorrômbica (4)*: deformando a base quadrada da tetragonal em um retângulo.
  - *tetragonal simples*  $\rightarrow$  *ortorrômbica simples* (deformando um lado do quadrado) ou *ortorrômbica de base centrada* (deformando ao longo da diagonal do quadrado da base)



	Cubic $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Orthorhombic $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Monoclinic $a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta\neq 90^\circ$	Triclinic $a\neq b\neq c$ $\alpha,\beta,\gamma\neq 90^\circ$	Hexagonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Rhombohedral $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
Simple							
Base-Centered							
Body-Centered							
Face-Centered							

Table 1: Os sete sistemas cristalinos e as catorze redes de Bravais.

- *tetragonal centrada*  $\rightarrow$  *ortorrômbica de corpo centrado* (bcc) ou *ortorrômbica de face centrada* (fcc)
- *monoclínica* (2): distorcendo o retângulo da base da ortorrômbica em um paralelogramo qualquer
  - *ortorrômbica fcc ou bcc*  $\rightarrow$  *monoclínica centrada*
  - *ortorrômbica simples*  $\rightarrow$  *monoclínica simples*
- *triclínica* (1): inclinando o eixo da monoclínica
- *trigonal* (1): partindo do cubo e distorcendo-o ao longo da diagonal do cubo (romboédrica)
- *hexagonal* (1): prisma reto com base hexagonal

A Tabela 1 resume os sete sistemas cristalinos e as catorze redes de Bravais, em três dimensões.

As células de Wigner-Seitz das 14 redes de Bravais estão representadas na fig. 5. Existem 24 células de WS possíveis, se considerarmos diferentes razões entre os eixos cristalinos.

Se considerarmos agora que os pontos da rede não precisam ter simetria máxima (esférica, ou pontuais), isto é, temos uma base, o número de grupos de simetria aumenta. Passamos

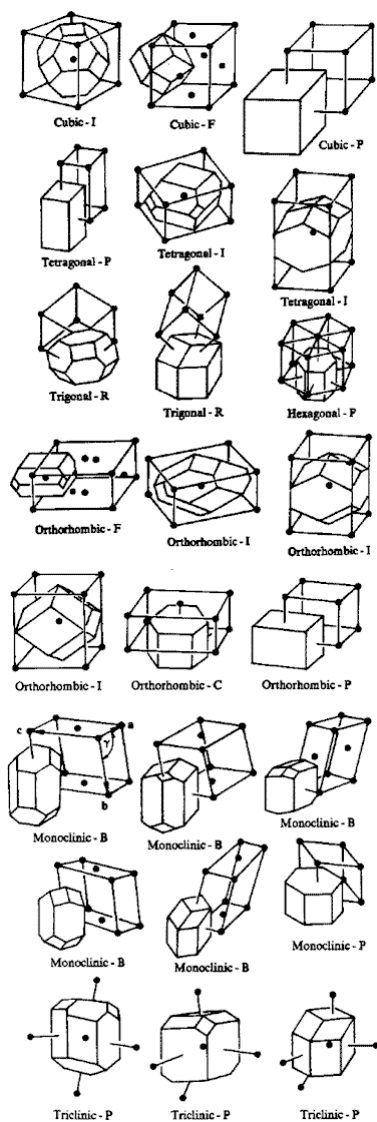


Figure 5: Células de Wigner-Seitz para as 14 redes de Bravais considerando diferentes razões entre os eixos cristalinos.

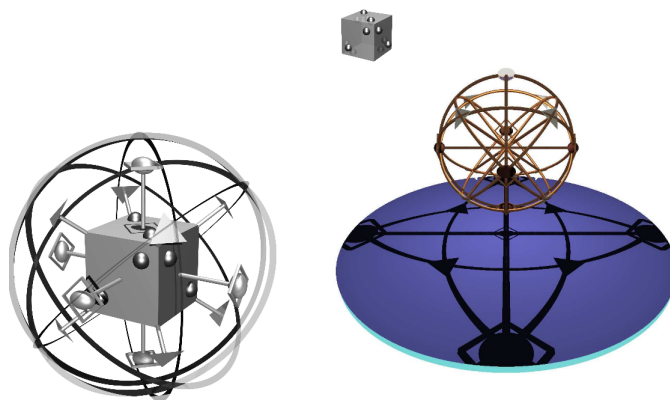


Figure 6: Representação do estereograma. (A) Objeto com simetria  $T_d$ . (B) Objeto inserido em uma esfera com seus planos e eixos de simetria identificados. (C) Projeção bidimensional, formando o *estereograma*.

a ter, neste caso, 32 grupos pontuais cristalográficos, ilustrados na Tabela 2. Para descrever esses grupos usualmente utiliza-se de um *estereograma*, ilustrado na fig. 6. Os estereogramas são decorados com símbolos mostrados na Tabela 3 onde descreve-se todos os eixos possíveis de simetria. Uma linha tracejada no estereograma representa um plano que *não* é um plano especular do objeto.

Existem dois conjuntos de notação para os grupos pontuais cristalográficos:

*Notação de Schönflies*: indicado na parte superior das células da Tabela .

C=Cíclica; permite rotações sucessivas em torno do eixo principal.

D=Diédrica; contém eixos perpendiculares ao eixo principal com multiplicidade-2.

S=Especular; não se altera após uma combinação de reflexão com rotação.

T= Tetragonal.

O=Octaédrica.

Algumas vezes há duas versões para a notação de Schönflies e ambas estão listadas. o sub-índice  $n=1...6$  indica a ordem do eixo de rotação e os sub-índices  $h$ ,  $v$  e  $d$  indicam os três tipos de planos especulares descritos na Tabela .

*Notação Internacional*: indicado na parte inferior das células da Tabela 2, com representação completa à esquerda e abreviações convencionais à direita. A notação associa cada grupo com uma lista de suas simetrias, de acordo com a Tabela 3. Por exemplo, a notação  $6m$  refere-se a um plano especular contendo um eixo de multiplicidade-6 enquanto que a notação  $\frac{6}{m}$  refere-se a um plano especular perpendicular ao eixo de multiplicidade-6.

A Tabela 3 não contém a lista completa dos grupos pontuais mas apenas aqueles que podem ter uma rede. Por exemplo, é possível construir um grupo pontual com eixo de

Triclinic	Monoclinic	Ortho- rhombic	Trigonal	Tetragonal	Hexagonal	Cubic
$C_1$ 1 	$C_2$ 2 		$C_3$ 3 	$C_4$ 4 	$C_6$ 6 	$T$ 23 
	$C_{1h}$ $C_s$ $\bar{2}$ $m$ 				$C_{3h}$ $\bar{6}$ 	
	$C_{2h}$ $\frac{2}{m}$ $2/m$ 			$C_{4h}$ $\frac{4}{m}$ $4/m$ 	$C_{6h}$ $\frac{6}{m}$ $6/m$ 	$T_h$ $\frac{2}{m} \bar{3} \bar{m} \bar{3}$ 
		$C_{2v}$ $2mm$ 	$C_{3v}$ $mm\bar{2}3m$ 	$C_{4v}$ $4mm$ 	$C_{6v}$ $6mm$ 	
$S_2$ $C_i$ $\bar{1}$ 			$S_6$ $C_{3i}$ $\bar{3}$ 	$S_4$ $\bar{4}$ 		$T_d$ $\bar{4}3$ 
		$D_2$ $V$ $222$ 	$D_3$ $32$ 	$D_4$ $422$ 	$D_6$ $622$ 	$O$ $432$ 
			$D_{3d}$ $V_h$ $\bar{3} \bar{m}$ $\bar{3}m$ 	$D_{2d}$ $V_h$ $\bar{4}2m$ 		
					$D_{3h}$ $\bar{6}m2$ 	
		$D_{2h}$ $V_h$ $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} mmm$ 		$D_{4h}$ $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \bar{m} \bar{m} / mmm$ 	$D_{6h}$ $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \bar{m} \bar{m} / mmm$ 	$O_h$ $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m} \bar{m} \bar{3}m$ 

Table 2: Os 32 grupos pontuais cristalográficos ilustrados por estereogramas representando os eixos de simetria de cada grupo. A linha sólida descreve um plano especular enquanto que a linha tracejada refere-se a um plano onde a simetria especular *não* está presente.

Inversion	$i = S_2$	$\bar{1}$		$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$
Twofold	$C_2$	2	 or 	
Threefold	$C_3$	3	 or 	
Fourfold	$C_4$	4		
Sixfold	$C_6$	6		
Twofold Rotoinversion or Mirror	$\sigma_h, \perp$ to axis $\sigma_v, \text{ plane contains axis}$ $\sigma_d, \text{ bisects twofold axes}$	$\bar{2} \equiv m$	or	
Threefold Rotoinversion	$S_6^{-1}$	$\bar{3}$		
Fourfold Rotoinversion	$S_4^{-1}$	$\bar{4}$		
Sixfold Rotoinversion	$S_3^{-1}$	$\bar{6}$		

Table 3: Eixos de simetria e seus símbolos convencionais.

	rede de Bravais (base esférica)	estrutura cristalina (base arbitrária)
no. de grupos pontuais	<i>7 sistemas cristalinos</i>	<i>32 grupos pontuais cristalográficos</i>
no. de grupos espaciais	<i>14 redes de Bravais</i>	<i>230 grupos espaciais</i>

Table 4: Redes de Bravais e estruturas cristalinas.

multiplicidade-5 mas não é possível construir uma rede regular para essa simetria. Discutiremos esses casos mais adiante.

Finalmente, considerando a existência de bases, teremos 230 redes diferentes com bases. Resumidamente, a situação é representada na Tabela 4.

Não vamos avançar mais na discussão das distintas redes com bases, mas mencionamos os seguintes sítios da internet onde é possível encontrar informações sobre elas:

<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/>

<http://www.uwgb.edu/dutchs/SYMMETRY/3dSpaceGrps/3DSPGRP.HTM>

<http://www-structure.llnl.gov/Xray/tutorial/spcgrps.htm>

<http://www.ccas.ru/galiulin/feddos1.html>

Podemos ainda ampliar o número de estruturas se “decorarmos” os pontos da rede com spins. Como o spin adquire uma fase  $-1$  após uma rotação de  $2\pi$  (ou seja, é necessário uma rotação de  $4\pi$  para trazer o spin para a situação original) o número de possibilidades de grupos de simetria cresce enormemente. Esses grupos são chamados de *grupos de Shubnikov*, *grupos de cor* ou *grupos magnéticos* e existem 1651 (ver ref. 3).

Embora o número de grupos espaciais cristalinos seja muito grande, o número de cristais distintos é muito maior e cresce indefinidamente. Novos sistemas são estudados todos os dias. O *NIST Crystal Data* contém 237.671 informações sobre mais de 230 mil materiais cristalinos orgânicos e inorgânicos. Somente em materiais inorgânicos, o *NIST Inorganic Crystal Structure Database* apresenta mais de 70 mil estruturas. Estruturas orgânicas de grande complexidade, como as proteínas, são também cristalizadas com o objetivo de desvendar a sua estrutura terciária (ou estrutura tridimensional). Hoje existem mais de 59 mil estruturas de proteínas foram resolvidas, das quais mais de 50 mil utilizando raios X, ou seja, após serem *cristalizadas* (discutiremos isso na Seção ). A Tabela 5 mostra as estruturas orgânicas resolvidas, discriminando pelo tipo de estrutura orgânica e método de resolução. A Tabela 6 mostra o número de estruturas resolvidas por ano, acumulado (vermelho) e no ano (azul). Note que a grande maioria das proteínas resolvidas (maior número de estruturas resolvidas) foram utilizando raios X, em geral em fontes de luz síncrotron e necessariamente a partir de cristais da proteína (para acompanhar os dados ver o sítio do RCSB Protein Data Bank, <http://www.rcsb.org/pdb/statistics/holdings.do>). Até a presente data (9 de março de 2010),

a fonte de luz síncrotron brasileira (LNLS) foi responsável pela resolução de 182 estruturas (dados do PDB). Obs.: esses dados referem-se às estruturas liberadas pelo PDB. As estruturas são inicialmente depositadas mas apenas liberadas após autorização dos autores (para proteger direitos de publicação, patente, etc).

A maior parte das estruturas, pelo menos para sistemas sólidos “simples”, pertencem a redes cristalinas do tipo bcc, fcc, hcp ou tipo-Diamante ( $\approx 70\%$  das redes cristalinas). Vamos analisar alguns desses exemplos para melhor adquirirmos uma ideia de como funcionam esses sistemas. Antes, convém discutir um pouco mais sobre a importância das simetrias no estudo dos estados do sólido.

### PDB Current Holdings Breakdown

Exp.Method	Proteins	Nucleic Acids	Protein/NA Complexes	Other	Total
X-RAY	51633	1200	2386	17	55236
NMR	7228	895	154	7	8284
ELECTRON MICROSCOPY	184	17	73	0	274
HYBRID	18	1	1	1	21
other	120	4	4	13	141
Total	59183	2117	2618	38	63956

Table 5: Dados de estruturas resolvidas, atualizados em 9 de março de 2010 do PDB. (<http://www.rcsb.org/pdb/statistics/holdings.do>)

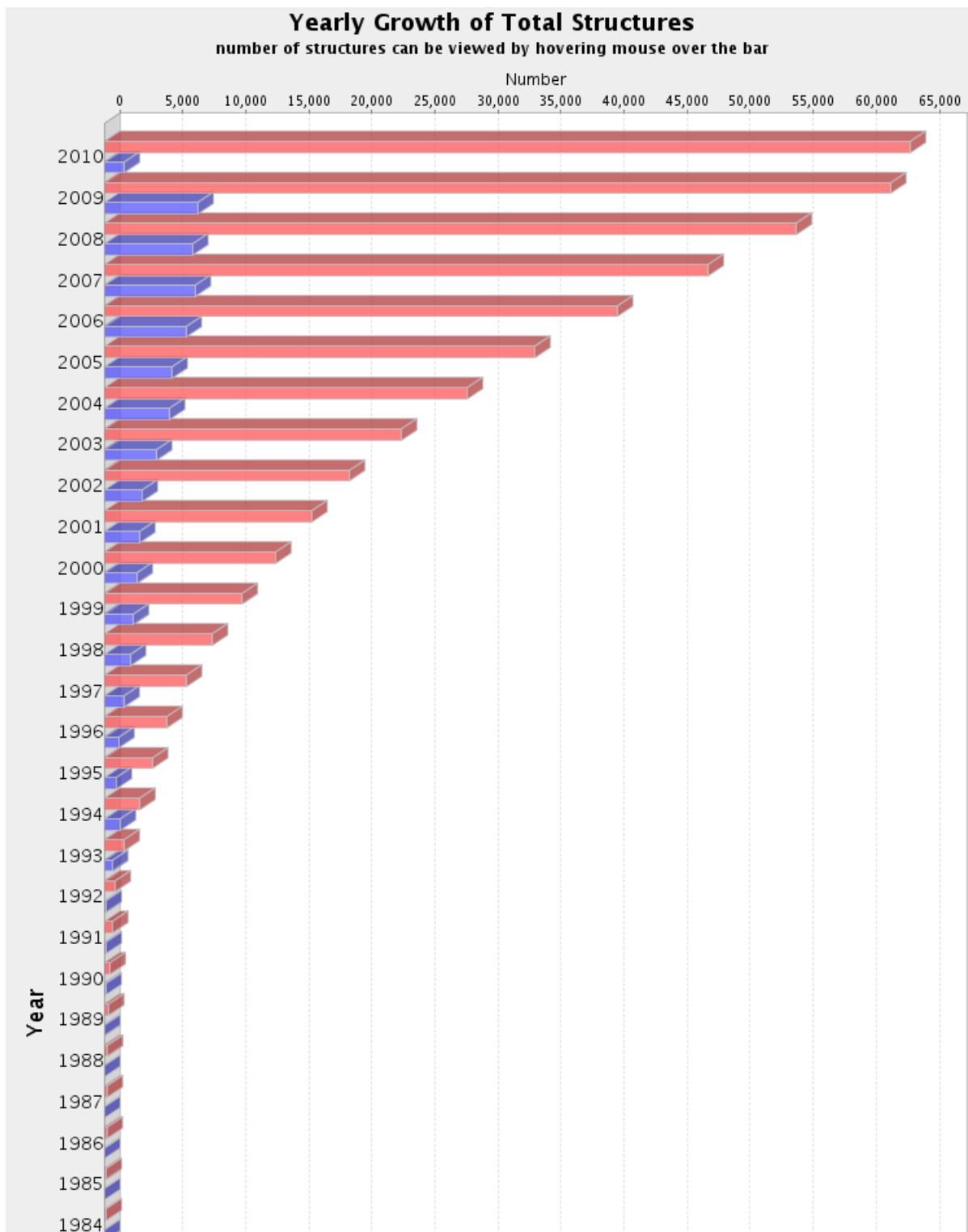


Table 6: Número de estruturas elucidadas por ano. Em vermelho o total acumulado e em azul o total do ano. As primeiras estruturas registradas começam em 1976. Atualizado em 9 de março de 2010. (<http://www.rcsb.org/pdb/statistics/holdings.do>)



### 2.2.2 Importância das simetrias

As propriedades de simetria caracterizam muitas das propriedades dos sólidos, sendo quase impossível exagerar sua importância. Antes de analisarmos alguns exemplos, convém discutir um pouco mais sobre as implicações e algumas aplicações das simetrias no estudo dos estados do sólido.

Quando um cristal possui uma certa simetria,  $\hat{O}$ , o hamiltoniano que descreve o cristal comuta com o operador de simetria:

$$[\hat{H}, \hat{O}] = \hat{H}\hat{O} - \hat{O}\hat{H} = 0 \quad (4)$$

ou seja, ambos operadores,  $\hat{H}$  e  $\hat{O}$ , possuem um conjunto comum de autovetores. É possível utilizar esses autovetores para construir a solução do sistema, isto é, de  $\hat{H}$ .

A simetria determina as degenerescências do hamiltoniano. Podemos igualmente determinar o número de componentes independentes que caracterizam grandezas microscópicas. Consideremos um exemplo, no caso da *piezoelectricidade*. Cristais piezoelétricos não possuem um momento de dipolo no seu estado fundamental mas se sofrem uma deformação mecânica em certa direção adquirem um momento de dipolo (ex. quartzo). Vamos supor que deformamos o cristal movendo um ponto da rede por uma pequena distância  $\hat{u}(\hat{r})$ , que varia suavemente a medida que atravessa o cristal. O *tensor de deformação* é a matriz de deformação do cristal definido por

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} \right) \quad (5)$$

Vamos assumir que a polarização  $\vec{P}$  é uma função linear das deformações sofridas:

$$P_\gamma = \sum_{\alpha\beta} \mathfrak{S}_{\alpha\beta\gamma} e_{\alpha\beta} \quad (6)$$

onde  $\mathfrak{S}$  é um tensor que descreve a relação linear geral entre o momento de dipolo e a deformação. Vamos supor agora que realizamos uma inversão no cristal, isto é,  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , o tensor de deformação é invariante, mas a polarização deve mudar de sinal, ou seja,  $\mathfrak{S}$  também deve mudar de sinal. Conclusão: se o cristal for invariante por inversão, então  $\mathfrak{S}$  deve ser nulo. Portanto, todos os cristais piezoelétricos devem ser *não-centrosimétricos*.

### 2.2.3 Estruturas cristalinas mais comuns

Vamos discutir agora algumas das estruturas cristalinas mais comuns na natureza, para adquirirmos alguma familiaridade com elas. Essas estruturas aparecerão com grande frequência nos sistemas que serão estudados.

**Rede cúbica simples (sc - do inglês “simple cubic lattice”)** Essa é a estrutura tridimensional mais simples possível. Ela é descrita pelos vetores primitivos  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  e  $\vec{z}$  e está representada na fig. 7. Apenas um único elemento cristaliza-se nessa estrutura, o *polônio*. A razão, provavelmente, é que ela deixa muitos espaços vazios, enquanto que os átomos procuram sempre maximizar o empacotamento dependendo do tipo de ligação atrativa que possuem. A utilidade dessa rede está no fato que ela é a base para a construção de outras estruturas mais comuns.

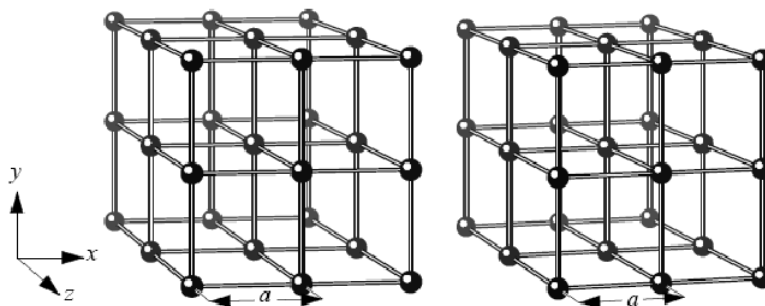


Figure 7: Rede cúbica simples com parâmetro de rede  $a$ . Extraído do Marder (ref. 2).

**Rede cúbica de face centrada (fcc - do inglês “face-centered cubic lattice”)** A *celula unitária convencional* da *fcc* é construída colocando os átomos nos cantos do cubo e adicionando um átomo em cada face, conforme ilustrado na fig 8. O conjunto de vetores primitivos da rede fcc com parâmetro de rede  $a$  são

$$\frac{a}{2}(1, 1, 0), \frac{a}{2}(1, 0, 1), \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad (7)$$

onde  $a$  descreve a distância entre os cantos adjacentes do cubo e **não** a distância de um átomo ao seu primeiro vizinho. A figura 8 mostra a rede fcc com os vetores primitivos e sua célula de Wigner-Seitz. Note que para melhor representarmos utilizamos uma representação cúbica onde os átomos encontram-se no centro das arestas do cubo e não nos vértices do mesmo, como na célula cúbica fcc convencional. A célula de WS da fcc é um dodecaédro rômbo.

Vários elementos cristalizam-se nessa estrutura. Entre eles, mencionamos metais nobres, Cu, Ag, Au, metais de transição, Ni, Pd, Pt e sólidos de gases inertes, Ne, Ar, Kr, Xe.

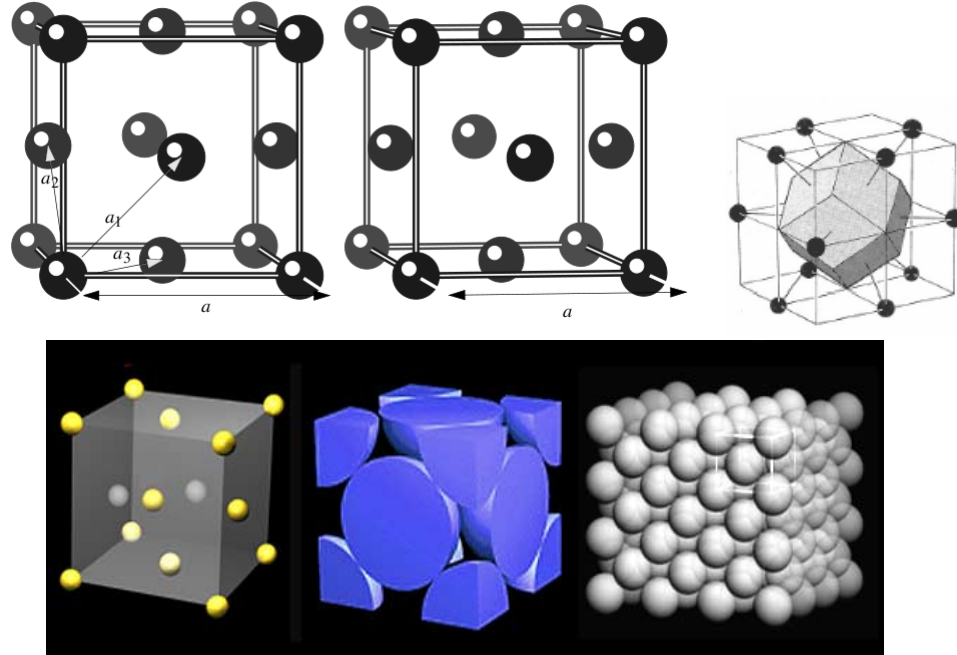


Figure 8: Rede cúbica de face centrada. Célula de Wigner-Seitz. Figura superior extraída de Marder (ref. 2).

**Rede cúbica de corpo centrado (bcc do inglês “body-centered cubic lattice”)** Essa estrutura é formada colocando um átomo em cada vértice do cubo e adicionando mais um átomo no centro do cubo. Um conjunto de vetores primitivos simétricos para uma rede com parâmetro  $a$  é

$$\frac{a}{2}(1, 1, -1), \frac{a}{2}(-1, 1, 1), \frac{a}{2}(1, -1, 1) \quad (8)$$

A estrutura dessa célula encontra-se na fig. 9 onde também apresentamos a respectiva célula de Wigner-Seitz (octaédro truncado). Mais uma vez, como no caso da fcc, o parâmetro de rede  $a$  refere-se à distância entre os vértices mais próximos do cubo e não à distância entre os átomos primeiros vizinhos.

Alguns elementos que se cristalizam nessa estrutura são os alcalinos Li, Na, K, Rb, Cs, os metais ferromagnéticos Cr, Fe, os metais de transição Nb, V, Ta, Mo, W.

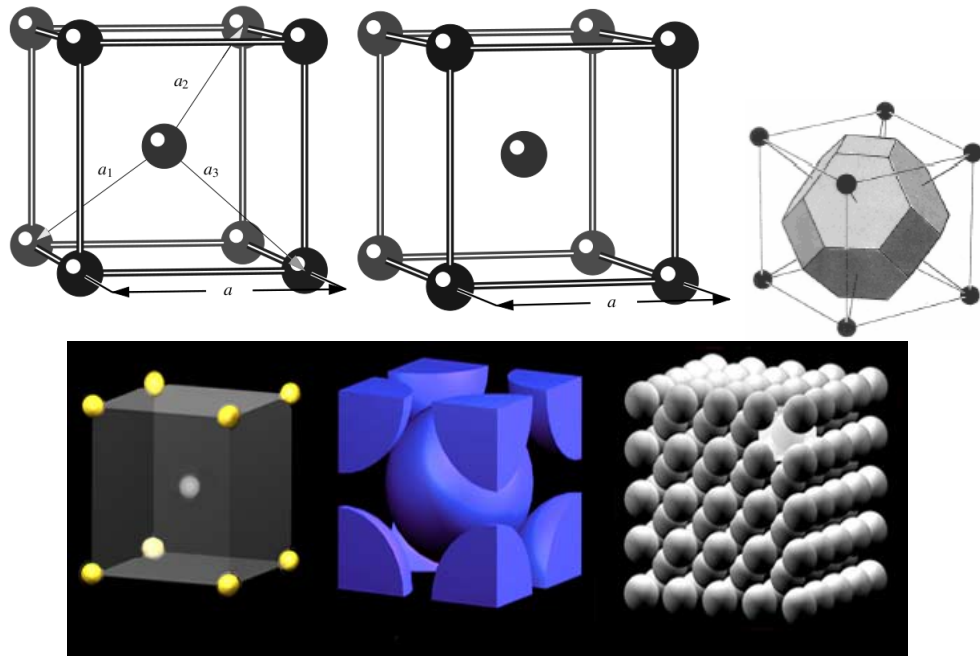


Figure 9: Rede cúbica de corpo centrada. Célula de Wigner-Seitz. Figura superior extraída de Marder (ref. 2).

**Rede hexagonal** Essa estrutura está representada na fig. 10 e tem como vetores primitivos

$$(a, 0, 0), \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right), (0, 0, c) \quad (9)$$

Nenhum elemento cristaliza nessa estrutura. Sua importância reside no fato que ela é o ponto de partida para a rede hexagonal compacta (hcp, ver a seguir).

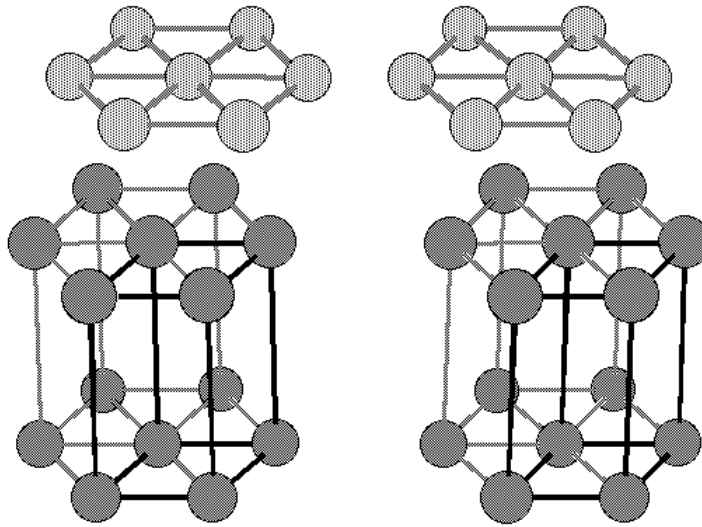


Figure 10: Rede hexagonal. Acima, rede bidimensional compacta. Abaixo, rede tridimensional, quando dois planos se superpõe diretamente.

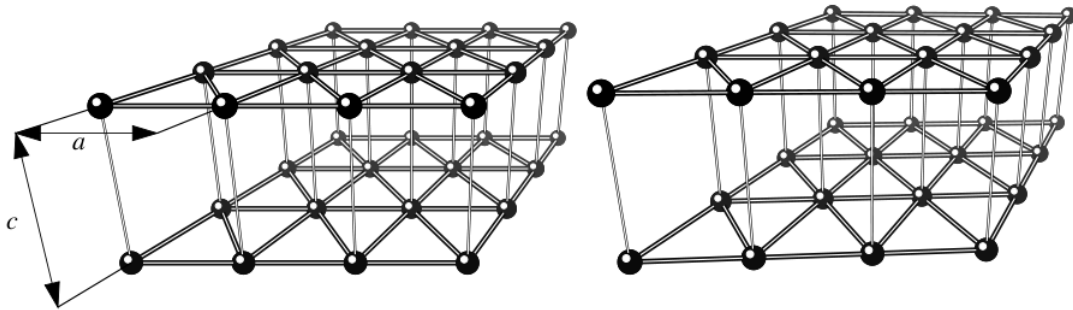


Figure 11: Rede hexagonal (versão 2). Extraído de Marder (ref. 2).

**Rede hexagonal compacta (hcp do inglês “hexagonal close-packed lattice”)** Esta é a estrutura mais comum entre os elementos. Sua estrutura está descrita na fig. 12. Ela é formada pelo empilhamento de redes hexagonais compactas bidimensionais. Neste caso, em vez de empilharmos diretamente, como no caso da rede hexagonal, a camada seguinte, a uma distância  $c/2$ , é empilhada nos interstícios das redes triangulares. Note-se que há seis desses interstícios mas apenas três deles são utilizados. A camada seguinte é obtida superpondo diretamente com a primeira, a uma distância  $c$ . E assim sucessivamente, em uma sequência ABAB... Essa rede é uma rede com base, como pode ser verificado examinando de cima (ela é similar a rede tipo colmeia). Para construir a rede hcp começamos com os vetores primitivos da rede hexagonal (eq. 9) e acrescentamos a eles os vetores da base:

$$(0, 0, 0) \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2} \right) \quad (10)$$

Não há nenhuma relação prevista entre  $a$  e  $c$ . No entanto, se escolhermos  $c = a\sqrt{8/3}$ , os átomos estarão colocados na posição tal que se expandirmos o raio para  $a/2$ , eles formam uma estrutura perfeitamente compactada. Alguns dos elementos que cristalizam nessa estrutura são os metais de transição Y, Zr, Zn, Cd, Re, ..., os metais IIA, Be, Mg.

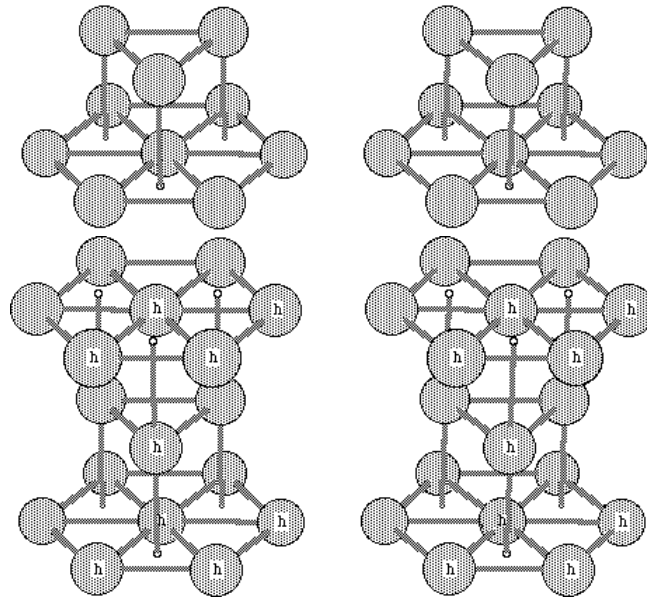


Figure 12: Construção da rede hexagonal compacta.

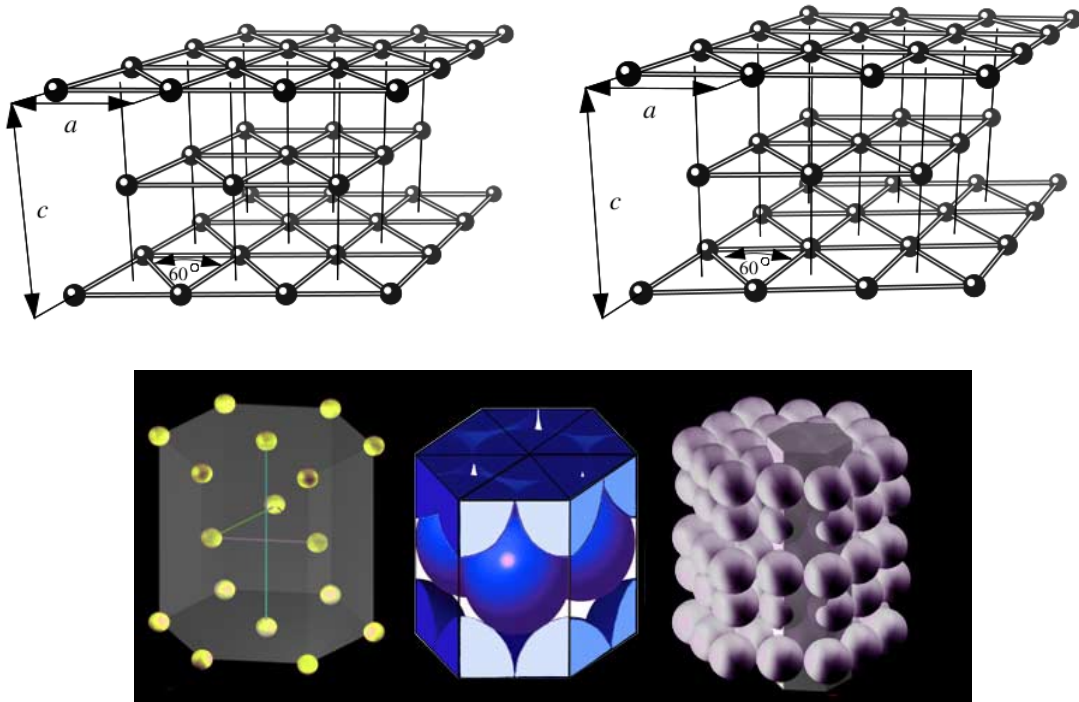


Figure 13: Rede hexagonal compactada. Figura superior extraída de Marder (ref. 2).

**Comparação entre as redes fcc, bcc, hcp** A fig. 14 mostra uma comparação entre a compactação das três principais estruturas, bcc, fcc e hcp. A hcp e a fcc são as duas redes mais compactadas e podem ser vistas como o empilhamento de planos atômicos com estrutura triangular. A diferença entre elas está na ordem desses empilhamento. Existem duas formas de empilharmos as camadas triangulares. Pela fig. 14 vemos que na hcp o empilhamento ocorre de forma que a estrutura se repete depois de duas camadas enquanto que na fcc ela se repete após três camadas. Isso faz com que a fcc seja mais compactada do que a hcp.

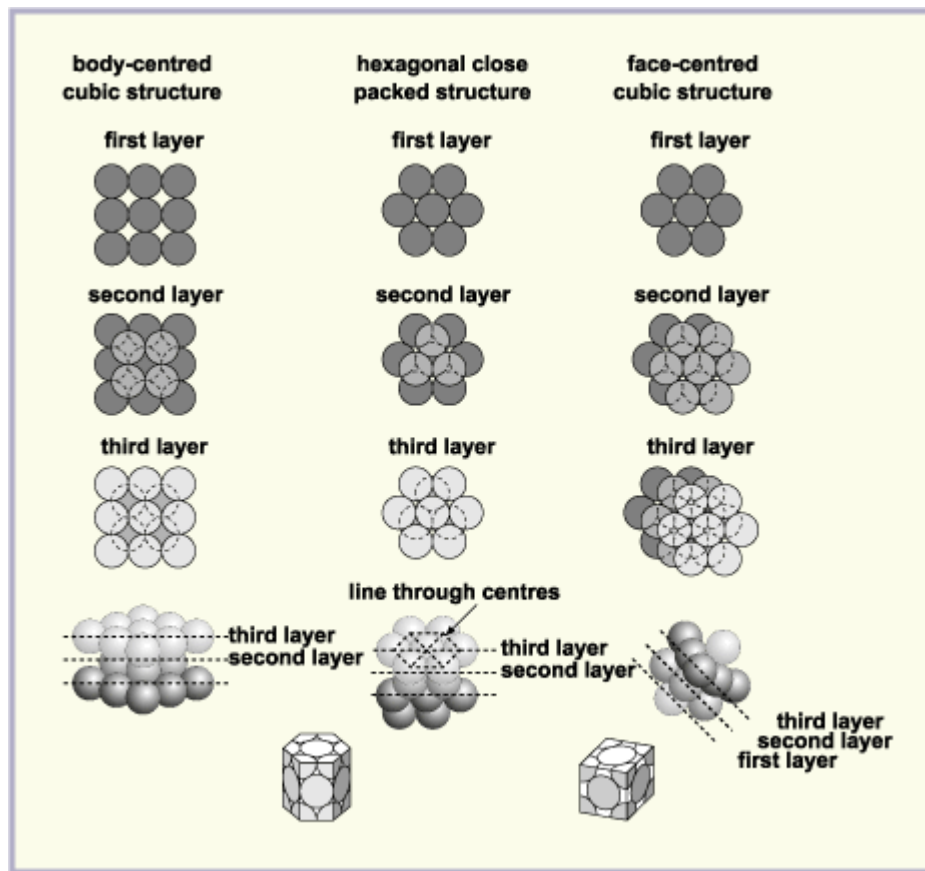


Figure 14: Comparação entre as redes bcc, fcc e hcp.

---

Exercício 3: Calcule a fração de empacotamento das redes fcc, bcc e hcp. Para isso, coloque esferas nas posições atômicas, empacotando-as o máximo possível, e calcule a fração de ocupação das mesmas em cada rede.

---

**Rede do diamante** Essa é uma das estruturas mais comuns. Ela é construída a partir da rede fcc com uma segunda rede fcc intercalada e deslocada  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  a partir da original. Cada átomo da rede possui exatamente quatro primeiros-vizinhos simetricamente localizados obedecendo a hibridização  $sp^3$  (ver fig. 15). A maior parte dos semicondutores do grupo IV cristalizam-se nessa estrutura: C, Ge, Si,  $\alpha$ -Sn (o Sn possui cristaliza-se em duas estruturas, a outra sendo wurtzita - ver abaixo - e denominada  $\beta$ -Sn).



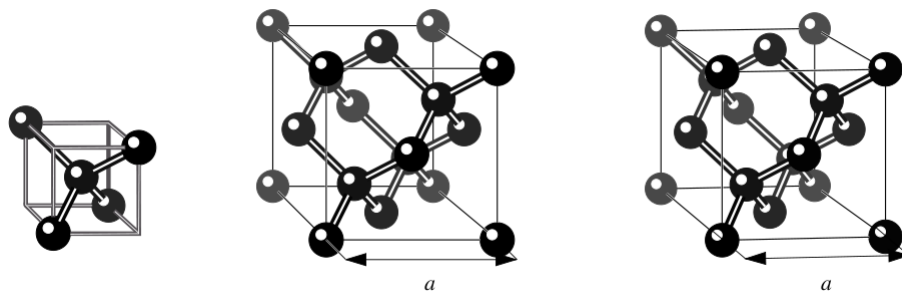


Figure 15: Estrutura do diamante. Extraído de Marder (ref. 2).

**Blenda de zinco** Essa estrutura é semelhante a do diamante, exceto que possui dois átomos diferentes nos seus sítios (ver fig. 16). Ela tem seu nome originário da denominação antiga do ZnS (“zincblend”). Vários semicondutores compostos formados pelas colunas III-V ou II-VI da Tabela Periódica cristalizam-se nessa estrutura (ver Tabela 7).

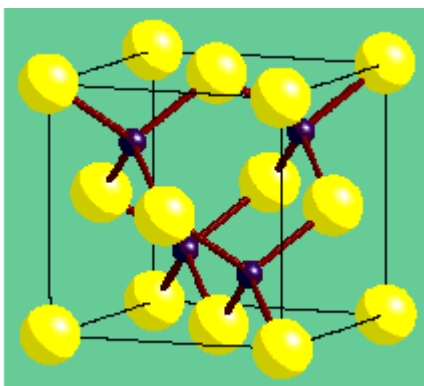


Figure 16: Estrutura do sulfeto de zinco (blenda-de-zinco), que é a estrutura do diamante com dois átomos, Zn e S, alternados.

**SOME COMPOUNDS WITH THE ZINCBLLENDE STRUCTURE**

CRYSTAL	$a$ (Å)	CRYSTAL	$a$ (Å)	CRYSTAL	$a$ (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
CuI	6.04	CdS	5.82	GaSb	6.12
AgI	6.47	CdTe	6.48	InP	5.87
BeS	4.85	HgS	5.85	InAs	6.04
BeSe	5.07	HgSe	6.08	InSb	6.48
BeTe	5.54	HgTe	6.43	SiC	4.35
MnS (red)	5.60	AlP	5.45		
MnSe	5.82	AlAs	5.62		

Table 7: Compostos com estrutura tipo blenda-de-zinco. Extraído do Ashcroft&Mermin (ref. 1).

**Cloreto de sódio (NaCl)** Essa estrutura alterna átomos de sódio e cloro em pontos de uma rede cúbica simples (ver fig. 17). Ela pode ser vista como uma rede fcc com parâmetro de rede  $a$ , com uma base composta por um átomo Na em  $(0, 0, 0)$  e um átomo de Cl em  $\frac{a}{2}(1, 0, 0)$ . Alguns compostos, além do NaCl, com essa estrutura são NaF, KCl, AgCl, MgO, MnO, ....

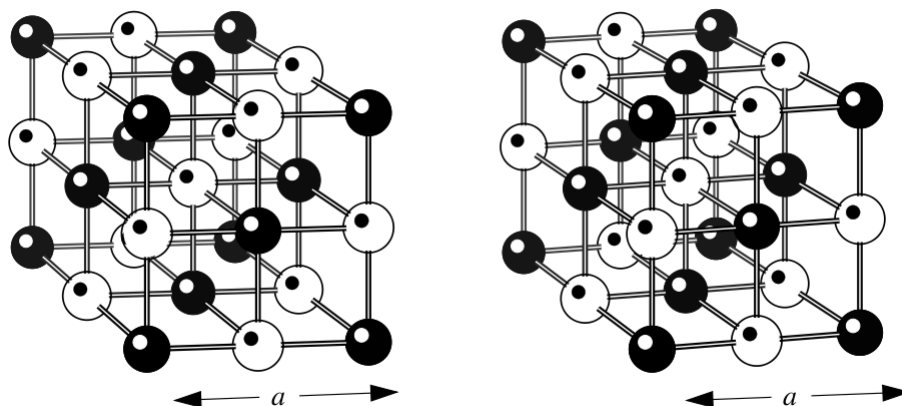


Figure 17: Estrutura tipo cloreto de sódio.

**Estrutura tipo Cloreto de Césio (CsCl)** Essa estrutura alterna um átomo de césio com um de cloro nas posições da rede bcc (ver fig. 18). Ela pode ser descrita como uma rede cúbica simples com parâmetro de rede  $a$ , com uma base formada pelo átomo de Cs na posição

$(0, 0, 0)$  e um átomo de Cl na posição  $\frac{a}{2}(1, 1, 1)$ . Alguns compostos com essa estrutura são: CsCl, AgCd, AgMg, CuPd, NiAl...

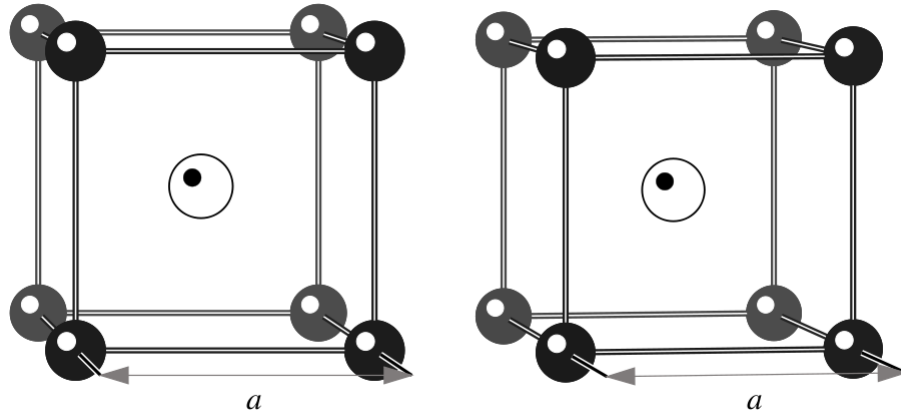


Figure 18: Estrutura tipo CsCl. Extraído do Marder (ref. 2).

**Estrutura tipo fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>- fluorita)** Estrutura descrita por uma rede cúbica com uma base para o primeiro tipo de átomo (Ca) (em unidades do parâmetro de rede  $a$ ) (ver fig. 19)

$$(0, 0, 0) \quad (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

e para o segundo tipo de átomo (F1)

$$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$$

$$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$

Alguns dos compostos que cristalizam-se nessa estrutura são CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si...

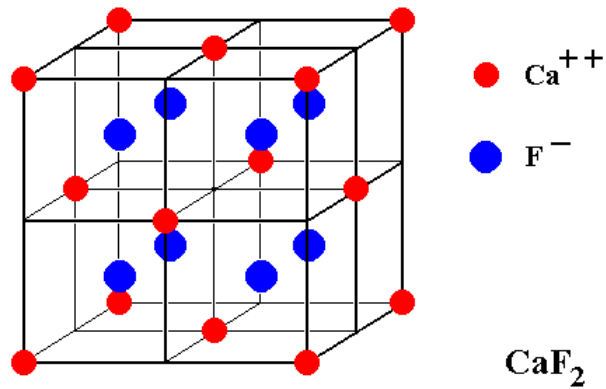


Figure 19: Estrutura  $\text{CaF}_2$ .

**Wurtzita - Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ )** Essa estrutura é uma rede hexagonal com uma base (ver fig. 20) com átomos do primeiro tipo nas posições

$$(0, 0, 0) \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2} \right)$$

e átomos do segundo tipo nas posições

$$(0, 0, cu) \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2} + cu \right)$$

Se  $u = \frac{3}{8}$  e  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ , temos cada átomo equidistante dos seus quatro vizinhos embora essa não seja uma condição necessária. Alguns cristais com essa estrutura são  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MgTe}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZnS}$ ,...

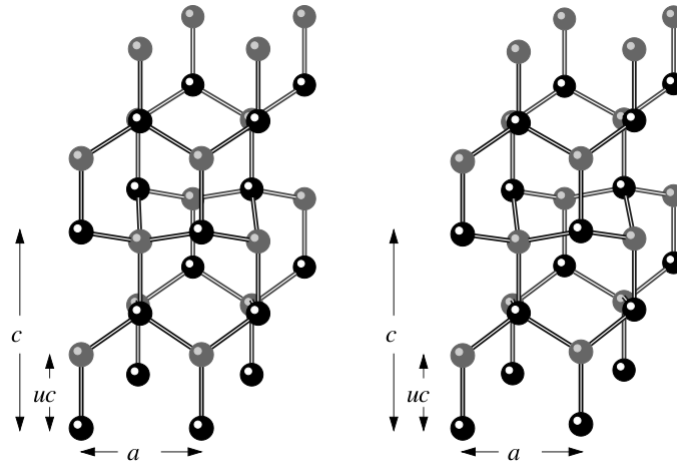


Figure 20: Estrutura tipo wurtzita. Extraído do Marder (ref. 2).

**Perovskita** A estrutura perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) possui três tipos de átomos. O átomo de Ca preenche uma rede cúbica simples, os átomos de O encontram-se nos centros das faces enquanto que o átomo de Ti ocupa os centros do corpo do cubo (ver fig. 21). Esses materiais são cerâmicos e ganharam uma grande notoriedade com a descoberta da supercondutividade a alta temperatura. Alguns dos compostos com essa estrutura são  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,...

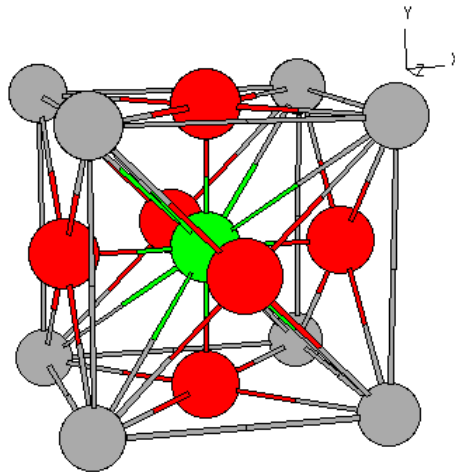


Figure 21: Estrutura perovskita. Para outras estruturas tipo perovskita, ver <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/perovskite.html>.

#### 2.2.4 Outras estruturas

Até aqui discutimos duas formas extremas de condensação. O líquido homogêneo e isotrópico e o estado sólido cristalino. No primeiro caso, temos correlações de curto alcance mas nenhuma ordem de longo alcance, possuindo a maior simetria possível. No segundo caso o cristal tem simetria de posição de longo alcance e simetria rotacional e sua simetria diminui consideravelmente, de acordo com o maior empacotamento possível de sua estrutura. Entre esses extremos, existem vários casos de condensação de grande importância. Vamos postergar a discussão desses casos e analisaremos primeiro, na próxima seção, os métodos experimentais que nos permitem enxergar essas estruturas.

## References

- [1] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College International Edition, 1976.
- [2] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [3] B.K. Vainshtein, **Fundamentals of Crystals: Symmetry and Methods of Structural Crystallography**, vol. 1 de **Modern Crystallography**, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [4] Ver también H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.