Part III

Estrutura: espalhamento, correlação, simetria, geometria, estruturas

3 Líquidos

Consideremos o caso dos líquidos. Como os gases, líquidos são fluidos e por isso são espacialmente homogêneos e isotrópicos rotacionalmente. Em outras palavras, as propriedades do líquido quando consideradas na média, são invariantes para translações por qualquer vetor \vec{R} e por qualquer rotação arbitrária em torno de qualquer eixo. O conjunto de operações que não modificam o sistema formam um grupo que chamamos de grupo de simetria. O grupo de translações, rotações e reflexões arbitrárias é o Grupo Euclidiano. O fluido, portanto, tem a simetria do grupo euclidiano. Esse é o grupo com o maior número de operações de simetria. Vamos examinar agora as consequências dessas simetrias nas grandezas físicas que discutimos anteriormente.

A invariância translacional implica que

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \left\langle n(\vec{r} + \vec{R}) \right\rangle \tag{1}$$

onde \vec{R} é um deslocamento arbitrário. Se fizermos $\vec{R} = -\vec{r}$, então

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \langle n(0) \rangle \tag{2}$$

Da mesma forma,

$$C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_{nn}(\vec{r}_1 + \vec{R}, \vec{r}_2 + \vec{R})$$
(3)

Se fizermos novamente $\vec{R} = -\vec{r_2}$, então

$$C_{nn}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_{nn}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, 0) \equiv C_{nn}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$
(4)

A invariância por rotação implica que (escrevendo $\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2),$

$$C_{nn}(\vec{r}) = C_{nn}(\mathcal{R}(\vec{r})) \tag{5}$$

para qualquer rotação \mathcal{R} , ou seja,

$$C_{nn}(\vec{r}) = C_{nn}(|\vec{r}|) \equiv C_{nn}(r) \tag{6}$$

Logo,

$$\langle n(\vec{q}_1)n(\vec{q}_2)\rangle = \int \mathrm{d}\vec{r}_1 \int \mathrm{d}\vec{r}_2 e^{-i\vec{q}_1\cdot\vec{r}_1} e^{-i\vec{q}_2\cdot\vec{r}_2} C_{nn}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = C_{nn}(q_1)(2\pi)^3 \delta(\vec{q}_1+\vec{q}_2) \tag{7}$$

e então,

$$C_{nn}(q) = \int \mathrm{d}\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} C_{nn}(|\vec{r}|) \tag{8}$$

de onde temos que para um fluido

$$I(\vec{q}) = VC_{nn}(q) \tag{9}$$

Vamos olhar agora para a questão dos gases e líquidos, fluidos em geral. Contrário a outras fases condensadas que consideraremos, nesse caso não há uma quebra de simetria. A diferença fundamental está na densidade, com os líquidos possuindo uma alta densidade quando comparados com os gases. Exceto para o gás ideal, sempre temos interações e, portanto, a correlação vai nos dar informação sobre o estado do sistema. A interação atrativa entre as partículas vai definir a fase menos densa e a fase mais densa. No entanto, as correlações nos líquidos são principalmente devido a interação repulsiva. É esta que eventualmente vai gerar a quebra de simetria do estado líquido. Há vários modelos que procuram compreender diferentes estados líquidos. Para uma revisão, recomendamos a ref. 10. Vamos discutir aqui três modelos, de crescente complexidade, a título ilustrativo: esferas rígidas, potencial de Lennard-Jones e model do átomo envolvido (*embbede-atom model*).

3.1 Modelo de esferas rígidas:

Esse é o modelo mais simples possível, mas que, surpreendentemente, permite obter vários aspectos da física dos sistemas líquidos. Como já discutido, o modelo de potencial de interação é

$$U(\vec{r}) = \infty, \, r < r_0 = 0, \, r > r_0$$
(10)

Esse potencial de interação é utilizado no modelo de Bernal para o empacotamento maior aleatório das esferas rígidas. Esse modelo pode ser realizado experimentalmente (com o empacotamento de esferas rígidas reais) ou por simulação numérica. A figura mostra o resultado obtido para a função de distribuição radial, g(r), para diferentes taxas de ocupação das esferas. O que observamos é uma forte correlação para a menor distância possível $(2 \times r_0)$ seguida por um "buraco" e correlações menores a distâncias maiores. Note que para densidades fracas a correlação é menos importante. A figura mostra a comparação do modelo de Bernal com dados de experimentos de neutron para o argônio líquido. Resultados mais atualizados aparecem nas figuras e , onde mostrase também o fator de estrutura S(k). Novamente, observa-se uma maior correlação (pico maior em g(r)) para a menor distância vizinha, r_{nn} , que corresponde a um fator de estrutura S(k) maior em $k \approx 2\pi/r_{nn}$.

Algumas observações (ver CL) sobre o modelo de esferas rígidas:

- a densidade (fração do volume) do modelo de esferas rígidas aleatórias em três dimensões é 0,638. Esse valor deve ser comparado com a densidade das fases sólidas para esferas em rede FCC e HCP que é igual a 0,7405.
- o sistema de esferas rígidas não tem dependência com a temperatura. Os termos exponencias dependentes da temperatura na função de partição são zero ou infinito.
- Há uma transição de fase sólido-líquido em função da densidade. A fase líquida com fração de volume igual a 0,495 encontra-se em equilíbrio com a fase sólida FCC com volume de fração igual a 0,545.



Figure 1: Função de distribuição radial para um modelo de esferas rígidas. Extraído de CL.



Figure 2: Função de distribuição radial para o argônio líquido calculada no modelo de Bernal comparado com dados experimentais. Extraído de CL (ref. original J.M. Ziman, **Models of Disorder**, Cambridge University Press, p. 79, 1979).



Figure 3: Função de distribuição radial (superior) e fator de estrutura estático inferior) para o argônio líquido a 85 K e densidade de $2, 13 \times 10^{22} \, cm^{-3}$, determinada por difração de neutrons. Extraído de CL (ref. original J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, e S.H. Koenig, Phys. Rev. A 7, 2130 (1973)).

3.2 Modelo de Lennard-Jones

O modelo de Lennard-Jones inclui a atração entre as partículas com uma força do tipo de van-der-Waals (dipolar) com energia potencial com dependência em r^{-6} . Algumas versões simplificadoras utilizam o modelo de esfera rígida ou então um termo em r^{-12} (esfera mole). O potencial de Lennard-Jones usual é da forma

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$
(11)

e está representado na figura 4 juntamente com um potencial efetivo extraído de dados experimentais para o potencial entre átomos de argônio. A figura 5 apresenta a função de distribuição radial obtida a partir do potencila de Lennard-Jones. A comparação com resultados experimentais em líquidos permite obter os parâmetros básicos do potencial e com isso ter uma aproximação do líquido para uma descrição de suas propriedades físicas.

Na figura 4 os parâmetros do potencial de Lennard-Jones foram ajustados para o argônio e são praticamente independente da temperatura. Eles permitem uma boa descrição da fase líquida. A principal limitação desse modelo está no fato de só considerar a interação entre pares de partículas (átomos ou moléculas). Com isso, diversas ordens de interação, tais como interações entre três corpos, interação dipolar-tripla são desprezadas. Elas, no entanto, são importantes na descrição mesmo de líquidos de gases nobres. A figura 4 mostra a comparação com um potencial efetivo obtido com dados experimentais da fase gasosa. O potencial mostra um potencial atrativo mais profundo e ao mesmo tempo um potencial remanescente a longas distâncias mais fraco. Mesmo assim, o potencial de Lennard-Jones é bem sucedido na descrição de grandezas macroscópicas do argônio líquido. Argumenta-se que a razão desse sucesso possa estar no cancelamento fortuito de termos de interação não considerados.



Figure 4: Potencial de Lennard-Jones obtido com o melhor ajuste possível para o argônio líquido $(\epsilon/k_B = 120 K, \sigma = 3, 4)$ comparado com um potencial efetivo obtido de dados experimentais da fase gasosa. Extraído da ref. 10.



Figure 5: Função de distribuição radial para o potencial de Lennard-Jones.

3.3 Modelo do átomo envolvido

O método do átomo envolvido (*EAM* - *embbeded-atom method*) foi desenvolvido (ref. 11) para modelar metais de transições, em particular na presença de defeitos complexos ou sistemas amorfos. Rapidamente ele foi aplicado também para os líquidos (ref. 12). Vamos discutí-lo rapidamente apenas como um exemplo de como irmos além da descrição da interação de pares. Para uma revisão do método, ver a ref. 13. Sem entrar em muitos detalhes, a energia total no EAM é descrita pela equação

$$E_t = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(R_{ij})$$
(12)

onde $\rho_{h,i}$ é a densidade eletrônica total no $i - \acute{esimo}$ átomo devido aos demais átomos do sistema, F_i é a energia necessária para colocar um átomo nessa densidade eletrônica e ϕ_{ij} é a interação de par de curto alcande devido a repulsão caroço-caroço, sendo R_{ij} a separação entre o $i - \acute{esimo}$ e o $j - \acute{esimo}$ átomo. A densidade pode ser aproximada por

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \tag{13}$$

onde $\rho_j^a(R_{ij})$ é a densidade eletrônica atômica do $j - \acute{esimo}$ átomo a distância R_{ij} do núcleo.

Podemos obter uma expressão para uma interação de par efetiva para o EAM considerando uma pequena distorção da rede. Com isso, a densidade sofre uma pequena variação e a energia pode ser expressa como uma soma de interações de par efetivas, dadas por,

$$\psi(R) = \frac{1}{2}\phi(R) + 2F'(\rho_0)\rho^a(R) + F''(\rho_0)[\rho^a(R)]^2$$
(14)

A figura 6 apresenta $\psi(R)$ para o Ni líquido a 1773 K.



Figure 6: Interação de par efetiva para o Ni líquido a 1773 K calculada pelo EAM. Ref. 14.

A pressão do sistema pode ser obtida partindo da expressão geral

$$pV = Nk_B T - \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle_{N,T} \tag{15}$$

onde E é a energia interna do sistema e a derivada corresponde a variação da energia com uma expansão uniforme do sistema, de onde temos,

$$pV = Nk_BT - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i,j,i\neq j} \left[F'_i(\rho_{h,i})\rho_j^{a'}(R_{ij}) + \frac{1}{2}\phi'(R_{ij}) \right] R_{ij} \right\rangle_{N,T}$$
(16)

onde X' refere-se a derivada em relação ao argumento da função.

A figura 7 mostra o fator de estrutura para o Ni, Cu e Ag. A linha sólida é o resultado do EAM e os pontos são dados experimentais. A ótima concordância mostra que o método EAM permite a descrição de líquidos mais complexos, com camada *d* semi- ou preenchida. A figura 8 mostra resultado para o fator de estrutura do Cu líquido comparando cálculos utilizando EAM na sua totalidade e utilizando o potencial de par efetivo. O objetivo desse exercício é poder descrever em termos de interação de par líquidos mais complexos e com isso obter expressões mais tratáveis para as outras grandezas termodinâmicas.

O que nos interessa no momento é introduzir o conceito de função de correlação, nas suas diferentes formas. Ela está diretamente ligada aos experimentos estruturais, podendo ser extraída a partir desses, isto é, os modelos microscópicos que descrevem o sistema podem ser determinados com a comparação experimental por meio das funções de correlação. Mais ainda, podemos utilizar a função de correlação, mesmo sem nos fixarmos com um modelo, para descrever as grandezas termodinâmicas do sistema (ver Exercício 1).

Voltaremos a discutir o modelo EAM mais adiante após a discussão sobre cristais e amorfos.



Figure 7: Função de distribuição radial do Ni e do Cu calculada com o modelo EAM a T= 1775 K e n = 0,0792 e T=1420 K e n = 0,0755, respectivamente, comparada com resultados obtidos de experimentos. Extraído da ref. 12 (dados experimentais da ref. 15).



Figure 8: Comparação entre a função de distribuição radial para o Cu calculada pelo modelo EAM (linha cheia) e obtida a partir do potencial efetivo de par (linha tracejada) (eq. 14). Ref. 12.

3.4 Sólidos cristalinos

3.4.1 Estruturas periódicas, rede direta e rede recíproca

Vamos considerar agora o outro extremo, do sólido cristalino, onde temos a menor simetria do condensado, com a simetria de translação infinitesimal sendo quebrada e substituída pela simetria por translação por um conjunto finito de vetores (três, não colineares, no caso de sistemas tridimensionais) do espaço real. Ao mesmo tempo, a simetria por rotação qualquer sobre qualquer eixo é substituída por um número finito de simetrias associadas ao grupo pontual no qual o cristal pertence. Para a discussão sobre a rede direta e a simetria das estruturas, utilizaremos na forma de Apêndice do presente curso o Capítulo 2 do curso de F888 (Introdução ao Estado Sólido). As informações naquele capítulo são suficientes para o que precisamos aqui.

Para auto-compreensão do presente texto, vamos apenas relembrar a definição de rede periódica, designada por *rede de Bravais*. A rede é especificada pela combinação linear dos vetores primitivos de translação a_1, a_2, a_3 :

$$\vec{R}_l = l_1 a_1 + l_2 a_3 + l_3 a_3 \tag{17}$$

onde $\vec{l} = (l_1, l_2 l_3)$ é um vetor tridimensional que indexa uma célula unitária e \vec{R}_l determina sua posição no espaço. O conjunto de vetores \vec{a}_i definem matematicamente a rede. O vetor de translação

$$\vec{T} = \vec{R}_l - \vec{R}_{l'} \tag{18}$$

conecta pontos equivalentes da rede. Os pontods da rede no espaço de coordenadas é o que conhecemos por *rede direta*. O conjunto de vetores T (para quaisquer $\vec{l} \in \vec{l'}$) são fechados para as operações de adição e multiplicação por um sinal menos.

(Aqui recomendamos a leitura do Apêndice ou assumimos o seu conhecimento).

Para descrevermos um cristal perfeito (e infinito), precisamos especificar a rede periódica e a distribuição de massas na célula unitária. Para um cristal monoatômico, a densidade de número será simplesmente,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) \tag{19}$$

e para uma rede com base, temos para a densidade de massas

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{l},\alpha} m_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{c}_{\alpha}) \tag{20}$$

Para um cristal perfeito, temos

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{T}) \tag{21}$$

As flutuações térmicas ou quânticas impedem a efetivação do ideal de cristal perfeito. No entanto, a densidade média tem a periodicidade do cristal perfeito:

$$\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \left\langle \rho(\vec{r} + \vec{T}) \right\rangle \tag{22}$$

ou seja, um cristal físico é um material para o qual a densidade de massa média é uma função periódica do espaço.

Vamos analisar agora as consequências da periodicidade n

Temos que analisar agora as condições em que a intensidade de espalhamento será significativa. Olhando para a expressão em ?? o que queremos saber é as condições para que

$$\rho(\vec{q}) = \int \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} d\vec{R}$$
(23)

assuma valores grandes. Consideremos inicialmente o caso de uma estrutura periódica, com uma base. Nesse caso, podemos escrever 23 na forma,

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\vec{l}}} \sum_{j} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{j}} \int \rho_{j}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}
= \sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\vec{l}}} v_{0} \sum_{j} f_{j} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{j}}$$
(24)

onde,

$$f_j = \frac{1}{v_0} \int \rho_j(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$
(25)

é o fator de espalhamento atômico (algumas vezes também chamado de fator de estrutura atômico). v_0 é o volume da célula unitária. $\sum_j f_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}$ também é conhecido como fator de estrutura da célula unitária. Para calcular essas expressões, escrevemos $\vec{R} = \vec{R}_{\vec{l}} + \vec{r}_j + \vec{r}$, onde $\vec{R}_{\vec{l}}$ é o vetor de posição da célula unitária em relação a origem, \vec{r}_j é o vetor de posição dos átomos da base em relação à origem da célula unitária e \vec{r} é o vetor de posição dos elétrons em relação a posição do átomo e, portanto, a integral é realizada na célula unitária.

Vamos observar agora o termo $\sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\vec{l}}}$. Ele será nulo exceto para um conjunto de vetores \vec{q} definidos como vetores da rede recíproca, designados por \vec{G} , e tais que

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_{\vec{l}} = 2\pi n \tag{26}$$

onde n é um inteiro qualquer. Nesse caso,

$$f_j(\vec{G}) = \frac{1}{v_0} \int \rho_j(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$
(27)

e é o fator de espalhamento atômico calculado para o vetor da rede recíproca \vec{G} . Podemos escrever finalmente, simplificando para o caso de um único tipo de átomo,

$$\rho(\vec{q}) = N_c v_0 \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{q},\vec{G}} f(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}} (2\pi)^3 \delta(\vec{q} - \vec{G}) f(\vec{G})$$
(28)

Toda função periódica da posição será decomposta apenas nos vetores da rede recíproca. Isso vale também e em particular para a densidade média de massa ou o número de densidade:

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \sum_{\vec{G}} \left\langle n_{\vec{G}} \right\rangle e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \tag{29}$$

ou seja, a densidade de número média é completamente especificada pelas suas componentes de Fourier $\langle n_{\vec{G}} \rangle$ calculada nos vetores da rede recíproca \vec{G} .

Algumas observações a respeito dos vetores \vec{G} :

- Se temos dois vetores \vec{G} então a soma deles também satisfaz a propriedade da eq. 23.
- Se temos um vetor \vec{G} tal que

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_n = 0 \tag{30}$$

para pelo menos três vetores não-colineares da rede de Bravais, $\vec{R_n}$, o conjunto de todos vetores \vec{r} que satisfazem $\vec{G} \cdot \vec{r} = 0$ é um plano passando pela origem e os vetores \vec{R} que satisfazem a eq. 30 estão no plano P_0 e \vec{G} é normal a este plano. Ou seja, o vetor \vec{G} define um plano que contém pontos da rede de Bravais.

- A eq. 30 é válida para todos os vetores R_n. Essa condição pode ser verificada observando que a rede de Bravais inteira pode ser construída tomando os pontos que estão no plano P₀, que podem ser escritos na forma l₁ a₁ + l₂ a₂, e empilhando múltiplas cópias desse plano, separadas por um vetor da rede primitiva, a₃, conforme a fig. 9. Obs.: há um número infinito de formas de decompor um cristal nesses planos de Bragg.
- Podemos escolher o valor de \vec{G} tal que $\vec{a}_3 \cdot \vec{G} = 2\pi$. Nesse caso, para cada ponto da rede de Bravais, temos,

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_n = \vec{G} \cdot (l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3) = 2\pi l_3 \tag{31}$$

• Os vetores \vec{G} não são arbitrariamente pequenos (devido a condição da eq. 31) e como a soma de quaisquer dois desses vetores resulta em um outro vetor do mesmo tipo, o conjunto de vetores \vec{G} forma uma rede.



Figure 9: Toda rede de Bravais pode ser vista como uma composição de planos paralelos de pontos, os planos de Bragg. No caso dessa figura, uma rede cúbica é construída por planos paralelos normais a (110). (extraído da ref. 4)

A discussão que precede justifica, portanto, a construção da *rede do espaço recíproco*, construída no espaço dos vetores de onda. Essa rede é formada pelos pontos que são construídos a partir de um conjunto de vetores do espaço recíproco $(\vec{b_1}, \vec{b_2}, \vec{b_3})$ que preenchem as condições,

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{32}$$

Os pontos da rede do espaço recíproco são especificados por vetores do tipo,

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \tag{33}$$

onde h, k, l são números inteiros. Logo,

$$G \cdot \vec{R}_n = 2\pi (m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3) = 2\pi m \tag{34}$$

onde $m \ \acute{e} \ um$ inteiro, o que é facilmente verificada uma vez que todas as variáveis entre parênteses são números inteiros, logo, suas somas e produtos também são valores inteiros. A *condição de Laue* para que se observe a difração de raios X em um cristal, pode ser resumida na expressão,

$$\vec{q} = \vec{G} \tag{35}$$

ou seja, somente quando o vetor de onda espalhado, \vec{q} , for um dos vetores da rede recíproca, a amplitude de espalhamento do cristal será significativa.

Há várias formas de escolhermos os vetores primitivos da rede recíproca. Uma vez escolhidos os

vetores primitivos da rede de Bravais, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, é fácil mostrar que os vetores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, definidos na forma,

$$\vec{b}_{1} = 2\pi \frac{\vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3}}{\vec{a}_{1} \cdot (\vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3})}$$

$$\vec{b}_{2} = 2\pi \frac{\vec{a}_{3} \times \vec{a}_{1}}{\vec{a}_{1} \cdot (\vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3})}$$

$$\vec{b}_{3} = 2\pi \frac{\vec{a}_{1} \times \vec{a}_{2}}{\vec{a}_{1} \cdot (\vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3})}$$
(36)

satisfazem a condição da eq. 32.

A figura 10 ilustra para uma e duas dimensões uma das características da rede recíproca. Quanto menores forem as distâncias entre pontos da rede de Bravais, maior será a distância entre pontos da rede recíproca e vice-versa. Um caso interessante pode ser observado em superredes de semicondutores, que são empilhamento regulares de camadas com precisão atômica de semicondutores diferentes. Como consequência, uma periodicidade adicional é introduzida ao longo da direção de empilhamento (crescimento), com um período de superrede expresso por $d = l_A a_A + l_B a_B$ onde a_A e a_B referem-se aos parâmetros de rede dos semicondutores A e B e l_A e l_B aos respectivos números de planos cristalinos que compõe o material. Como consequência, na direção do crescimento, a rede do espaço recíproco é reduzida de $\frac{2\pi}{a_{A/B}}$ para $\frac{2\pi}{d}$.



Figure 10: Rede de Bravais e rede do espaço recíproco em 1 e 2 dimensões. Na rede recíproca a maior distância entre os pontos da rede equivalerá à menor distância entre átomos (ou moléculas) na rede real. (extraído da ref. 7)

3.4.2 Índices de Miller

Introduzimos até aqui o espaço recíproco e a rede do espaço recíproco a partir da condição de difração (de Laue). Vamos avançar um pouco mais na identificação entre a rede de Bravais e a rede do espaço recíproco. Consideremos três pontos da rede de Bravais não-colineares, os quais definem um plano da rede. Vamos assumir que o plano da rede intercepta os eixos das coordenadas (na verdade nos vetores da rede de Bravais) nos valores $m, n \in o$, onde cada um desses números corresponde a um múltiplo inteiro do vetor de base. Consideremos agora os valores recíprocos, h' = 1/m, k' = 1/ne l' = 1/o. Multiplicamos esses valores por um inteiro p de forma a obter um conjunto de inteiros co-primos (h,k,l). Identificamos os números h,k,l como *índices de Miller* e designam o plano da rede (hkl). Como já discutimos, existem vários planos paralelos a esse plano, o que é uma consequência da simetria de translação. O número de planos equivalentes entre a origem e o plano inicial, determinado por m,n,o é exatamente igual a p. Ou, de outra forma, os índices de Miller correspondem ao inverso das coordenadas em relação aos vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ do plano mais próximo à origem, sem passar por esta. Consequentemente, elas correspondem, igualmente, às coordenadas do menor vetor da rede recíproca, normal ao plano (i.e., sem fatores comum). Essa notação é particularmente utilizada para redes de simetria hexagonal ou cúbica.



Figure 11: Plano da rede de Bravais e vetor da rede recíproca.

Consideremos o caso de cristais cúbicos, definindo as coordenadas $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ nas direções da célula unitária convencional. Temos então:

• [ijk] indica a direção $i\hat{x} + j\hat{y} + k\hat{z}$ da rede especificada pelos inteiros i, j, k.

- (ijk) refere-se ao plano da rede perpendicular ao vetor normal [ijk]. (ijk) refere-se também ao vetor da rede recíproca de menor valor absoluto perpendicular ao plano (i,j,k).
- $\{ijk\}$ refere-se ao conjunto completo de vetores da rede perpendiculares a [ijk].
- *ijk* refere-se ao pico de difração de raios X resultante do espalhamento nos planos da rede {*ijk*}.
- valotes inteiros negativos são indicados por \overline{i} (e não por -i).
- $\langle ijk \rangle$ refere-se ao conjunto de planos da rede ou de vetores da rede recíproca relacionados a (ijk) por uma simetria de rotação.

A figura 12 exemplifica os planos de Miller para a rede cúbica.



Figure 12: Índices de Miller.

3.4.3 Condição de Bragg para a difração e equivalência com a condição de Laue

Consideremos agora uma outra forma de "olharmos" para o fenômeno de difração em um cristal. A figura 13 ilustra o processo de difração a partir da reflexão da luz nos planos cristalinos. Nesse caso, haverá uma interferência construtiva quando a diferença entre o caminho óptico entre os dois raios for igual a um número inteiros de comprimento de onda:

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{37}$$

A superposição das reflexões construtivas de vários planos cristalinos paralelos produzirá um sinal fortalecido, enquanto que nas outras direções o sinal tenderá a cancelar-se.



Figure 13: Geometria para a configuração da difração de Bragg.



Figure 14: Comparação entre a condição de Bragg e a de Laue para a difração.

Vamos agora mostrar a equivalência entre a condição de Bragg e a condição de Laue para a difração. A compração entre as duas condições está explicitada na fig. 14. Para isso, precisamos demonstrar duas relações importantes:

- 1. O vetor da rede recíproca \vec{G} com componentes (h,k,l) é perpendicular ao plano da rede com os mesmos índices.
- 2. O comprimento do vetor \vec{G}_{hkl} é igual a 2π vezes a distância recíproca entre planos (hkl) vizinhos: $\left|\vec{G}_{hkl}\right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

Para demonstrar a primeira afirmação, consideremos um par de vetores que preenchem o plano da rede:

$$\vec{v}_1 = \frac{\vec{a}_1}{h'} - \frac{\vec{a}_2}{k'} \\ \vec{v}_2 = \frac{\vec{a}_3}{l'} - \frac{\vec{a}_2}{k'}$$

Qualquer ponto no plano pode ser escirto na forma $\vec{v} = \epsilon_1 \vec{v}_1 + \epsilon_2 \vec{v}_2$, onde ϵ_1 e ϵ_2 são parâmetros. Nesse caso,

$$\vec{G} \cdot \vec{v} = (h'\vec{b}_1 + k'\vec{b}_2 + l'\vec{b}_3) \cdot \left((\epsilon_1 - \epsilon_2)\frac{\vec{a}_1}{h'} - \epsilon_2\frac{\vec{a}_2}{k'} + \epsilon_1\frac{\vec{a}_3}{l'} \right) \\ = 2\pi \left(\epsilon_2 - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_1 \right) = 0$$

o que demonstra a primeira relação.

Para a segunda condição, consideremos a distância do plano (h'k'l') à origem. Para isso, calculamos o produto escalar entre o vetor unitário de direção \vec{G}_{hkl} e um vetor qualquer conectando a origem ao plano, por exemplo, $\frac{\vec{a}}{h'}$:

$$d'_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h'} \cdot \frac{\vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|}$$
$$= \frac{2\pi}{G_{hkl}} \frac{h}{h'}$$
$$= \frac{2\pi}{G_{hkl}} p$$

Como temos p planos entre a origem e o plano (h'k'l'), a distância entre planos vizinhos é

$$d_{hkl} = \frac{d_{hkl}}{p} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \tag{38}$$

Consideremos agora a condição de Laue para difração, $\vec{G}=\vec{q},$ e a escrevemos na forma

$$\vec{G} + \vec{k}_0 = \vec{k}$$

e elevando ao quadrado,

$$G^2 + k^2 + 2\vec{G} \cdot \vec{k} = k_0^2$$

e lembrando que $k_0 = k$ e se \vec{G} é um vetor da rede recíproca, $-\vec{G}$ também é, temos

$$G^2 = 2\vec{G}\cdot\vec{k}$$

ou, da fig. 14

$$\begin{array}{rcl} G^2 &=& 2kGsin\theta\\ \Longrightarrow \frac{2\pi}{d_{hkl}} &=& 2\frac{2\pi}{\lambda}sin\theta \end{array}$$

e, finalmente,

$$\lambda = 2dsin\theta \tag{39}$$

3.4.4 Zona de Brillouin

A célula de Wigner-Seitz da rede recíproca recebe o nome de *primeira zona de Brillouin*. É possível definir outras zonas de Brillouin, a partir de outras células primitivas, o que discutiremos mais adiante. A característica importante e extremamente útil da primeira zona de Brillouin é que, por sua construção, ela carrega em si a simetria do cristal. Todos os pontos do espaço recíproco (espaço de vetores de onda) daquela rede podem ser descritos a partir da primeira zona de Brillouin.

A figura 15 apresenta a zona de Brillouin para algumas das redes de Bravais mais comuns (bcc, fcc, hcp). Estão também indicados os pontos e direções de maior simetria e que serão bastante úteis no cálculo dos estados vibracionais e de energia dos elétrons. As zonas de Brillouin são facilmente obtidas utilizando-se da eq. 36. Elas têm a importante propriedade de manter a simetria da rede de Bravais original. A rede de Bravais bcc possui como primeira zona de Brillouin uma rede fcc no espaço recíproco enquanto que a rede de Bravais fcc possui como primeira zona de Brillouin uma rede bcc. Já a rede de Bravais hcp tem como primeira zona de Brillouin uma outra rede hcp.



Figure 15: Primeira Zona de Brillouin para as redes de Bravais bcc, fcc e hcp, respectivamente. Observe que a rede recíproca da rede de Bravais bcc é uma rede fcc, a da fcc é uma bcc enquanto que a rede hcp tem como recíproca uma outra rede hcp. Os pontos (indicadaos letras do alfabeto) e linhas (indicadas por letras gregas) são regiões de alta simetria.

3.4.5 Fator de Estrutura

Vamos retornar ao cálculo do fator de estrutura, $S(\vec{q})$,

$$S(\vec{q}) = \left| \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \langle n(\vec{r}) \rangle \,\mathrm{d}\vec{r} \right|^2 + S_{nn}(\vec{q}) \tag{40}$$

Para o sólido cristalino, temos,

$$S(\vec{q}) = \sum_{\vec{G}} \left| \left\langle n(\vec{G}) \right\rangle \right|^2 (2\pi)^3 \delta(\vec{q} - \vec{G}) + S_{nn}(\vec{q}) \tag{41}$$

Temos um fator de estrutura dominado pelos picos de Bragg mais um termo difusivo, $S_{nn}(\vec{q})$. Para um cristal perfeito, com um único átomo na base e rigidamente fixo nas posições da rede de Bravais, o termo difusivo (função de Ursell) anula-se e os picos de Bragg são igualmente intensos. Na presença da base, a densidade de número adquire uma expressão mais complexa,

$$\left\langle n(\vec{G}) \right\rangle = \frac{1}{v_0} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{c}_{\alpha}}$$
(42)

onde \vec{c}_{α} são os vetores que definem as posições atômicas da base, a partir da posição da rede de Bravais, $\vec{R}_{\vec{r}}$.

Vamos considerar alguns casos práticos para o cálculo do fator de estrutura da célula unitária que nos permitirão aprender um pouco mais sobre como analisar os resultados dos experimentos de espalhamento. Consideraremos átomos fixos rigidamente e o fator de estrutura atômico dado por f_{α} .

Exemplo 1: rede de Bravais bcc com um átomo na origem (0, 0, 0) e outro na posição $a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Como os dois átomos tem o mesmo fator de estrutura atômico, temos,

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} exp \left[-2\pi \vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha} \right]$$

= $f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)})$
 $\implies |S_{hkl}|^2 = 0 \text{ se } h+k+l \text{ for impar}$
= $4 |f|^2 \text{ se } h+k+l \text{ for par}$ (43)

Exemplo 2: rede de Bravais do diamante, com um átomo na origem e outro na posição $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Novamente, considerando os dois átomos iguais, temos,

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} exp \left[-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}_{\alpha} \right]$$
$$= f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)/2})$$

$$\implies |S_{hkl}|^2 = 4 |f|^2 \text{ se } h + k + l = 4, 8, 12, \dots$$
$$= 2 |f|^2 \text{ se } h + k + l \text{ for impar}$$
$$= 0 \text{ se } h + k + l = 2, 6, 10, \dots$$
(44)

Podemos extrair algumas informações importantes desses dois resultados. Em primeiro lugar, observamos que nem sempre aparece um pico de difração, mesmo que, *a priori*, ele deveria estar lá. Por exemplo, no caso da rede bcc, não há reflexões na direção (100). A origem está na interferência destrutiva. Estas são chamadas de *extinções*. Para que isso ocorra, é necessário que os dois átomos sejam iguais. Caso eles sejam diferentes (CsCl, com rede bcc, por exemplo), não haverá extinção mas os picos terão intensidades diferentes. Alguns picos, como no caso do diamante, apresentam intensidades diferentes mesmo tendo o mesmo átomo na base. Podemos generalizar esses resultados dizendo que a *forma* e as *dimensões* da célula unitária podem ser deduzidas a partir da posição dos picos de Bragg enquanto que o *conteúdo* da célula unitária deve ser determinado por meio das intensidades das reflexões.

References

- P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2000.
- H. Ibach and Hans Lüth, Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] N.W. Aschroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College International Edition, 1976.
- [4] M.P. Mader, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [5] B.K. Vainshtein, Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography, vol. 1 de Modern Crystallography, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome II, Hermann, Paris, 1980.
- [7] J. Als-Nielsen e Des McMorrow, Elements of Modern X-Ray Physics, John Wiley & Sons, 2001.
- [8] H.A. Hauptmann, "The Phase Problem of X-Ray Crystallography", Physics Today, p.4, November 1989.
- [9] V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer-Verlag, 2005.
- [10] hansen
- [11] M.S. Daw e M.I. Baskes, Phys. Rev. Letters 50 1285 (1983) e M.S. Daw e M.I. Baskes, Phys. Rev. B 29 6443 (1984).
- S.M. Foiles, Application of the embbeded-atom method to liquid transition metals, Phys. Rev. B32, 3409 (1985).
- [13] Murray S. Daw, Stephen M. Foiles e Michael I. Baskes, The embedded-atom method: a review of theory and applications, Materials Science Reports 9 251-310 (1993).
- [14] J. Lu e J.A. Szpunar, Applications of the embedded-aatom method to glass formation and crystallization of liquid and glass transition-metal nickel, Phil. Mag. A 75, 1057 (1997).
- [15] Y. Waseda and M. Ohtani, Static Structure of Liquid Noble and Transition Metals by X-Ray Diffraction, Phys. Status Solidi B 62, 535 (1974)