

# Exercícios de Cristalografia

**Prof. Carlos Basílio Pinheiro**  
Departamento de Física  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Fevereiro de 2011

# Conteúdo

---

1	Cálculo de distâncias	2
2	Redes Cristalinas I	3
3	Redes Cristalinas II	4
4	Redes de Bravais	5
5	Elementos de Simetria	6
6	Índices de Miller	7
7	Espaço direto e recíproco	8
8	Grupos de Ponto I	9
9	Grupos de Ponto II	10
10	Grupo de espaço	12
11	Tabela Internacional de Cristalografia	16
12	Empacotamento	17
13	Estrutura do $\text{CdI}_2$	18
14	Estrutura do $\text{SiO}_2$	20
15	Estrutura do Silício	21
16	Estrutura do Grafite	22
17	Transformada de Fourier	23
18	Difração	24
19	Esfera de Ewald	25
20	Fator de Forma	26
21	Fator de Estrutura	27
22	Regras de extinção	28
23	Introdução à Álgebra Tensorial	29
24	ADPs: restrições nas componentes	31

# 1 Cálculo de distâncias

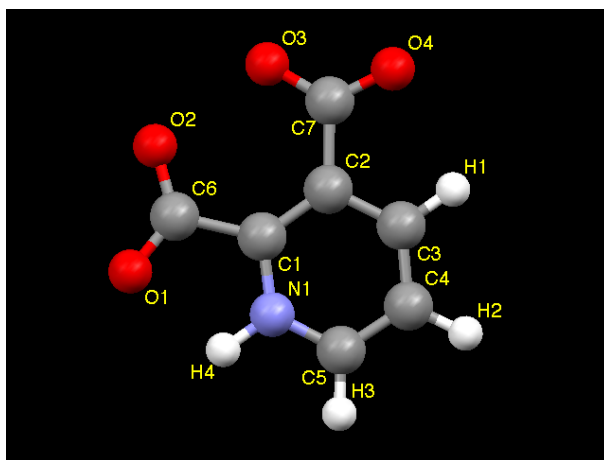
---

1. Mostre que o cosseno do ângulo entre dois vetores  $\mathbf{r}_1 = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$  e  $\mathbf{r}_2 = y_1\mathbf{a}_1 + y_2\mathbf{a}_2 + y_3\mathbf{a}_3$  quaisquer, é dado por:  $\cos\theta = X^tGY/(r_1r_2)$  onde  $X = (x_1, x_2, x_3)$  e  $Y = (y_1, y_2, y_3)$ .
2. A estrutura do ácido quinolínico mostrado a seguir pode ser descrita no grupo de espaço  $P2_1/c$ . Sabendo que os parâmetros de rede do cristal são  $a = 7.415(5)$  Å  $b = 12.396(9)$  Å,  $c = 7.826(6)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 117.05(4)^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$  e que as posições atômicas - dadas como frações dos parâmetros de rede - são:

---

N1	-0.06145(1)	0.12256(4)	0.10843(3)
C1	-0.26449(2)	0.12461(5)	-0.00157(5)
C2	-0.38777(2)	0.12613(5)	0.09093(4)
C3	-0.29306(2)	0.12206(5)	0.29186(2)
C4	-0.08396(2)	0.12158(5)	0.39775(3)
C5	0.03156(2)	0.12224(5)	0.29951(3)
C6	-0.31703(1)	0.12097(4)	-0.21579(3)
C7	-0.61792(2)	0.13385(5)	-0.00503(4)
O1	-0.17377(2)	0.10664(6)	-0.25163(2)
O2	-0.50072(2)	0.13474(5)	-0.33812(5)
O3	-0.71386(2)	0.15526(5)	-0.18371(4)
O4	-0.70140(2)	0.11964(5)	0.09746(3)
H1	-0.38728	0.12072	0.36461
H2	-0.01263	0.12084	0.55342
H3	0.19675	0.12212	0.36698
H4	0.03038	0.12049	0.04022

---

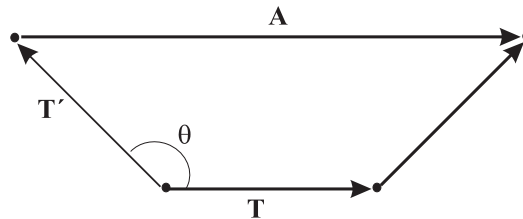


Calcule as distâncias entre C6-O2, C6-O1, C7-O4, C7-O3, N1-C1, N1-C5 e C3-C4 com os respectivos desvios.

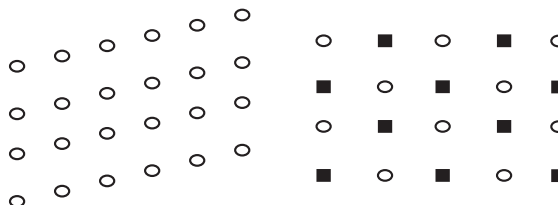
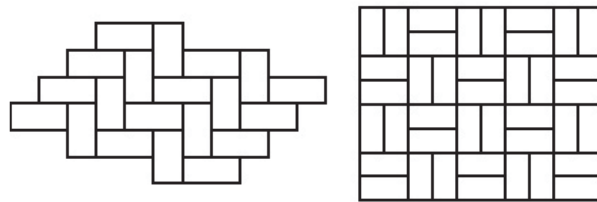
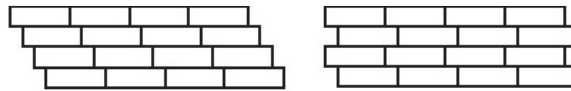
## 2 Redes Cristalinas I

---

1. Mostre que as únicas rotações cristalograficamente aceitas são as de ordem  $1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$  e  $\pm 6$ . Dica: para que a figura abaixo seja um rede cristalina  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{T}'$  e  $\mathbf{A}$  devem ser vetores da rede



2. Encontre a rede de translação de cada uma das estruturas 2D representadas a a seguir. O que pode ser dito sobre os parâmetros de rede de cada malha? Quais são as condições impostas sobre os comprimentos e ângulos de cada malha?

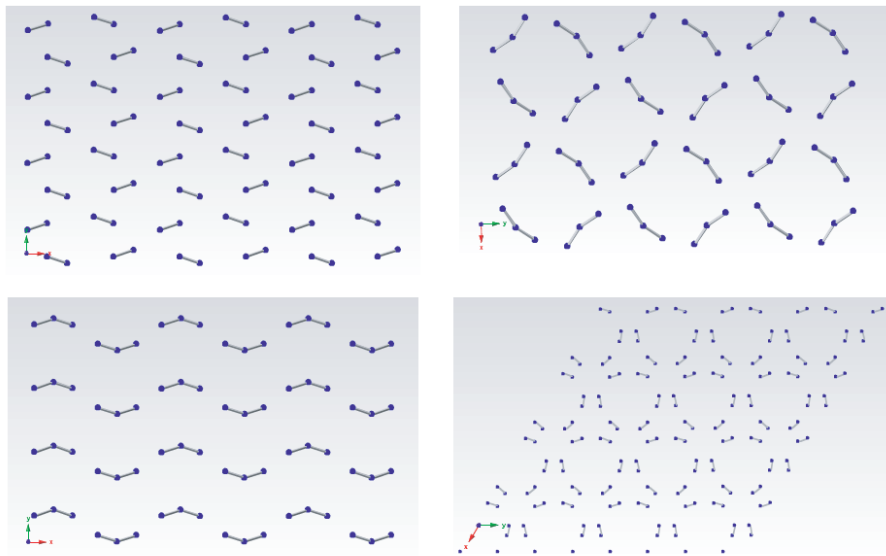




## 3 Redes Cristalinas II

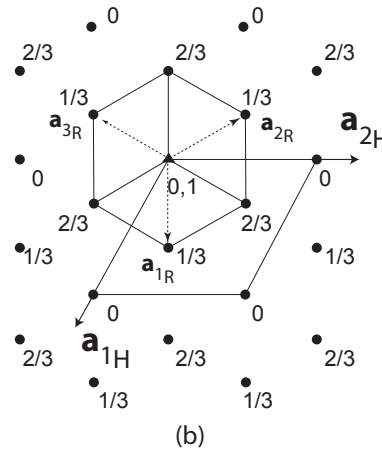
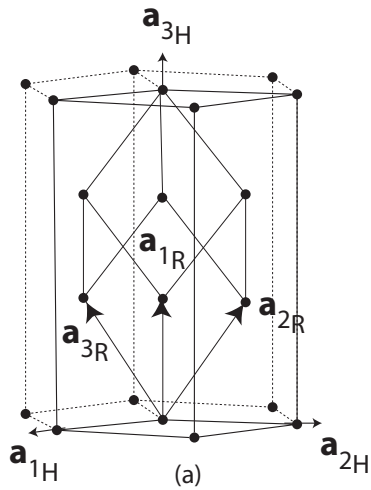
---

- Os diagramas a seguir representam estruturas (em duas dimensões) de simetria distintas. Para cada estrutura : (a) Encontre a malha (sistema de referência) de cada uma. O que pode ser dito sobre os parâmetros de rede de cada malha ? Quais são as condições impostas sobre os comprimentos e ângulos de cada malha? (b) Encontre as operações de simetria que deixam cada figura invariante. Encontre as operações de ponto fixo (rotações próprias e impróprias) e com componentes translacionais (eixos helicoidais e planos de deslizamento)



# 4 Redes de Bravais

1. A malha tetragonal centrada F (todas as faces centradas) pode ser transformada numa malha centrada do tipo I (corpo centrada). Descreva a base I em função da base centrada F estabelecendo a relação vetorial entre os eixos. Calcule e compare os volumes de ambas as malhas.
2. Para a representação da malha romboédrica descrita em eixos hexagonais e romboédricos mostrada abaixo: (a) defina a relação algébrica entre os eixos do sistema de referência de cada uma delas; (b) defina a razão de volume entre as malhas. (d) Defina os pontos de centragem da malha romboédrica.



## 5 Elementos de Simetria

---

- (a) Encontre as matrizes que representam as rotações de um triângulo equilátero usando um sistema de coordenada cartesiano. (b) Repita exercício anterior usando um sistema de coordenadas oblíquo apropriado.
- Todas as transformações isométricas do ponto  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$  para o ponto  $\mathbf{x}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$  satisfazem a seguinte condição :

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix}$$

ou de forma matricial  $\mathbf{x}' = R\mathbf{x} + \tau \equiv \{\mathbf{R}|\tau\}\mathbf{x}$ .

(a) As coordenadas de um ponto  $\mathbf{x}'$  depois da transformação são  $(-y, x, z)$ . Qual é a matriz  $R$  e o vetor  $\mathbf{r}$  correspondente a esta transformação? Demonstre se esta transformação deixa algum ponto fixo e determine as coordenadas deste ponto. Interprete geometricamente esta transformação. Repita o exercício para  $\mathbf{x}' = (1 - y, x, z)$ .

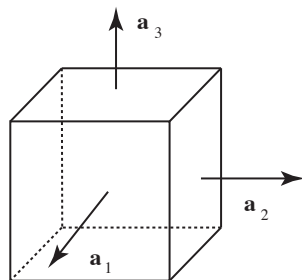
(b) Determine se a transformação  $\mathbf{x}' = (x, -y, 1/2 + z)$  deixa algum ponto fixo? Podemos considerar esta transformação como um translação pura? Calcule o produto desta transformação por ela mesmo. Dê um interpretação geométrica para esta transformação.

(c) Para a transformação  $\mathbf{x}' = (-y, x - y, z)$ , determine o conjunto dos produtos  $\{R|\tau\}^n$  onde  $n = 1, 2, \dots$ , at obter  $\{1|0\}$ . Para cada transformação encontre a transformação inversa correspondente.

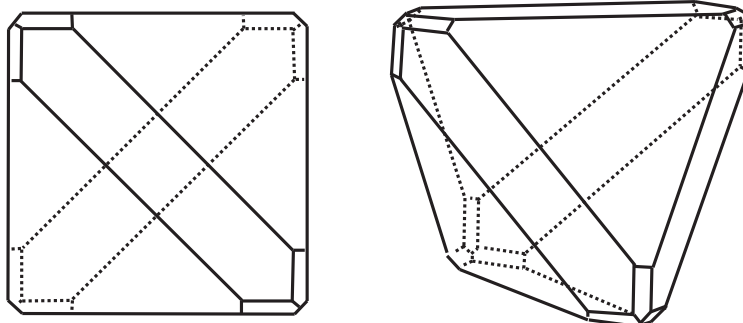
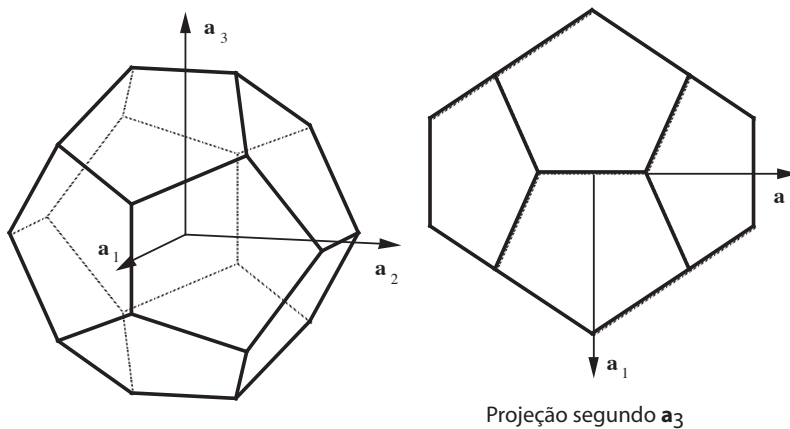
## 6 Índices de Miller

---

1. Colocando a origem de um sistema de coordenadas no centro de um cubo, dê os índices de Miller das seis faces que o delimitam.



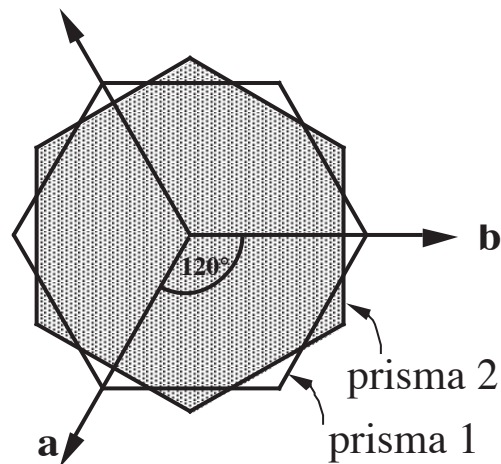
2. Indique os índices de Miller das que delimitam as figuras a seguir. As faces devem ser descritas segundo um sistema de referência ( $a_1 = a_2 = a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ ).



## 7 Espaço direto e recíproco

---

1. Um sistema hexagonal é caracterizado pelas seguintes relações entre os parâmetros de rede:  $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ . Represente a face  $(\bar{2}10)$ . Dê os ângulos entre  $(\bar{2}10)$  e os eixos  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ . Indique os índices de Miller das faces dos dois prismas hexagonais a seguir.



2. Desenhe o sistema de referência recíproco ao sistema hexagonal. Calcule os valores dos comprimentos de  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  e  $\gamma^*$ . Mostre graficamente que o vetor  $\mathbf{h}_{130} = \mathbf{a}^* + 3\mathbf{b}^*$  é perpendicular ao plano  $(130)$ . Calcule o módulo  $h_{130}$  e verifique que  $1/h_{130} = d$ . Calcule os ângulos  $(\mathbf{a}; \mathbf{h}_{130})$  e  $(\mathbf{b}; \mathbf{h}_{130})$ . Calcule o ângulo entre  $\mathbf{r}_{130} = \mathbf{a} + 3\mathbf{b}$  e  $\mathbf{h}_{130}$ .

## 8 Grupos de Ponto I

---

1. Construa a tabela de multiplicidade do grupo  $42m$ , ou seja, o conjunto dos produtos  $g_i g_j$  tais que:

	$g_1$	$g_2$	...
$g_1$	$g_1 g_1$	$g_1 g_2$	...
$g_2$	$g_2 g_1$	$g_2 g_2$	...
...	...	...	...

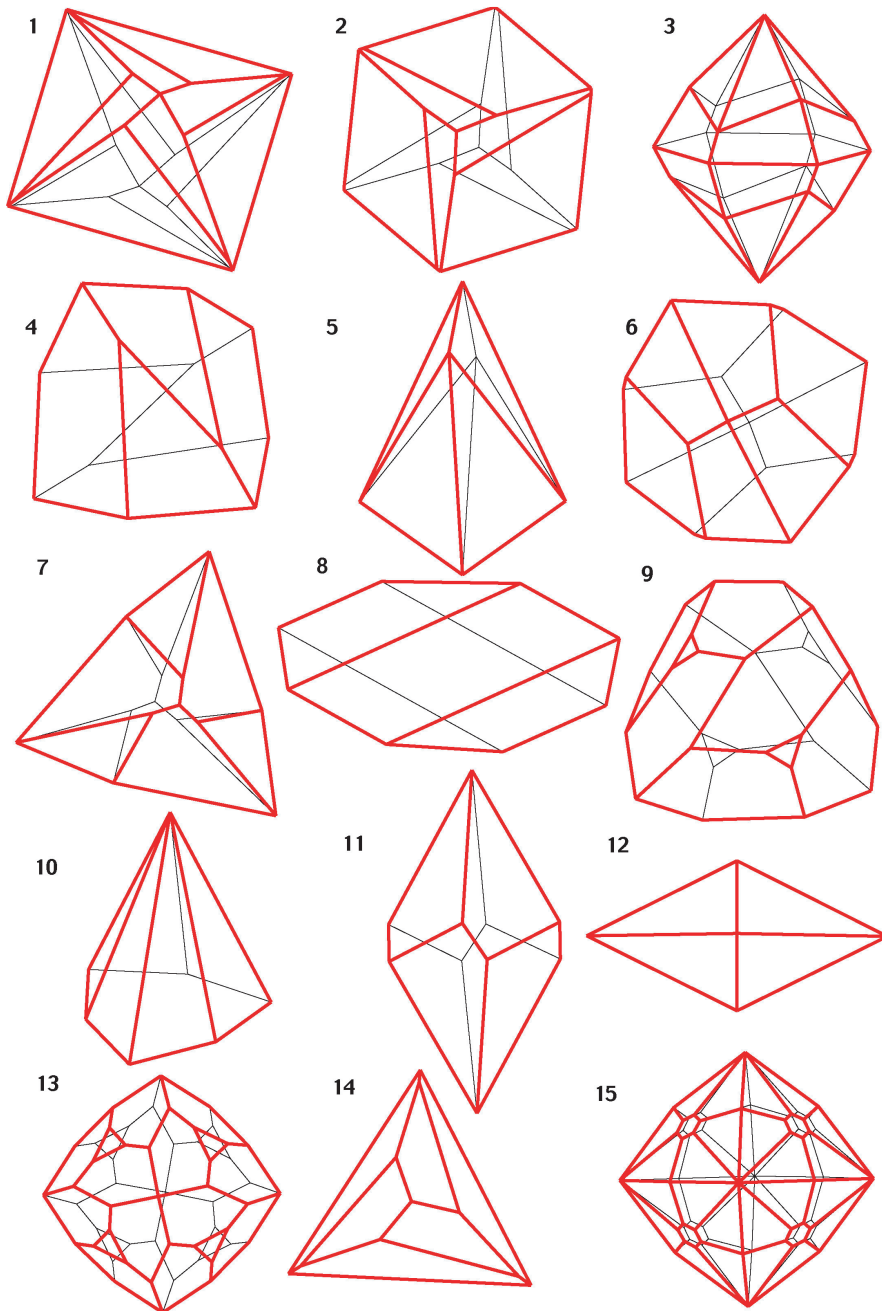
Chamamos de classe de elementos conjugados à  $g_j$  o conjunto de elementos resultantes do produto (ou transformao de similaridade)  $g_i g_j g_i^{-1}$  onde  $g_i$  são todos os elementos do grupo. Determine as classes de elementos conjugados do grupo  $42m$ .

2. Encontre o grupo  $\mathcal{G}$  que descreve a simetria de um triângulo equilátero. (a) Qual a ordem do grupo  $\mathcal{G}$  (a ordem de um grupo é o número de elementos do grupo)? (b) Enumere o conjunto de operações de simetria do grupo  $\mathcal{G}$ . (c) Encontre todos os sub-grupos de  $\mathcal{G}$  e a ordem dos mesmos. (d) Indique quais são os subgrupos cíclicos. (e) Construa atabela de multiplicidade do grupo  $\mathcal{G}$ .
3. Encontre o grupo  $\mathcal{G}$  que descreve a simetria de um tetraedro. (a) Qual a ordem do grupo  $\mathcal{G}$ ? (b) Enumere o conjunto de operações de simetria do grupo  $\mathcal{G}$ . (c) Encontre todos os subgrupos de  $\mathcal{G}$  e a ordem dos mesmos. (d) Indique quais são os subgrupos cíclicos. (e) Construa a tabelade multiplicidade do grupo  $\mathcal{G}$ .

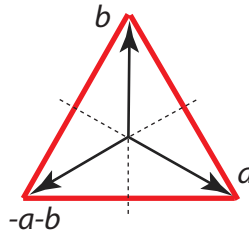
## 9 Grupos de Ponto II

---

1. As figuras a seguir representam formas cristalinas ideais. Cada forma é caracterizada por um grupo de simetria pontual distinto. Identifique o grupo que melhor descreve cada forma. Para cada forma, determine o número de planos de simetria, de eixos de rotação e indique se as formas são ou não centrossimétricas.



2. O triângulo eqüilátero possui 6 operações de simetria:  $\{1, 3, 3^{-1}, m_x, m_y, m_{xy}\}$ . Determine a tabela de multiplicação deste grupo e determine a ordem de cada operação (a ordem do elemento é determinada por  $m$  tal que  $g^m = 1$ ). O produto de duas operações é comutativo? E o produto de duas reflexões? O que resulta o produto de uma rotação por um espelho ?

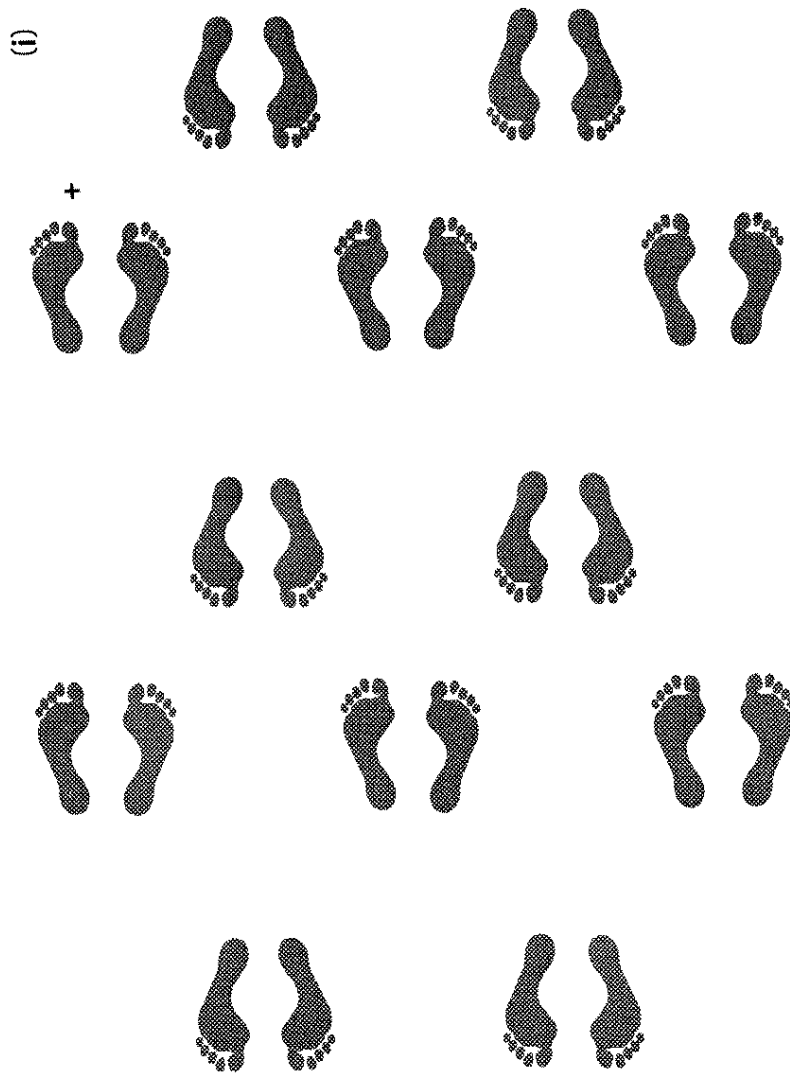


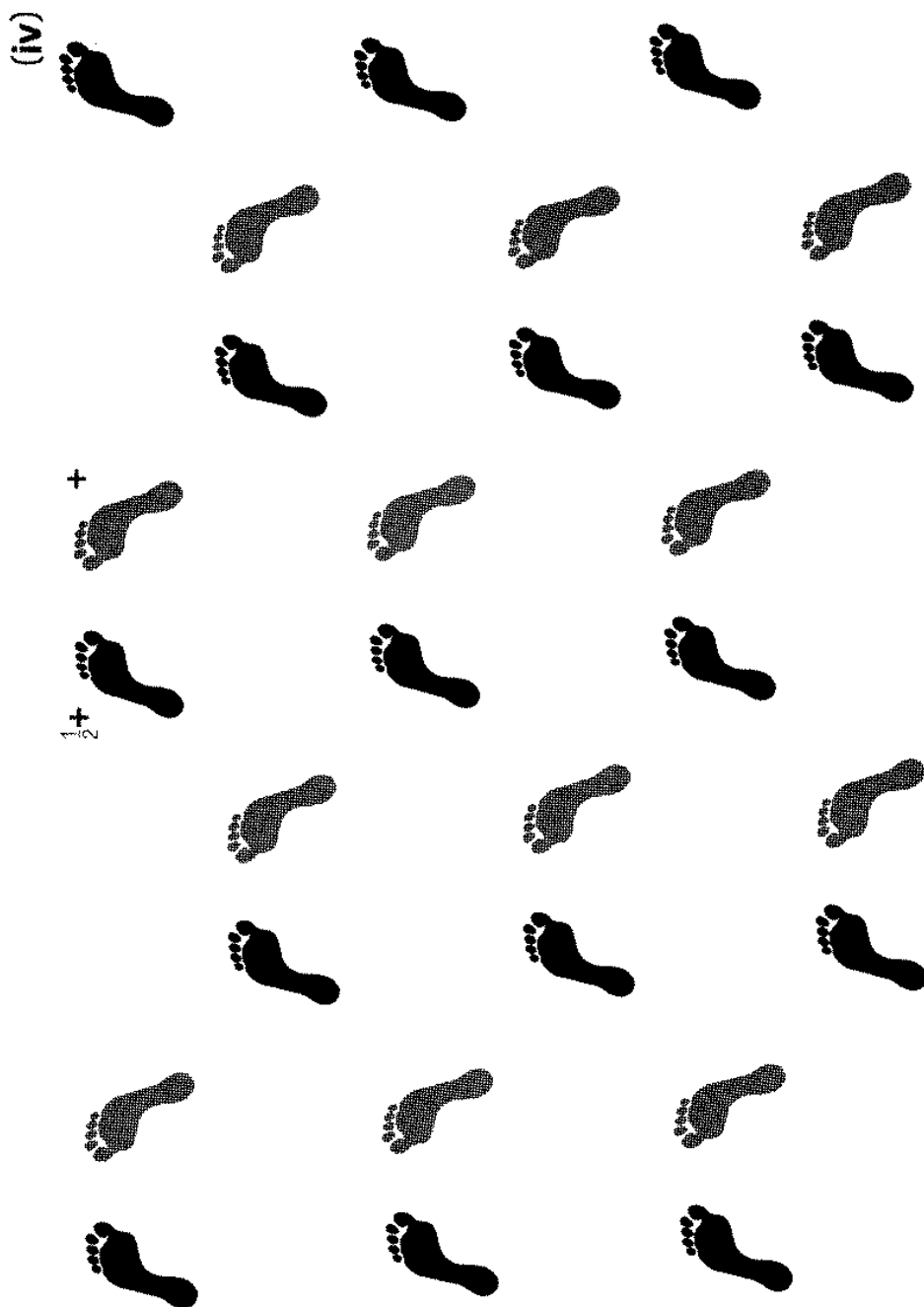


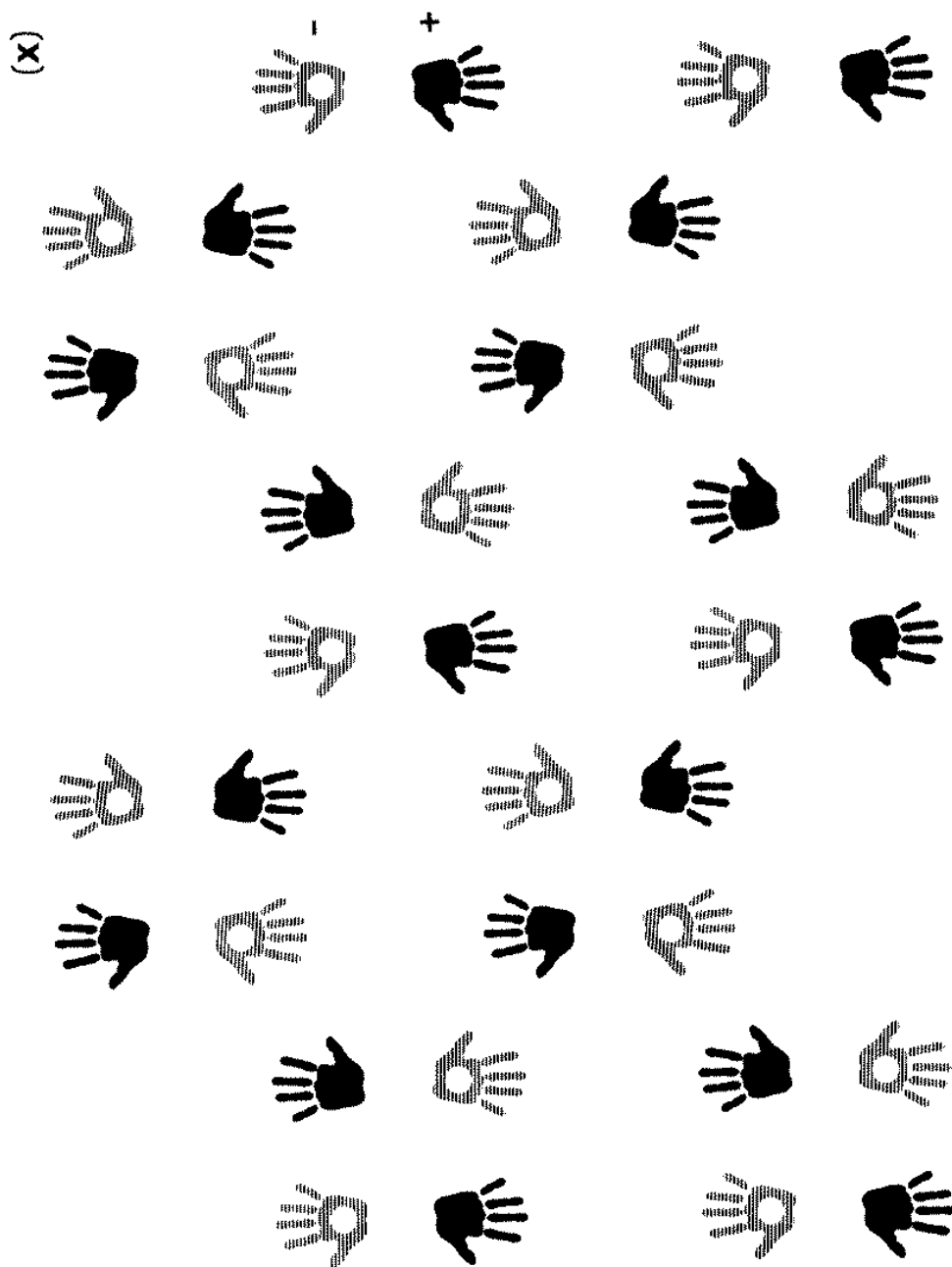
# 10 Grupo de espaço

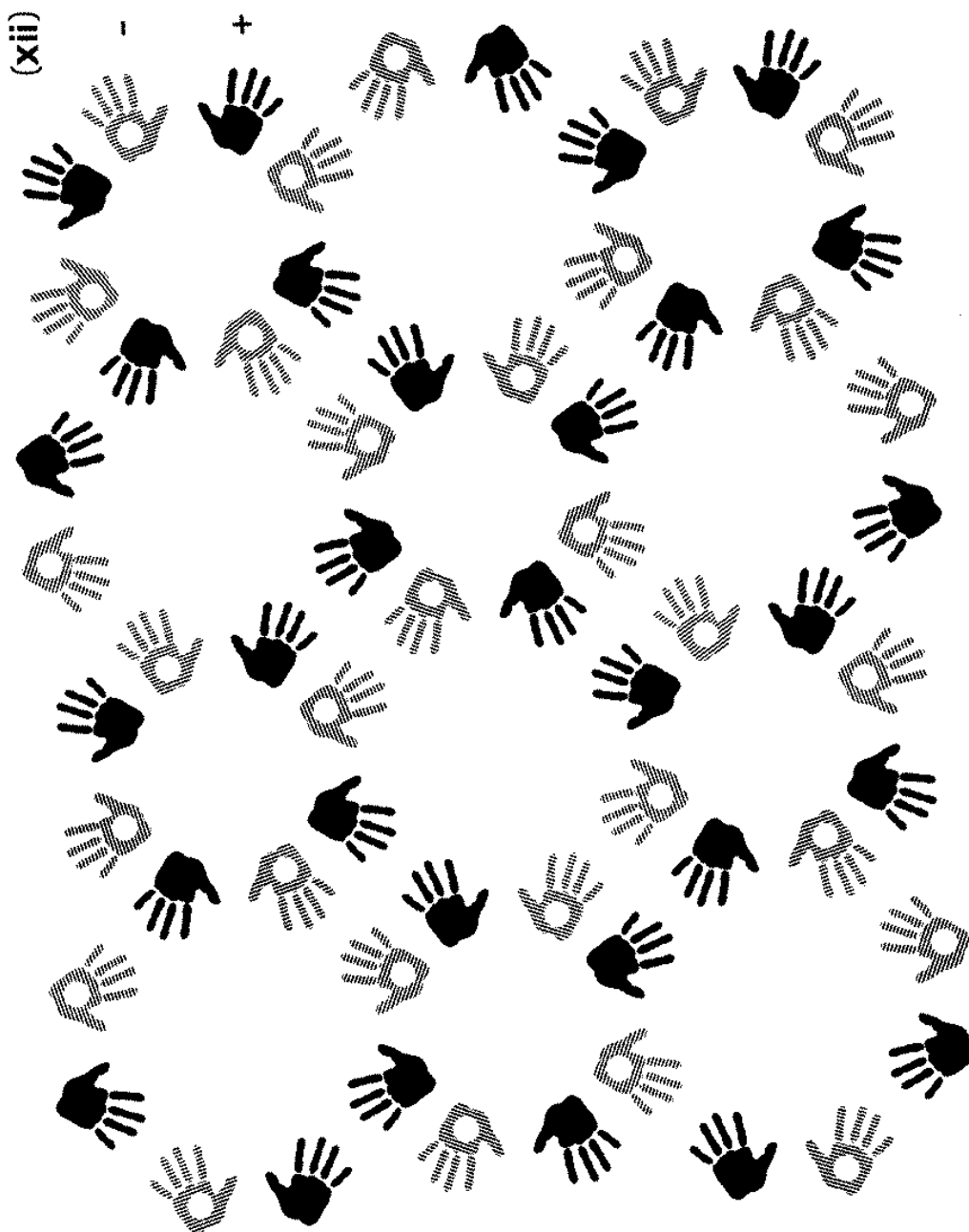
---

- Os diagramas a seguir representam estruturas (em duas dimensões) de simetria distintas. Para cada estrutura (a) encontre a malha (sistema de referência) de cada uma. O que pode ser dito sobre os parâmetros de rede de cada malha? Quais são as condições impostas sobre os comprimentos e ângulos de cada malha? (b) Encontre as operações de simetria que deixam cada figura invariante. Encontre as operações de ponto fixo (rotações próprias e impróprias) e com componentes translacionais (eixos helicoidais e planos de deslizamento). Determine o grupo de espaço que melhor descreve os elementos de simetria encontrados em cada diagrama.









# 11 Tabela Internacional de Cristalografia

1. As tabelas internacionais de cristalografia mostram as seguintes informações para o grupo  $Fm\bar{3}m$ :

CONTINUED		No. 225				$Fm\bar{3}m$	
<b>Generators selected</b> (1); $t(1,0,0)$ ; $t(0,1,0)$ ; $t(0,0,1)$ ; $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ; $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5); (13); (25)							
<b>Positions</b>							
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	(0,0,0)+	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ ,0, $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)+	Reflection conditions		
192 <i>l</i> 1	(1) $x,y,z$ (5) $z,x,y$ (9) $y,z,x$ (13) $y,x,\bar{z}$ (17) $x,z,\bar{y}$ (21) $z,y,\bar{x}$ (25) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ (29) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$ (33) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$ (37) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$ (41) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$ (45) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$	(2) $\bar{x},\bar{y},z$ (6) $z,\bar{x},\bar{y}$ (10) $\bar{y},z,\bar{x}$ (14) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$ (18) $\bar{x},z,y$ (22) $z,\bar{y},\bar{x}$ (26) $x,y,\bar{z}$ (30) $\bar{z},x,y$ (34) $y,\bar{z},\bar{x}$ (38) $y,x,z$ (42) $x,\bar{z},\bar{y}$ (46) $\bar{z},y,\bar{x}$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$ (7) $\bar{z},\bar{x},y$ (11) $y,\bar{x},\bar{z}$ (15) $y,\bar{x},z$ (19) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$ (23) $\bar{z},y,x$ (27) $x,\bar{y},z$ (31) $z,x,\bar{y}$ (35) $\bar{y},z,x$ (39) $\bar{y},x,\bar{z}$ (43) $x,z,y$ (47) $z,\bar{y},\bar{x}$	(4) $x,\bar{y},\bar{z}$ (8) $\bar{z},x,\bar{y}$ (12) $\bar{y},\bar{z},x$ (16) $\bar{y},x,z$ (20) $x,\bar{z},y$ (24) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$ (28) $\bar{x},y,z$ (32) $z,\bar{x},y$ (36) $y,\bar{z},\bar{x}$ (40) $y,\bar{x},\bar{z}$ (44) $\bar{x},z,\bar{y}$ (48) $z,y,\bar{x}$	$h,k,l$ permutable General: $hkl : h+k, h+l, k+l = 2n$ $OkI : k, l = 2n$ $hhl : h+l = 2n$ $h00 : h = 2n$		
<b>Special: as above, plus</b>							
96 <i>k</i> . . <i>m</i>	$x,x,z$ $\bar{z},\bar{x},x$ $x,x,\bar{z}$ $\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},z$ $\bar{z},x,\bar{x}$ $\bar{x},\bar{x},z$ $x,\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},x,\bar{z}$ $x,z,x$ $\bar{x},\bar{x},z$ $z,x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{z}$ $\bar{x},z,\bar{x}$ $\bar{x},x,z$ $\bar{z},x,x$	$z,x,x$ $x,\bar{z},\bar{x}$ $x,z,\bar{x}$ $\bar{z},x,x$	no extra conditions	
96 <i>j</i> <i>m</i> . .	$0,y,z$ $\bar{z},0,y$ $y,0,\bar{z}$ $0,\bar{z},y$	$0,\bar{y},z$ $\bar{z},0,\bar{y}$ $\bar{y},0,\bar{z}$ $0,\bar{z},y$	$0,y,\bar{z}$ $y,z,0$ $y,0,z$ $z,\bar{y},0$	$0,\bar{y},\bar{z}$ $\bar{y},z,0$ $\bar{y},0,z$ $\bar{z},y,0$	$z,0,y$ $y,\bar{z},0$ $0,z,\bar{y}$ $\bar{z},y,0$	no extra conditions	
48 <i>i</i> <i>m</i> . <i>m</i> 2	$\frac{1}{2},y,y$ $\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$ $\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$ $y,y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$ $\bar{y},y,\frac{1}{2}$	$y,\frac{1}{2},y$ $y,\bar{y},\frac{1}{2}$	no extra conditions	
48 <i>h</i> <i>m</i> . <i>m</i> 2	$0,y,y$ $\bar{y},0,y$	$0,\bar{y},y$ $\bar{y},0,\bar{y}$	$0,y,\bar{y}$ $y,y,0$	$0,\bar{y},\bar{y}$ $\bar{y},y,0$	$y,0,y$ $y,\bar{y},0$	no extra conditions	
48 <i>g</i> 2 <i>m</i> <i>m</i>	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$ $x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$	$hkl : h = 2n$	
32 <i>f</i> . 3 <i>m</i>	$x,x,x$ $x,x,\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},x$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	$\bar{x},x,\bar{x}$ $x,\bar{x},x$	$x,\bar{x},\bar{x}$ $\bar{x},x,x$	no extra conditions		
24 <i>e</i> 4 <i>m</i> . <i>m</i>	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	$0,0,x$	$0,0,\bar{x}$	no extra conditions
24 <i>d</i> <i>m</i> . <i>m</i> <i>m</i>	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$hkl : h = 2n$
8 <i>c</i> $\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$hkl : h = 2n$				
4 <i>b</i> $m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	no extra conditions					
4 <i>a</i> $m\bar{3}m$	$0,0,0$	no extra conditions					
<b>Symmetry of special projections</b>							
Along [001] $p4mm$ $a' = \frac{1}{2}a$ $b' = \frac{1}{2}b$ Origin at $0,0,z$	Along [111] $p6mm$ $a' = \frac{1}{3}(2a-b-c)$ $b' = \frac{1}{3}(-a+2b-c)$ Origin at $x,x,x$			Along [110] $c2mm$ $a' = \frac{1}{2}(-a+b)$ $b' = c$ Origin at $x,x,0$			

Colocamos dentro de uma malha um átomo A na posição de Wyckoff *c* e um átomo B na posição *a*.

- Qual o sistema cristalino desta estrutura?
- O que podemos dizer sobre os parâmetros de rede desta malha?
- Esquematize a estrutura ao longo do eixo *c*.
- Qual a fórmula estequiométrica do composto.
- Qual o número de vizinhos próximos do átomo A.
- Qual o número de vizinhos próximos do átomo B.
- Qual é a simetria (figura geométrica formada pelos vizinhos) em torno de cada átomo?
- Calcule a distância A-B em função dos parâmetros de rede.

## 12 Empacotamento

---

1. Determine as razões dos raios dos átomos nas cavidades octaédricas e tetragonais da estrutura *fcc*.
2. Os cristais de  $\text{FeCl}_2$  são lamelares, o que indica uma estrutura formada por camadas de átomos. A difração de raios X indica que esta estrutura é descrita por uma malha hexagonal centrada **R** com  $a=3.579 \text{ \AA}$ ,  $c=17.536 \text{ \AA}$  e três unidades de  $\text{FeCl}_2$  por malha. Uma malha romboédrica descrita em um sistema hexagonal é uma malha de multiplicidade 3, com coordenadas dos pontos indicados por um rede de translação  $000, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ . Os raios iônicos são  $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.80 \text{ \AA}$  e  $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$ .
  - (a). Calcule a fração do volume das malhas *fcc* e *hcp* ocupadas por átomos? Considere os átomos como esferas rígidas.
  - (b) Calcule a fração de do volume ocupado por átomos de Cl. O que  $V_c$  pode deduzir? Tente esquematizar a estrutura.
  - (c) Coloque um átomo de Cl na estrutura levando em conta que se trata de uma malha **R**. Das suas sequência de empilhamento  $\text{ABAB}\{\}$  e  $\text{ABCABC}\{\}$  qual é a compatível com a sua malha? Para facilitar a abordagem deste problema, analise a estrutura no plano paralelo ao eixo **c** que passa ao longo da diagonal da base.
  - (d) Qual é o número de coordenação em torno do  $\text{Fe}^{2+}$ , indicado pela proporção dos raios  $r_{\text{Fe}^{2+}}/r_{\text{Cl}^-}$ ?
  - (e) Como incluir os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura?
  - (f) A estrutura resultante é centrossimétrica?

# 13 Estrutura do CdI<sub>2</sub>

1. Os dados cristalográficos do Iodeto de cádmio - CdI<sub>2</sub> - são os seguintes.

Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo de espaço	$P\bar{3}m1$
Z (moléculas por malha)	1
<i>a</i>	4.24 Å
<i>c</i>	6.84 Å
Coordenada do Cd	Wyckoff Symbol <i>a</i>
Coordenada do I	Wyckoff Symbol <i>d</i>

(a) Com a ajuda das informações contidas na Tabela Internacional, esquematize a projeção da estrutura do CdI<sub>2</sub> segundo as direções [001] (2×2 malhas) e [100] (2×2 malhas) deixando explícito nos desenhos os átomos ligados e indicando por + e - as cotas com relação ao eixo z. (b) Calcule as distâncias CdI mais curtas. (c) Calcule os ângulos entre as duas ligações CdI(1) e CdI(2). (d) Determine o número de coordenação do cádmio pelos iodios e dos iodios pelo cádmio.

$P\bar{3}m1$

No. 164

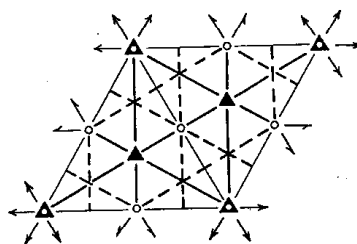
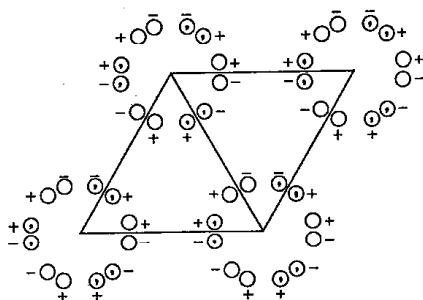
$D_{3d}^3$

$P\bar{3}2/m1$

$\bar{3}m1$

Trigonal

Patterson symmetry  $P\bar{3}m1$



Origin at centre ( $\bar{3}m1$ )

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1; x \leq (1+y)/2; y \leq x/2$

Vertices  $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0$   
 $0,0,1 \quad \frac{1}{2},0,1 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},1$

Symmetry operations

(1) 1 (2)  $3^+$   $0,0,z$  (3)  $3^-$   $0,0,z$   
(4)  $2$   $x,x,0$  (5)  $2$   $x,0,0$  (6)  $2$   $0,y,0$   
(7)  $\bar{1}$   $0,0,0$  (8)  $\bar{3}^+$   $0,0,z; 0,0,0$  (9)  $\bar{3}^-$   $0,0,z; 0,0,0$   
(10)  $m$   $x,\bar{x},z$  (11)  $m$   $x,2x,z$  (12)  $m$   $2x,x,z$

CONTINUED

No. 164

 $P\bar{3}m1$ Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (4); (7)

## Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

12	$j$	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{y}, x-y, z$	(3) $\bar{x}+y, \bar{x}, z$
			(4) $y, x, \bar{z}$	(5) $x-y, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $\bar{x}, \bar{x}+y, \bar{z}$
			(7) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(8) $y, \bar{x}+y, \bar{z}$	(9) $x-y, x, \bar{z}$
			(10) $\bar{y}, \bar{x}, z$	(11) $\bar{x}+y, y, z$	(12) $x, x-y, z$

General:

no conditions

Special: no extra conditions

6	$i$	$.m.$	$x, \bar{x}, z$	$x, 2x, z$	$2\bar{x}, \bar{x}, z$	$\bar{x}, x, \bar{z}$	$2x, x, \bar{z}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$
6	$h$	$.2.$	$x, 0, \frac{1}{2}$	$0, x, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$x, x, \frac{1}{2}$
6	$g$	$.2.$	$x, 0, 0$	$0, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$x, x, 0$
3	$f$	$.2/m.$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			
3	$e$	$.2/m.$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
2	$d$	$3m.$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$				
2	$c$	$3m.$	$0, 0, z$	$0, 0, \bar{z}$				
1	$b$	$\bar{3}m.$	$0, 0, \frac{1}{2}$					
1	$a$	$\bar{3}m.$	$0, 0, 0$					

## Symmetry of special projections

Along [001]  $p6mm$  $a' = a$   $b' = b$ Origin at  $0, 0, z$ Along [100]  $p2$  $a' = \frac{1}{2}(a+2b)$   $b' = c$ Origin at  $x, 0, 0$ Along [210]  $p2mm$  $a' = \frac{1}{2}b$   $b' = c$ Origin at  $x, \frac{1}{2}x, 0$ 

## Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $P321$	1; 2; 3; 4; 5; 6
	[2] $P\bar{3}11(P\bar{3})$	1; 2; 3; 7; 8; 9
	[2] $P3m1$	1; 2; 3; 10; 11; 12
	[3] $P12/m1(C2/m)$	1; 4; 7; 10
	[3] $P12/m1(C2/m)$	1; 5; 7; 11
	[3] $P12/m1(C2/m)$	1; 6; 7; 12

IIa none

IIb [3] $H\bar{3}m1(a' = 3a, b' = 3b)(P\bar{3}1m)$ ; [2] $P\bar{3}c1(c' = 2c)$ 

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $P\bar{3}m1(c' = 2c)$ ; [4] $P\bar{3}m1(a' = 2a, b' = 2b)$ 

## Minimal non-isomorphic supergroups

I	[2] $P6/mmm$ ; [2] $P6_3/mmc$
II	[3] $H\bar{3}m1(P\bar{3}1m)$ ; [3] $R\bar{3}m$ (obverse); [3] $R\bar{3}m$ (reverse)



# 14 Estrutura do SiO<sub>2</sub>

---

1. Os dados cristalográficos da estrutura cristalina da fase  $\alpha$  do quartzo,  $SiO_2$ , são os seguintes.

Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo de espaço	$P3_221$
$a$	4.93 Å
$c$	5.41 Å
Coordenada do Si	(0.47, 0.00, 0.17)
Coordenada do O	(0.41, 0.26, 0.29)

(a) Com a ajuda das informações contidas na Tabela Internacional, esquematize a projeção da estrutura do  $SiO_2$  segundo as direções [001] ( $2 \times 2$  malhas) e [100] ( $2 \times 2$  malhas) deixando explícito nos desenhos os átomos ligados e indicando por + e - as cotas com relação ao eixo z.

(b) Indique nos diagramas as ligações SiO e calcule o valor das distâncias SiO mais curtas. (c) Quantas moléculas de  $SiO_2$  existem na célula unitária, i.e. qual o valor de Z? (d) Determine a geometria da coordenação do silício pelos oxigênios e dos oxigênios pelo silício.

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

6	$c$	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{y}, x-y, z+\frac{2}{3}$	(3) $\bar{x}+y, \bar{x}, z+\frac{1}{3}$
			(4) $y, x, \bar{z}$	(5) $x-y, \bar{y}, \bar{z}+\frac{1}{3}$	(6) $\bar{x}, \bar{x}+y, \bar{z}+\frac{2}{3}$

3	$b$	.2.	$x, 0, \frac{1}{6}$	$0, x, \frac{5}{6}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$
---	-----	-----	---------------------	---------------------	---------------------------------

3	$a$	.2.	$x, 0, \frac{2}{3}$	$0, x, \frac{1}{3}$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$
---	-----	-----	---------------------	---------------------	-----------------------

# 15 Estrutura do Silício

---

O Silício se cristaliza no grupo de espaço  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 5.431 \text{ \AA}$  (Batschelder & Simons, Journal of Physics 1964, T=298 K). Apenas a posição de Wyckoff  $a$  ( $000, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ , + centragem F) é ocupada por um átomo (a simetria do sítio é  $\bar{4}3m$ , multiplicidade 8).

1. A qual sistema cristalino esta estrutura pertence? Justifique sua resposta.
2. Qual a rede cristalina do grupo de espaço?
3. Partindo de uma posição geral, quantos pontos equivalentes possui esta estrutura?
4. Esta estrutura é centrossimétrica? Justifique sua resposta.
5. Quantos átomos encontramos na malha?
6. Esboce uma projeção da estrutura do Si. Quantos vizinhos próximos possui cada átomo? Qual a forma geométrica do poliedro de coordenação em torno de cada átomo de Si?
7. A estrutura do Si pode ser considerada como um empilhamento compacto rígido? Por que?
8. Se pudéssemos deduzir por medidas espectroscópicas a ordem do grupo de simetria de cada átomo de Si, qual valor encontraríamos?
9. Calcule a densidade do cristal de Si. A massa do silício é 28,08 g/mol.

## 16 Estrutura do Grafite

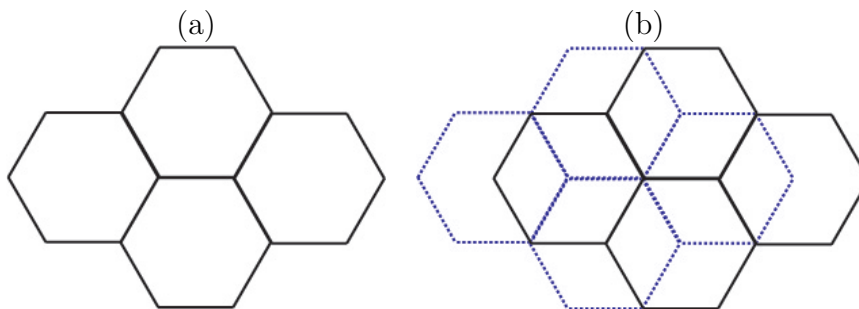
---

1. A estrutura do grafite é formada por camadas hexagonais planas. A distância entre duas camadas é de  $3.354 \text{ \AA}$  e a dimensão da malha hexagonal bidimensional de uma camada é  $a = 2.461 \text{ \AA}$ .

(a) Duas camadas consecutivas são empilhadas da seguinte maneira: a metade dos átomos está situada sobre os átomos da primeira camada e a outra metade se situa sobre os centros dos hexágonos. Isto quer dizer que a segunda camada está girada de  $180^\circ$  em relação à primeira. A terceira camada pode ser colocada sobre duas posições equivalentes na segunda camada, porém distintas quando analisadas em relação à primeira camada. Isto ocorre porque a simetria de uma camada isolada é maior do que a simetria do empilhamento de duas camadas. Quais são estas duas posições?

(b) Existem duas estruturas correspondentes aos dois tipos de empilhamento de três camadas descritos anteriormente. Determine as estruturas e as malhas fundamentais. Indique e liste as posições atômicas para cada uma das malhas.

(c) A interação entre duas camadas do grafite se limita aos primeiros vizinhos logo, a força entre os átomos de camadas mais distantes são pequenas. Que tipo de estruturas resultam deste fato? Qual o valor do eixo  $c$  de cada estrutura?



**Figura 16.1:** Primeira camada do grafite. (b) Superposição da Primeira e segunda camada do grafite

(d) calcule as distâncias mais curtas entre os átomos de C em uma camada e entre átomos de camadas vizinhas. Determine o número de coordenação e calcule a densidade do grafite (massa atômica  $C=12.011 \text{ g/mol}$ ,  $A=6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$ )

# 17 Transformada de Fourier

---

1. Dada a função definida por:

$$y(x) = 0 \quad \text{se} \quad x > -a$$

$$y(x) = 0 \quad \text{se} \quad x < -a$$

$$y(x) = 1 \quad \text{se} \quad -a < x < a$$

Encontre os coeficientes da expansão por série de Fourier de  $y(x)$ .

2. (a) Calcule a transformada de Fourier de um objeto com simetria circular de raio  $a$ . (b) Determine a posição dos dois primeiros mínimos de difração. (c) Qual a razão da intensidade média entre o primeiro e o segundo máximo de difração.

# 18 Difração

---

1. As intensidades difratadas por um cristal são relacionadas ao fator de estrutura.  $F(\mathbf{h}) = \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$  pela expressão  $I(\mathbf{h}) \propto F(\mathbf{h}) \cdot F(\mathbf{h})^*$ . A malha deste cristal é formada por vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  e contém duas moléculas idênticas: uma está situada na na origem e outra no centro do volume da malha. Esta estrutura cristalina impõem condições precisas sobre as intensidades. Mostre quais condições deve ser impostas sobre os vetor  $\mathbf{h}$  para que  $I(\mathbf{h})$  seja nula. Responda a mesma questão para o caso das moléculas estarem situadas sobre a origem e sobre o centro da face definida pelo plano  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ .
2. A malha de um cristal com simetria tetragonal tem parâmetros de rede  $a=3.0 \text{ \AA}$  e  $c=7.0 \text{ \AA}$ . Este cristal é colocado dentro de um feixe de raios X monocromático com comprimento de onda  $\lambda=0.5 \text{ \AA}$ . Quantas reflexões (pontos do espaço recíproco) podemos medir?
3. Para um cristal de simetria cúbica com parâmetro de rede  $a = 10.0 \text{ \AA}$ , pode ser mostrado que  $\sin^2\theta = (\lambda/2a)^2(h^2 + k^2 + l^2)$ . Considere para este exercício que  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ . Suponha que devido a um efeito de compressão, a malha cúbica se deforme ligeiramente formando uma nova malha tetragonal de largura  $a$  e de altura  $c = 0.96a$ .
  - (a) Mostre que para malha tetragonal  $\sin^2\theta = (\lambda/2a)^2(h^2 + k^2) + (\lambda/2c)^2l^2$ . Utilize para este exercício a equação de Bragg lembrando que  $a_i \cdot a_j^* = \delta_{ij}$  e que  $h = 1/d$ .
  - (b) Construa um diagrama ilustrando a diferença dos valores de  $2\theta_{hkl}$ , entre o difratograma de sistemas cúbico e tetragonal indicando os índices de miller  $(hkl)$  para cada linha. Para este exercício considere unicamente as 10 primeiras linhas do difratograma do cristal cúbico com os menores ângulos. Considere que todas as linhas estejam presentes (ignore as extinções) e investigue o efeito da deformação sobre cada uma delas.

# 19 Esfera de Ewald

---

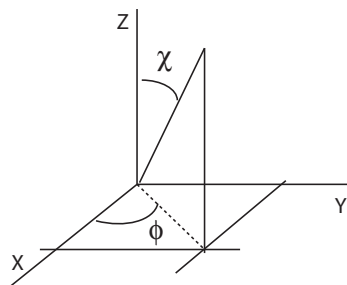
Considere uma rede cristalina com parâmetros de rede  $\mathbf{a}=5,0\text{\AA}$ ,  $\mathbf{b}=5,0\text{\AA}$  e  $\mathbf{c}=5,0\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  e  $\gamma=118^\circ$ .

1. Determine os parâmetros da rede recíproca e os volumes das malhas diretas e recíprocas. Faça um esboço e indique as orientações relativas dos vetores das bases diretas e recíprocas.
2. Calcule as distâncias interplanares para os planos (110) e (301).
3. Supondo que a radiação utilizada seja a  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) quais são os ângulos  $\theta$  no quais as reflexões (110) e (301) serão observadas.
4. Considere que um feixe de raios X incida perpendicularmente direção  $\mathbf{c}$ . Determine graficamente, utilizando a construção de Ewald (use papel milimetrado) a posição do cristal na qual a reflexão (110) será observada. Esta posição pode ser descrita através dos ângulos entre o feixe incidente  $\mathbf{S}_o$  e os vetores  $\mathbf{a}^*$  e  $\mathbf{b}^*$ .
5. Repita o exercício anterior para o plano (301) considerando que o feixe incida perpendicularmente ao eixo  $\mathbf{b}$ .
6. Qual o número máximo de reflexões do tipo  $(hk0)$  que se pode medir fazendo o cristal girar ao longo do eixo  $\mathbf{c}$ ? Qual os valores máximos para os índices de Miller  $h$  e  $k$  nesta condição?
7. Qual o número máximo de reflexões do tipo  $(h0l)$  que se pode medir fazendo o cristal girar ao longo do eixo  $\mathbf{b}$ . Qual os valores máximos de para os índices de Miller  $h$  e  $l$  nesta condição
8. Qual o número mximo de reflexões  $(hkl)$  que se pode medir em cada um dos casos anteriores.
9. Qual mudança aconteceria nos itens acima se a radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda=0,7107\text{\AA}$ ) fosse utilizada.

## 20 Fator de Forma

---

A função  $f(\mathbf{h}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$  representa o fator de forma atômico no qual volume de integração corresponde à vizinhança do átomo. Desejamos calcular esta integral supondo que a densidade eletrônica em torno do átomo possua uma simetria esférica. Para tanto devemos usar um sistema de coordenadas esféricas no qual o elemento de volume é  $d\mathbf{r} = r^2 \text{Sen}\chi dr d\chi d\phi$ . Podemos, sem perda de generalidade, orientar o sistema de referência de tal forma que  $\mathbf{h}$  seja paralelo à direção  $Z$ . Desta forma os limites de integração serão  $0 \leq r \leq \infty$ ;  $0 \leq \chi \leq \pi$ ; e  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ . Conforme mostrado a seguir



Podemos simplificar ainda mais a integral considerando que a densidade eletrônica dos pontos  $P(r, \chi, \phi)$  e  $P(r, \pi - \chi, \pi + \phi)$  são idênticas.

1. Utilizando as informações anteriores, mostre que

$$f(\mathbf{h}) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 \left[ \frac{\text{Sen}(2\pi r h)}{2\pi r h} \right] dr;$$

2. Supondo a densidade eletrônica satisfaça a condição  $\rho(r) = 1$  se  $0 < r \leq R$  e  $\rho(r) = 0$  se  $r > R$  calcule  $f(\mathbf{h})$ . Mostre graficamente o comportamento de  $f(\mathbf{h})$ .
3. Para o carbono, a distribuição de elétrons pode ser dada pela fórmula de Slater

$$\rho_{1s} = \frac{c_1^3}{\pi} \exp(-2c_1 r) \quad \text{e} \quad \rho_{2s} = \frac{c_2^5}{96\pi} r^2 \exp(-2c_2 r)$$

sendo  $c_1 = 10.77 \text{ \AA}^{-1}$  e  $c_2 = 6.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Na aproximação radial, os elétrons 2s e 2p tem uma distribuição equivalente. Calcule a contribuição dos elétrons 1s para o fator de forma e desenhe a função  $f(\mathbf{h})$ . Calcule a razão entre o fator de forma do carbono para um ângulo  $2\theta = 60^\circ$  e para  $2\theta = 0^\circ$ . Considere  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ .

4. Calcule  $f(\mathbf{h})$  para uma distribuição de elétrons descrita pela função Delta de Dirac. Lembre-se que esta função satisfaz a seguinte condição:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

## 21 Fator de Estrutura

---

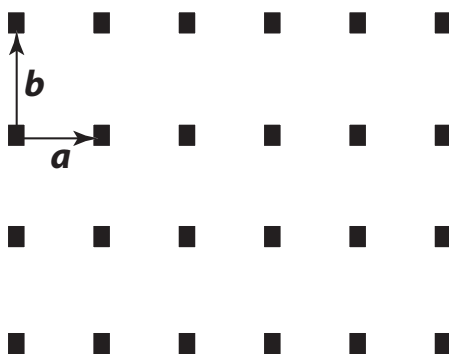
1. Calcule a amplitude da onda difratada  $A_T(\mathbf{s})$  por um orifício quadrado feito em um anteparo. Para tanto, considere que o orifício seja descrito por uma função  $\rho(\mathbf{r})$  dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = 1 \quad \text{para } \left\{ \frac{a}{2} \leq x_1 \leq \frac{a}{2}; \frac{a}{2} \leq x_2 \leq \frac{a}{2}; x_3 = 0 \right\}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{para outros valores}$$

e use as propriedades da função Delta de Dirac ( $\delta$ )

2. Uma simulação de um cristal bidimensional pode ser feita perfurando-se um anteparo com orifícios quadrados distribuídos sobre uma rede definida por vetores  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  conforme indicado na figura abaixo.



O poder de espalhamento vale  $f$  dentro do orifício e 0 fora do orifício. Use o valor de  $f$  calculado no item anterior e

- encontre a amplitude e a intensidade da onda difratada por este arranjo de  $N \times M$  orifícios
- Mostre em que condições as intensidades não são nulas.
- Generalize o seu resultado para um caso tridimensional



## 22 Regras de extinção

---

1. Determine as regras de extinção que serão observadas na figura de difração de cristais descritos por redes de Bravais do tipo A, B,C, I, F e R.
2. Determine as regras de extinção que serão observadas na figura de difração de cristais que possuem elementos de simetria  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $n$ ,  $d$ ,  $2_1$ ,  $3_2$ , e  $6_4$ .
3. O arquivo *regrasdeextincao.hkl* disponível no site do curso contém o conjunto das intensidades (módulo ao quadrado dos fatores de estrutura) observados em uma determinada medida. Os parâmetros de rede do cristal medido são  $a = 6,9433(5)\text{Å}$ ,  $b = 6,1288(4)\text{Å}$ ,  $c = 11,2106\text{Å}$  e os ângulos são  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Desenvolva um algoritmo usando uma planilha Excell ou um código em linguagem do seu conhecimento e identifique o grupo de espaço que melhor representa a simetria observada no espaço recíproco.

## 23 Introdução à Álgebra Tensorial

---

1. O tensor de condutividade elétrica de um certo cristal possui os coeficientes a seguir em relação aos eixos  $x_1, x_2, x_3$ :

$$\sigma(\Omega^{-1}m^{-1}) = \begin{bmatrix} 25 \times 10^7 & 0 & 0 \\ 0 & 7 \times 10^7 & -3(\sqrt{3}) \times 10^7 \\ 0 & -3(\sqrt{3}) \times 10^7 & 13 \times 10^7 \end{bmatrix}$$

Suponha que o sistema de referência se transforme em  $x'_1, x'_2, x'_3$  pela rotação indicada a seguir

$$x'_1 O x_1 = 0^\circ \quad x'_2 O x_2 = 30^\circ \quad x'_2 O x_3 = 60^\circ \quad x'_3 O x_3 = 30^\circ$$

Verifique que a soma dos quadrados de  $a_{ij}$  em cada linha e em cada coluna da matriz de transformação dos sistemas de referência é 1. Verifique também que o produto de duas linhas ou duas colunas quaisquer da matriz de transformação é 0.

2. Determine os valores da componente  $\sigma'_{ij}$  no novo sistema de referência e comente os resultados obtidos.
3. Desenhe sobre os novos eixos  $x'_2, x'_3$  uma seção do elipsóide de condutividade (representação quadrática) no plano  $x'_1 = 0$ . Note que trata-se de uma seção principal. Insira os eixos iniciais  $x_2, x_3$  sobre o desenho.
4. Desenhe um vetor radial  $\vec{OP}$  seguindo a direção na qual os cossenos referentes aos eixos iniciais valem  $(0, \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ . Meça o comprimento do vetor radial e encontre a condutividade elétrica segundo esta direção.
5. Verifique o resultado anterior usando uma expressão analítica.
6. Admitindo que um campo elétrico de 1 volt/m seja estabelecido segundo a direção  $\vec{OP}$ , calcule as componentes  $E_i$  do campo ao longo dos eixos  $x_i$ . Em seguida calcule as componentes  $J_i$  da densidade de corrente ( $\vec{J} = \sigma \vec{E} \Rightarrow J_i = \sigma_{ij} E_j$ ).
7. Utilize as componentes  $J_i$  e desenhe um diagrama vetorial sobre os eixos  $x_1, x_2, x_3$ , em seguida determine graficamente a amplitude e a direção da densidade de corrente resultante.
8. Admitindo que o mesmo campo elétrico do item (6), refaça os mesmos cálculos do item (6) e repita a construção do item (7) utilizando os eixos  $x'_i$  no lugar dos eixos  $x_i$ , assim como os valores de  $\sigma'_{ij}$  encontrados no item (2). Compare os resultados com aqueles obtidos em (7).

9. Compare a direção da corrente resultante com aquela da normal ao elipsóide de condutividade no ponto  $P$ .
10. Encontre graficamente a componente  $a$  da resultante da densidade de corrente ao longo de  $\vec{OP}$  e em seguida determine  $\sigma$  nesta direção . Compare o resultado obtido com aquele encontrado em (4) e (5).

## 24 ADPs: restrições nas componentes

---

1. Supondo que um certo átomo esteja posicionado sobre um dado elemento de simetria cristalográfico, determine as restrições impostas sobre as componentes do tensor de deslocamento anisotrópico (ADP).
2. Repita o exercício anterior e determine as restrições impostas sobre as componentes dos ADPs de átomos situados sobre seguintes elementos de simetria: 1, 2[010], 3[001], 4[001], 6[001], m[010], m[110], -1. Os termos entre colchetes indicam direções no espaço direto.