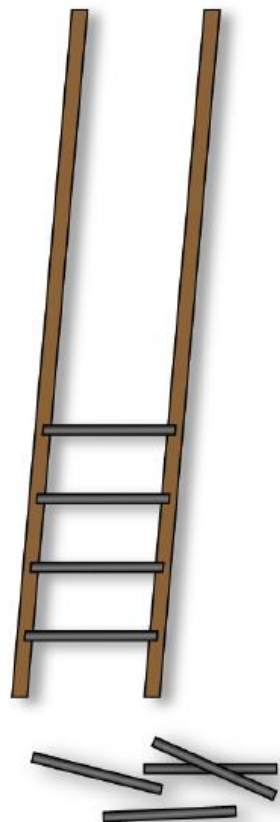


INTRODUÇÃO A CRISTALOGRAFIA APLICADA À DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA MATERIAIS SÓLIDOS

Aula 4 – “Operações de Simetria_Parte 1”

Simetria

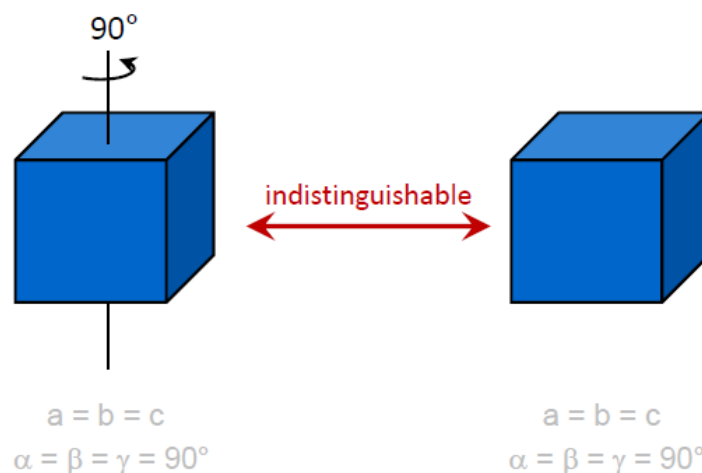
Passos para sistematizarmos a descrição de estruturas cristalinas



4. Step: Space groups complete symmetry	230
3. Step: Crystal classes crystallographic PG	32
PG → point groups	
2. Step: Bravais lattices primitive + centered	14
1. Step: Crystal systems metric + symmetry of the UC	7

Simetria Pontual

- Operações de simetria pontuais:
- É uma operação de simetria onde **pelo menos um ponto no espaço não se move** durante a operação.
- É uma **transformação geométrica** que se aplicada a um cristal **gera um par idêntico ao anterior**.
- Fazendo essa operação, uma imagem congruente de um objeto é gerado, i.e, sua imagem é indistinguível da anterior.



Simetria Pontual

- Operações de simetria pontuais:

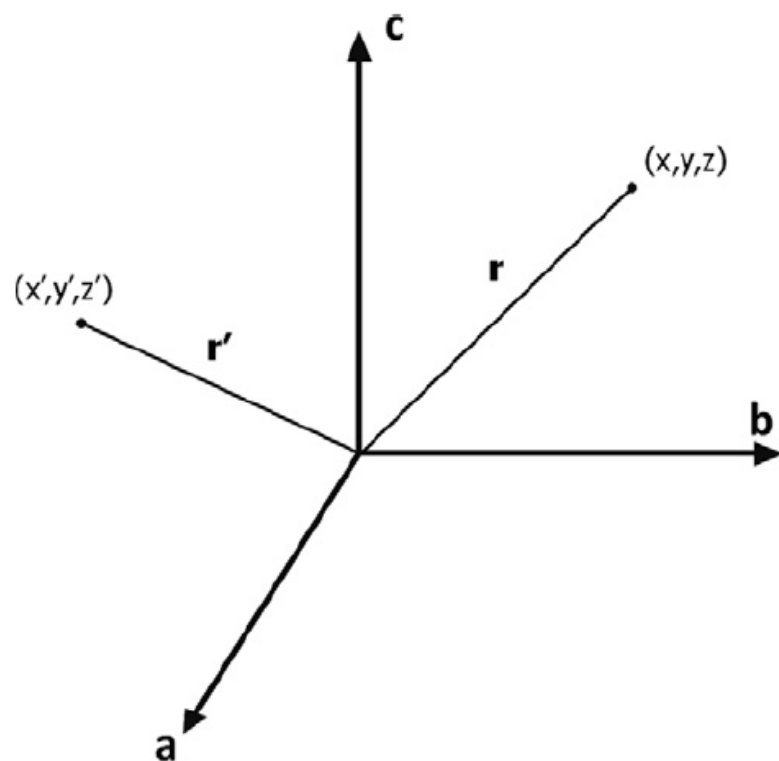


Figure 1.6 A point in space before and after a symmetry operation.

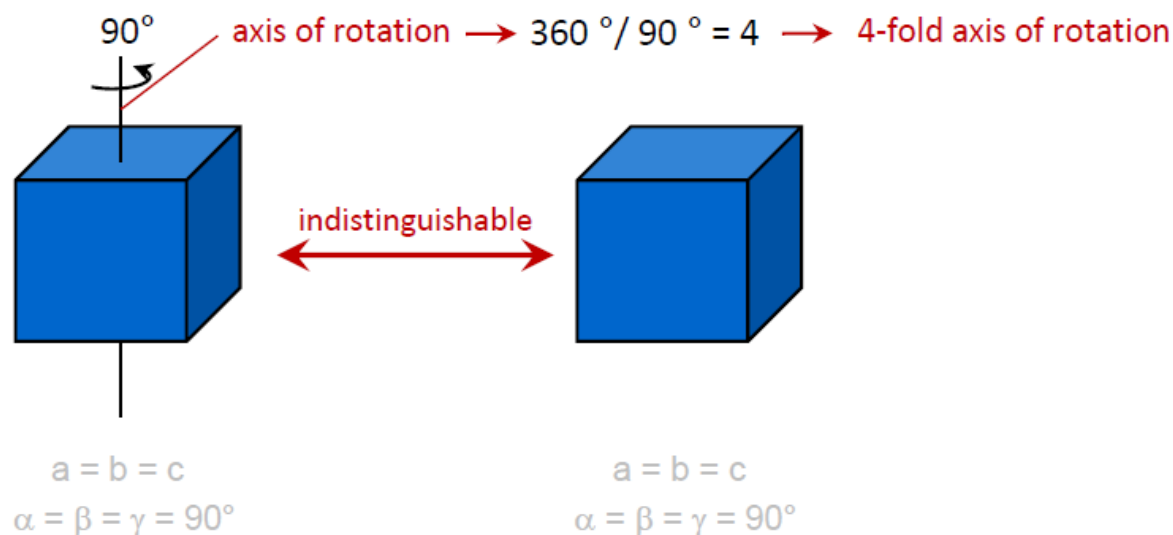
$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$$

Podemos descrever as operações de simetria por matrizes.

Simetria Pontual

- Elementos de simetria pontual:
- É o **objeto geométrico** (ponto, linha, plano) **no qual a operação de simetria é realizada**.
- No exemplo abaixo, o eixo de rotação é o elemento de simetria e a rotação é a operação de simetria.



Simetria Pontual

- Elementos de simetria que não envolvem translação:
 1. Identity (1)
 2. Mirror plane (m)
 3. Rotation axis (n)
 4. Center of inversion ($\bar{1}$)
 5. Rotoinversion axis ($\bar{n}$)

Simetria Pontual

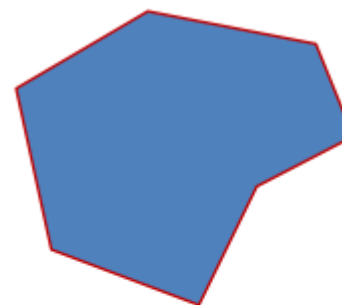
1) Identity (1)

Qualquer objeto tem pelo menos uma operação de simetria. É a identidade.

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$$

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

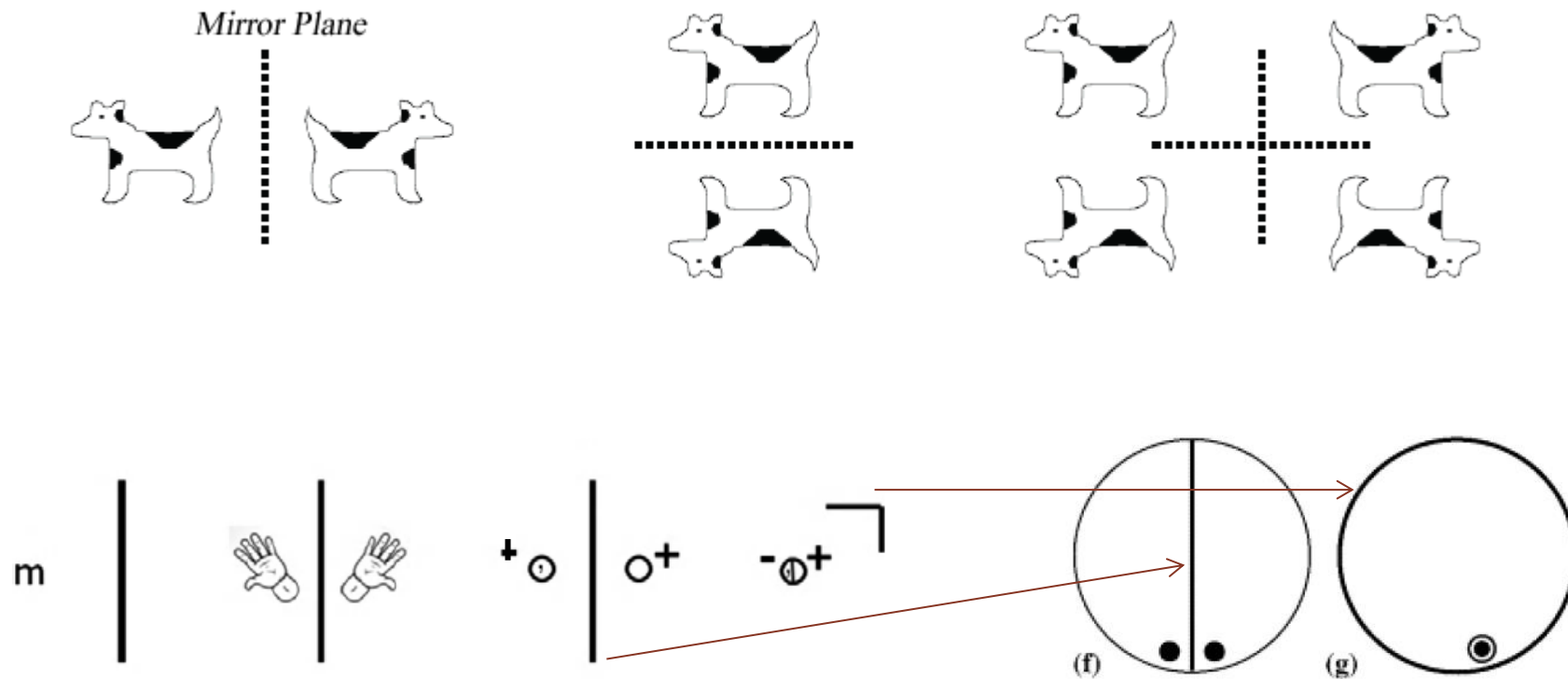
Matriz da operação de simetria (1)



identity
1-fold axis of rotation
(rotation by 360°)

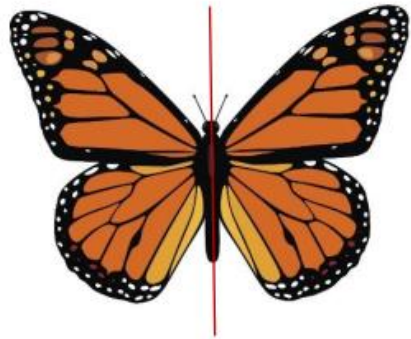
Simetria Pontual

2) Mirror plane (m)



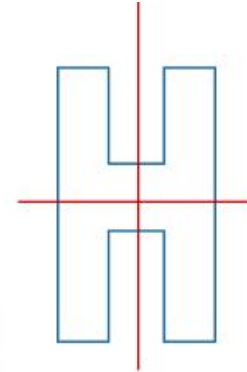
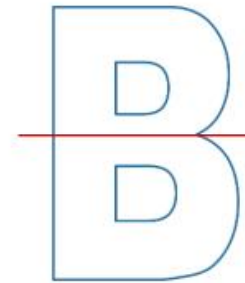
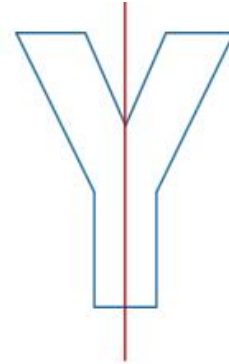
Simetria Pontual

2) Mirror plane (m)



mirror plane

symbol *m*



mm

Simetria Pontual

2) Mirror plane (m)

- Para usar uma matriz de operação de simetria no caso de espelho, precisamos definir qual a direção perpendicular ao plano de espelho.

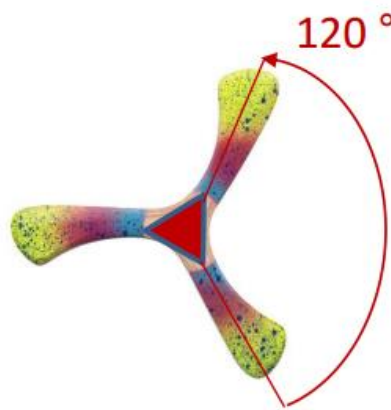
Exemplo: Espelho perpendicular a direção [100]

$$R = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$$

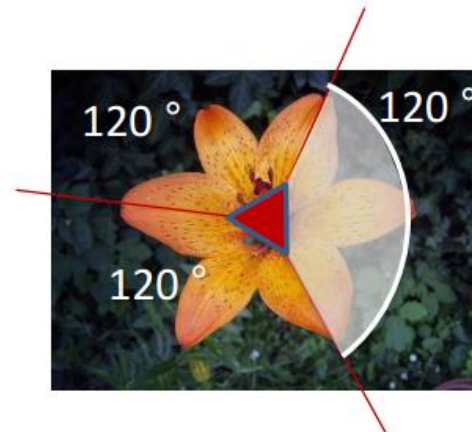
Simetria Pontual

3) Rotation axis(n)



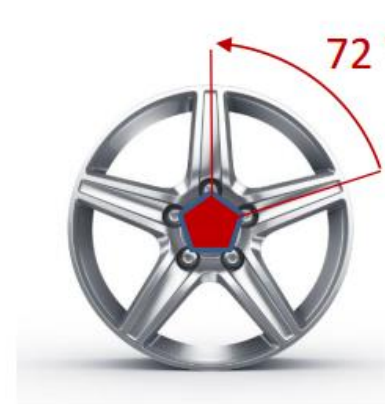
3-fold axis of rotation

3



3-fold axis of rotation

3



5-fold axis of rotation

5



∞ -fold axis of rotation

SO = Rotation by $360^\circ / n$



SE = n-fold axis of rotation

symbol **n** (1, 2, 3...)

Simetria Pontual

3) Rotation axis(n)

Operação de simetria = Rotação por $360^\circ/n$

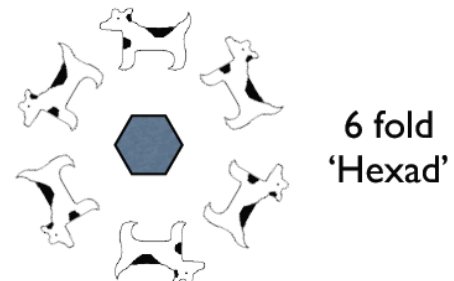
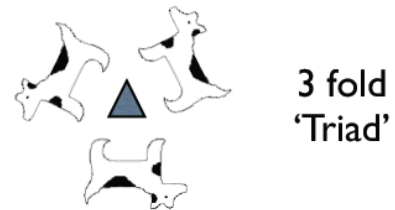
$n=1,2,3,4$ ou 6

Elemento de simetria = eixo de rotação n-fold

Apenas 1,2,3,4 e 6-fold são permitidos. Outros valores de “n” não permitem simetria translacional.

Simetria Pontual

3) Rotation axis(n)


 α
 180°


2-fold


 120°


3-fold


 90°


4-fold

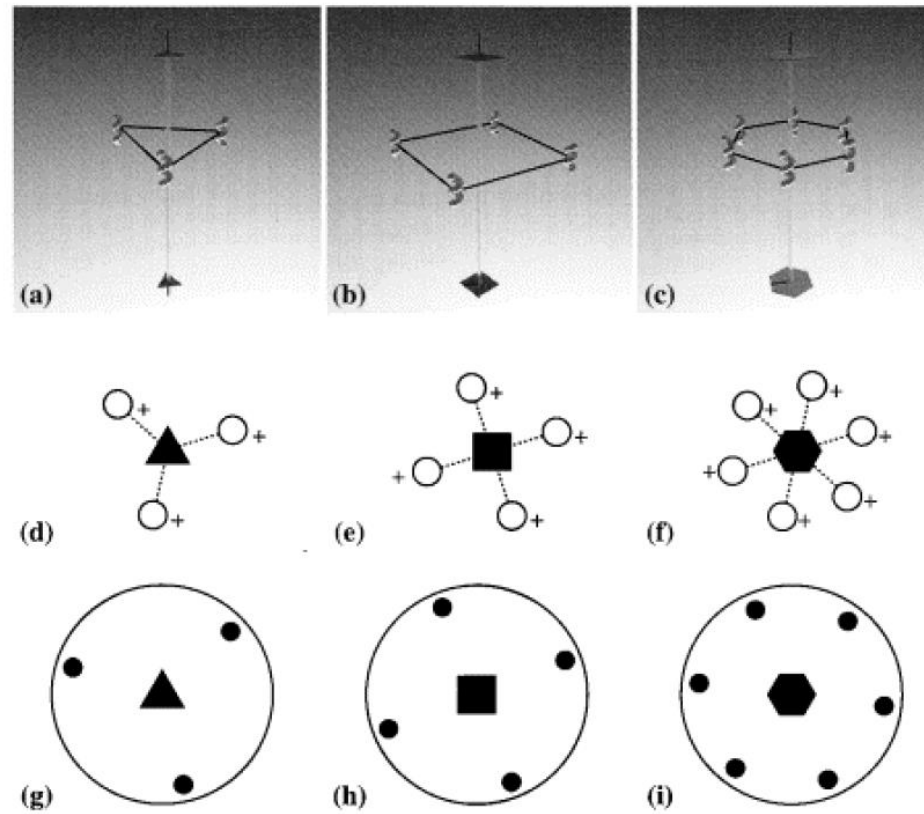

 60°


6-fold

$n = 2, 3, 4, 6$

Simetria Pontual

3) Rotation axis(n)



Simetria Pontual

3) Rotation axis(n)

Para usar uma matriz de operação de simetria no caso de rotação, precisamos definir qual o eixo de rotação (axis of rotation) e qual o n-fold.

Exemplo: 2-fold; rotation axis=[100]

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$$

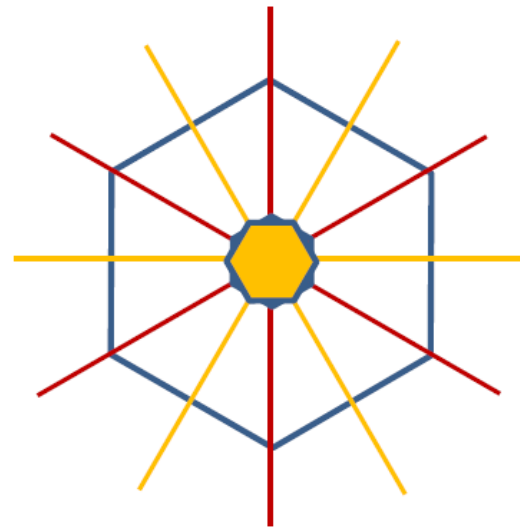
Simetria Pontual

3.1) Rotation axis(n) + mirror (m)



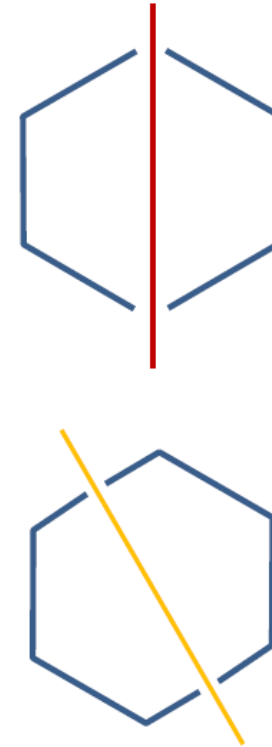
5-fold axis of rotation
1 unique mirror plane

$5m$



6-fold axis of rotation
2 unique mirror planes

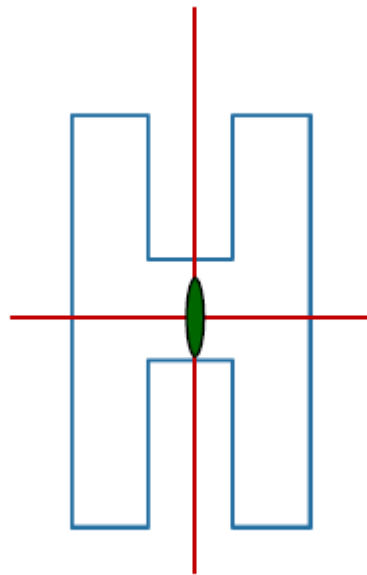
$6mm$



Simetria Pontual

3.1) Rotation axis(n) + mirror (m)

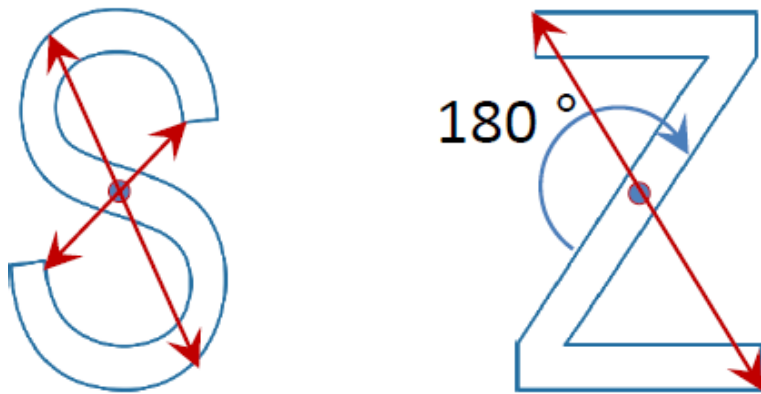
Dois planos de espelhos ortogonais, geram um 2-fold axis na sua linha de intersecção.



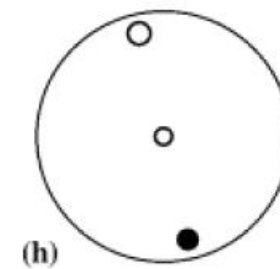
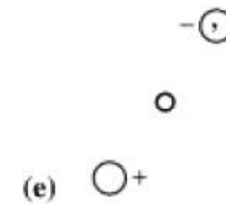
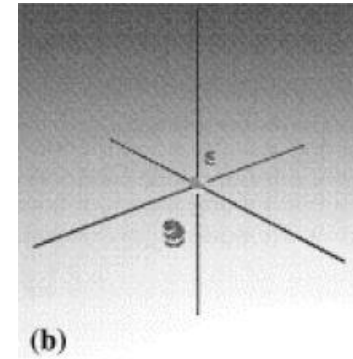
2mm
ou
mm

Simetria Pontual

4) Center of inversion ($\bar{1}$)



$$x, y, z \longrightarrow -x, -y, -z$$



Simetria Pontual

4) Center of inversion ($\bar{1}$)

- Também chamado de simetria de origem ou centro de simetria.
- Apenas existe em 3 dimensões (no plano é igual a um 2-fold).

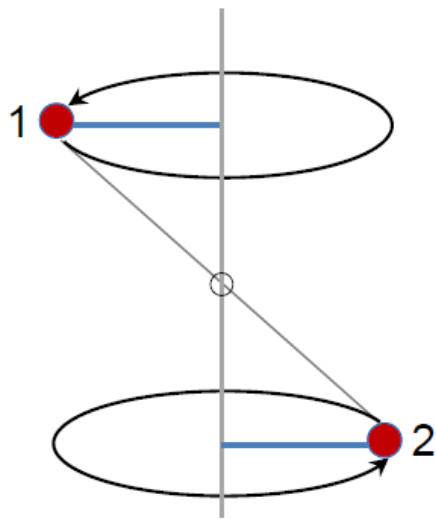
Simetria Pontual

5) Rotoinversion axis ($\bar{n}$)

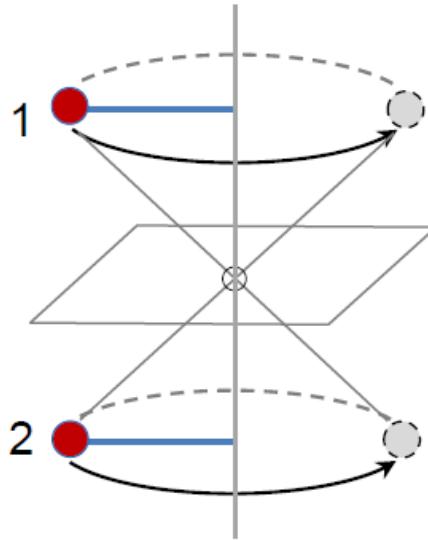
- Operação de simetria combinada:
 - 1) n-fold rotation em um eixo de rotação
 - 2) Imediatamente seguido de uma inversão em um centro de inversão que está localizado no eixo de rotoinversão.

Simetria Pontual

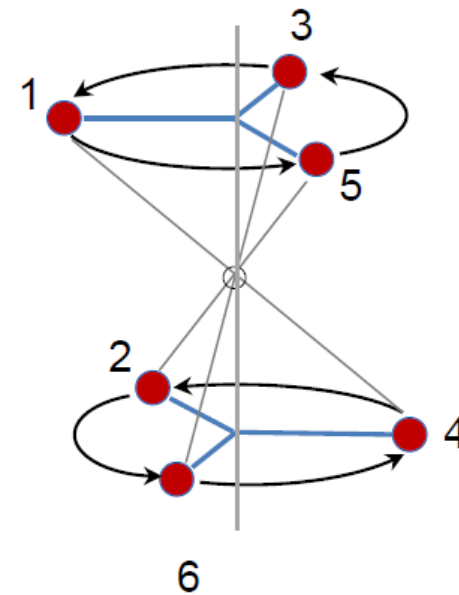
5) Rotoinversion axis ($\bar{n}$)



$$\bar{1} = i$$



$$\bar{2} = m$$

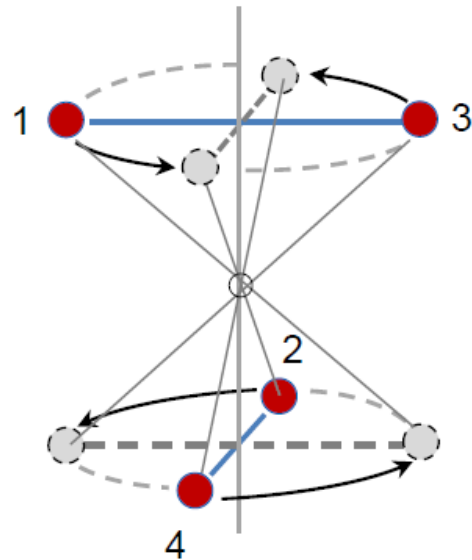


$$\bar{3} = 3 + \bar{1}$$

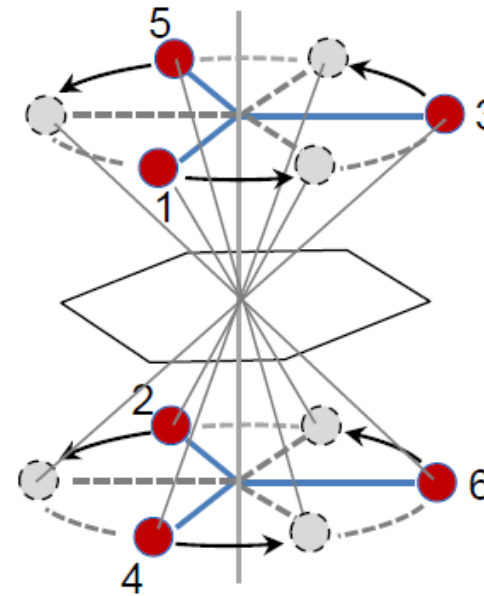


Simetria Pontual

5) Rotoinversion axis ($\bar{n}$)



$$\bar{4} = 4 + \bar{1}$$

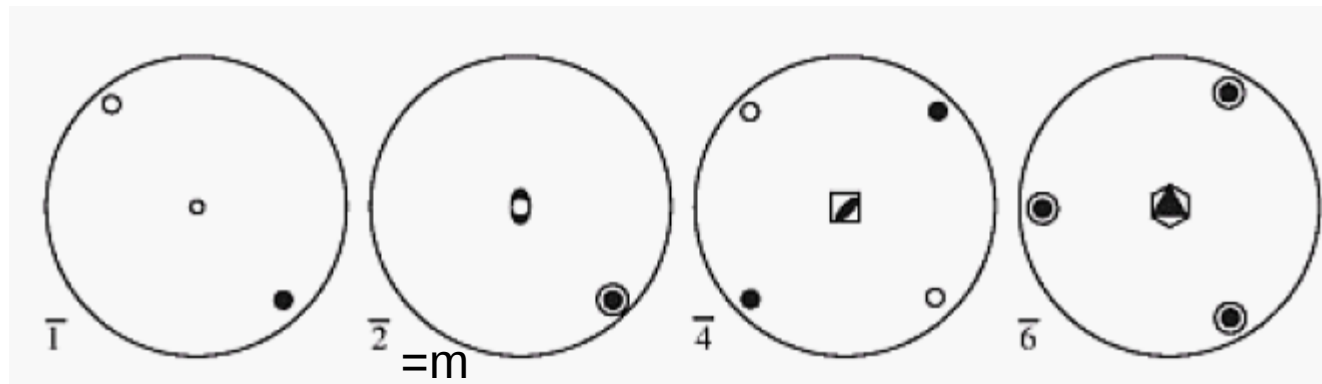
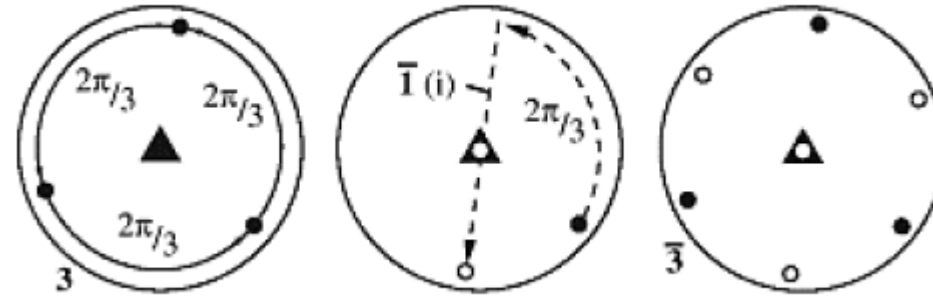


$$\bar{6} = 6 + \bar{1} = 3 \perp m$$



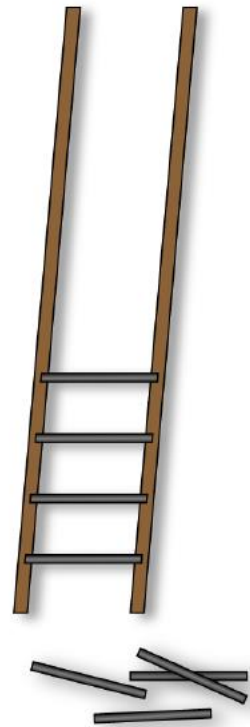
Simetria Pontual

5) Rotoinversion axis ($\bar{n}$)



Point Groups (Crystal classes)

Passos para sistematizarmos a descrição de estruturas cristalinas



4. Step: Space groups
complete symmetry

230

3. Step: Crystal classes
crystallographic PG
PG → point groups

32

2. Step: Bravais lattices
primitive + centered

14

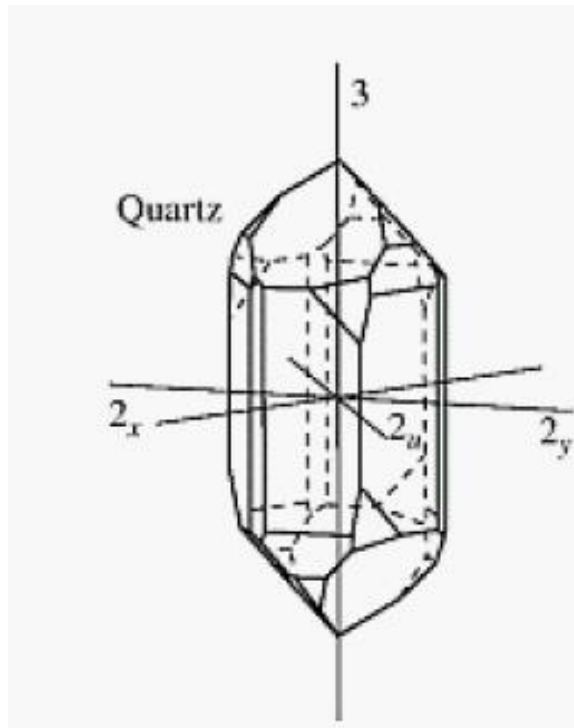
1. Step: Crystal systems
metric + symmetry of the UC

7

Point Groups (Crystal classes)

- Vimos anteriormente, operações de simetria pontuais que são compatíveis com as 14 redes de Bravais.
- **A combinação de dois elementos de simetria gera um outro elemento de simetria.**
- **A simetria do formato externo de um monocristal é compatível com a simetria da rede cristalina desse cristal.**
- Ex: Quartzo

Point Groups (Crystal classes)



- Quais operações de simetria pontual ele apresenta?
- um 1
- um 3 fold
- três 2-fold
- **Group generators:** 3 e 2

Point Groups (Crystal classes)

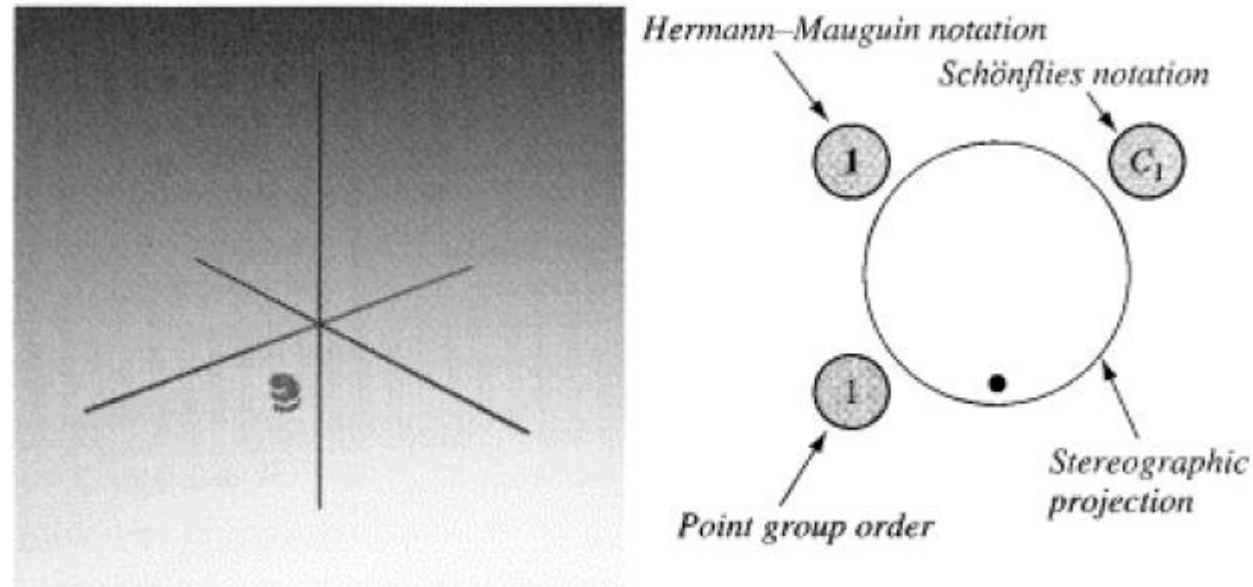
- O **conjunto de elementos de simetria** que são **mutualmente consistentes** em um dado cristal levam a definição de um **grupo pontual** (*point group*).
- Existem **32 grupos pontuais** nos quais os conjuntos de elementos de simetria de cada são compatíveis com periodicidade translacional.
- São chamados de grupos pontuais (point groups) pois todos os elementos de simetria de um determinado grupo vão se interceptar em um único ponto.

Point Groups (Crystal classes)

- **Como classificar o cristal em seu respectivo point group (ou crystal class):**
 - Quais os elementos de simetria o monocrystal possui?
 - Quais elementos de simetria são únicos? Isto é, os ***group generators***?
 - Os cristais que possuem os mesmos elementos de simetria pertencem ao mesmo ***crystal class*** (ou point group).
 - Vamos ver que podemos categorizar os *crystal classes* dentro dos sistemas cristalinos.

Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Point group 1



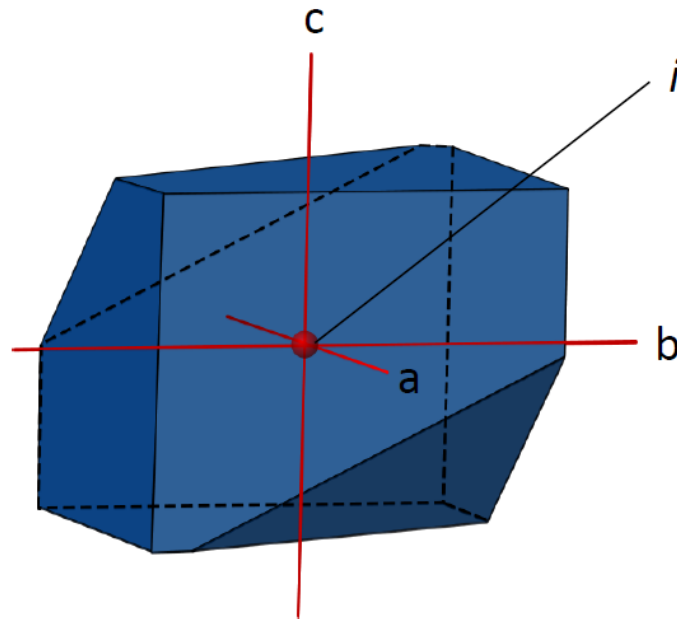
Para cada grupo pontual, existe uma projeção estereográfica que é uma representação gráfica das posições equivalentes em um cristal geradas pelas operações de simetria.

Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Point group $\bar{1}$

1st Example

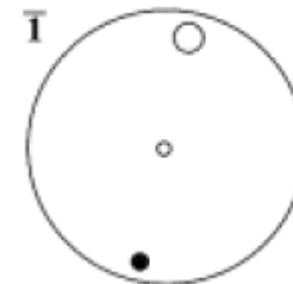
→ no m
→ no n



Esse cristal não possui simetria rotacional nem espelho.

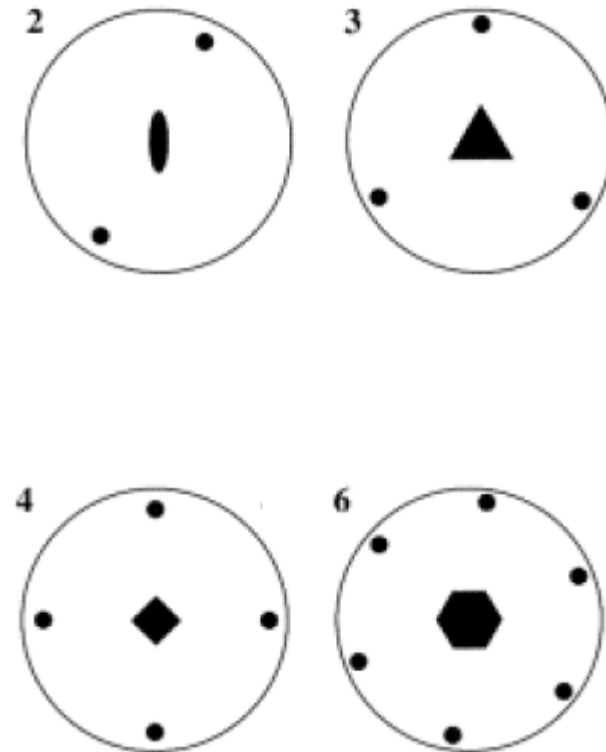
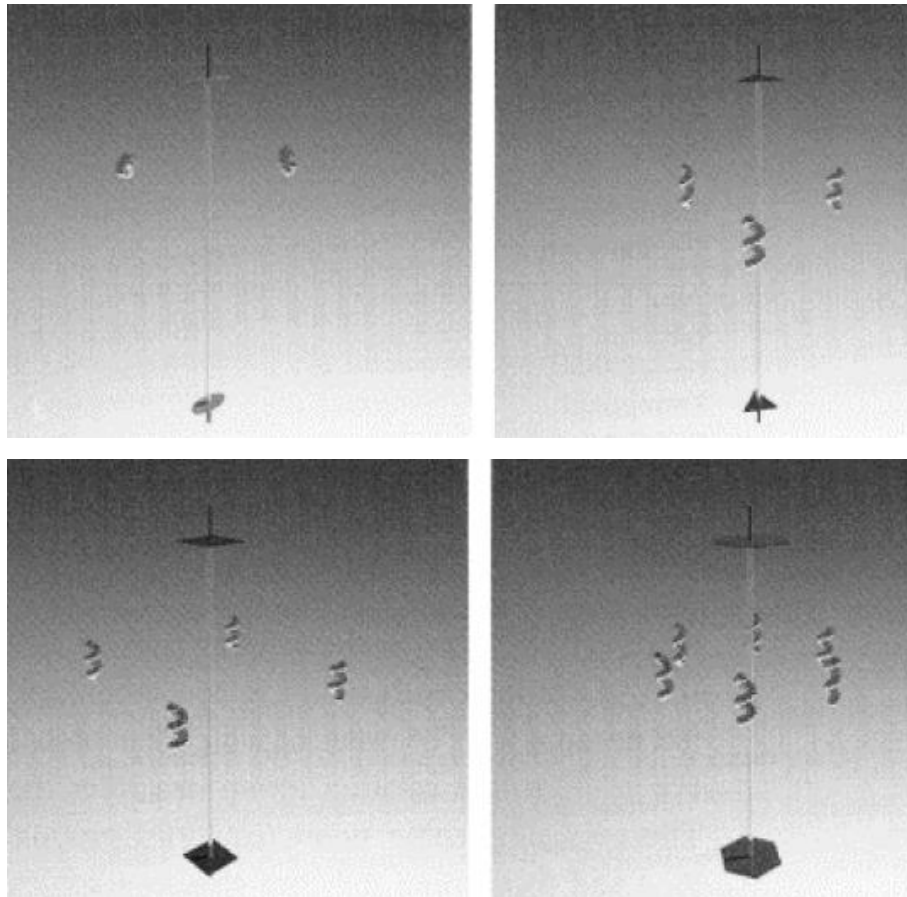
Possui identidade e um center of inversion.

crystal class $\bar{1}$

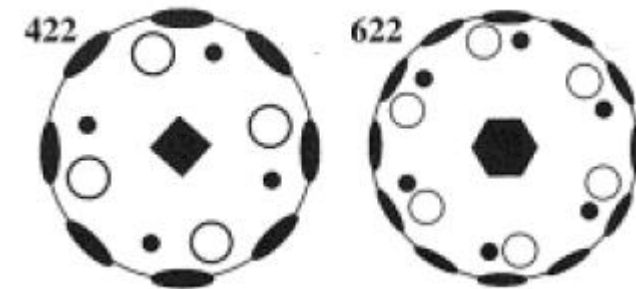
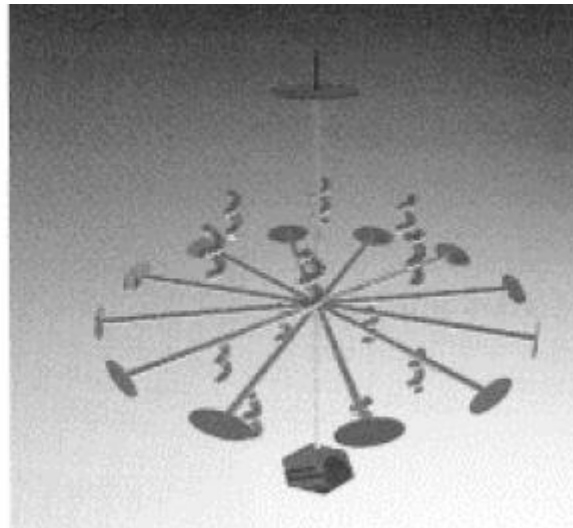
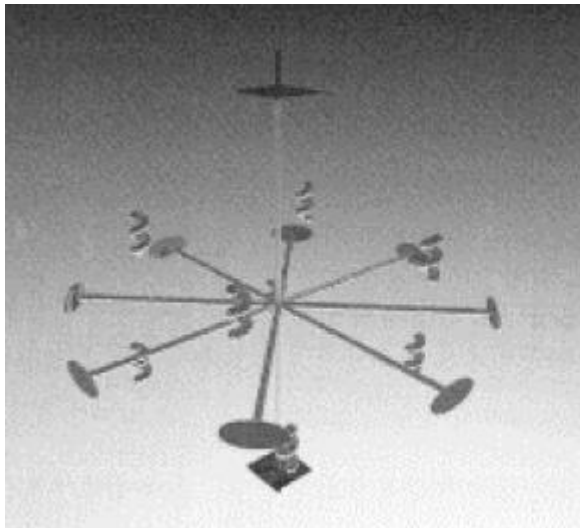
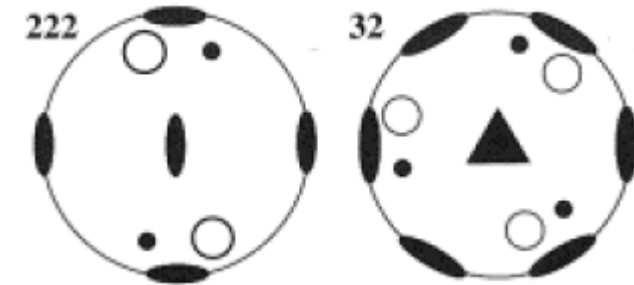
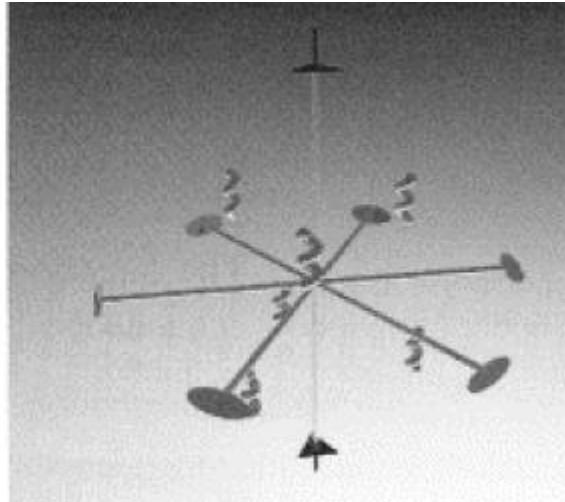
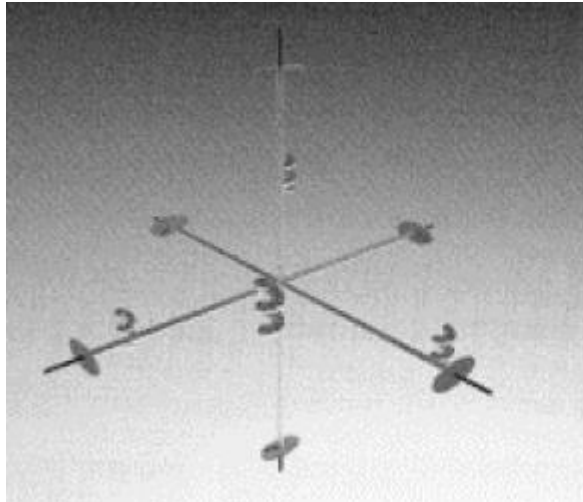


Point Groups (Crystal classes)

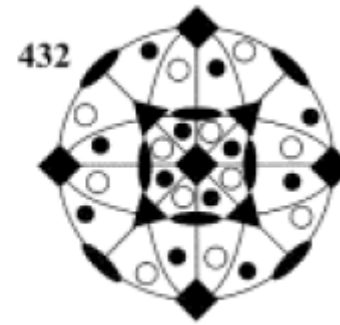
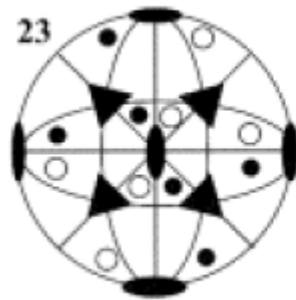
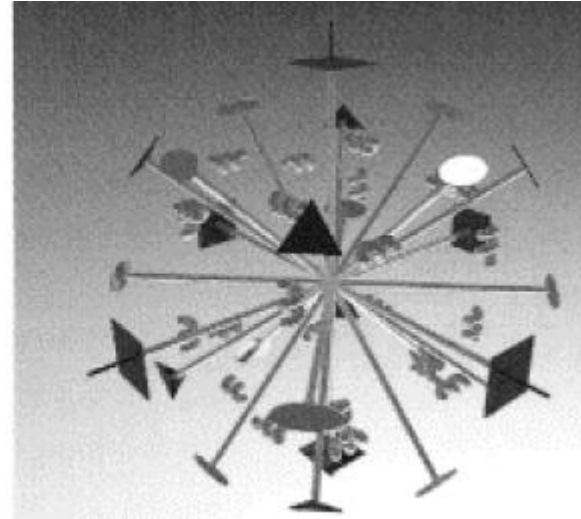
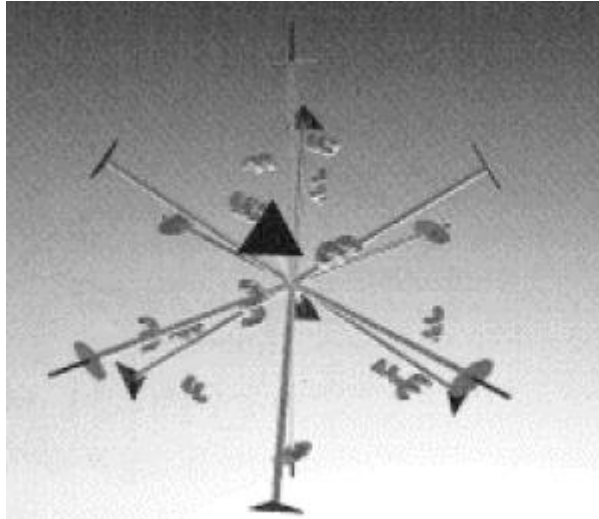
- Exemplo: grupos pontuais com apenas elementos de simetria de rotação.



Point Groups (Crystal classes)



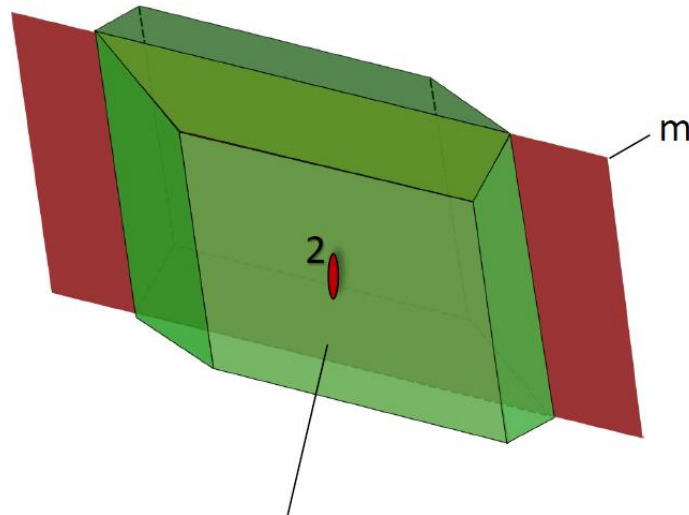
Point Groups (Crystal classes)



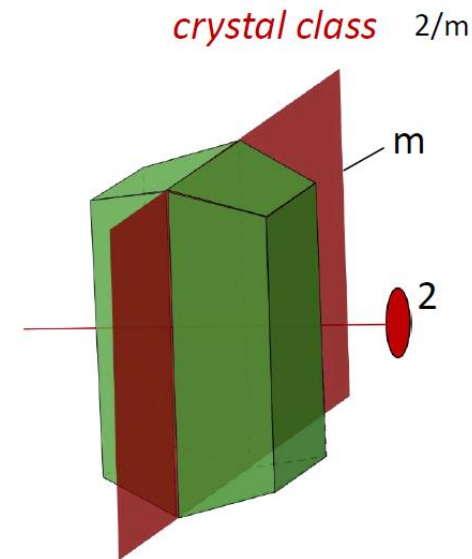
Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: rotação e espelho

um espelho
um 2-fold perpendicular ao espelho

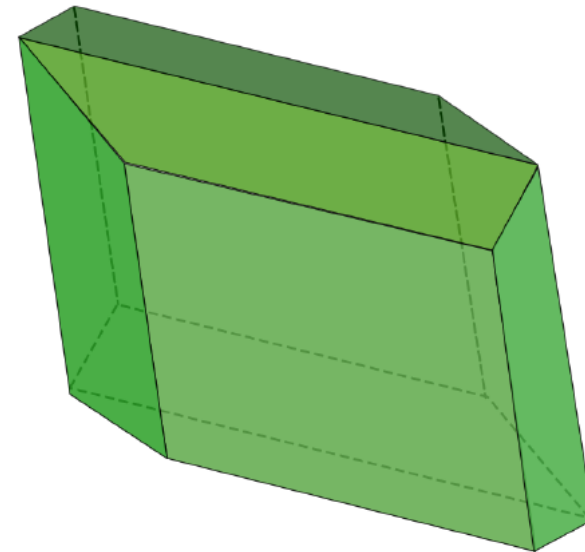
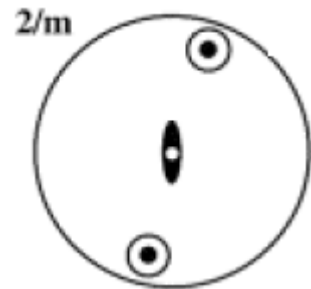
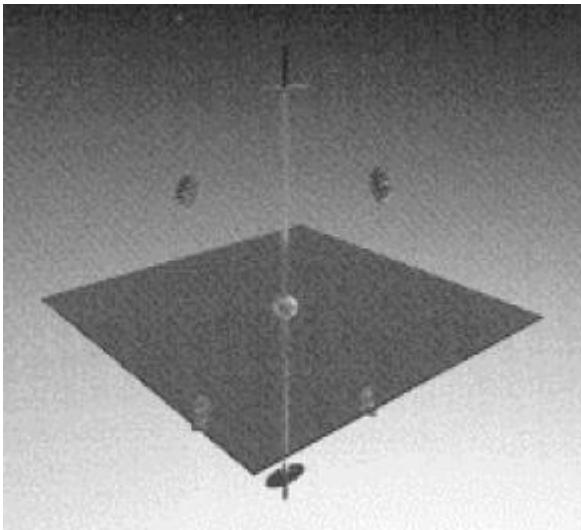


Point group:
 $2/m$ (2 over m)



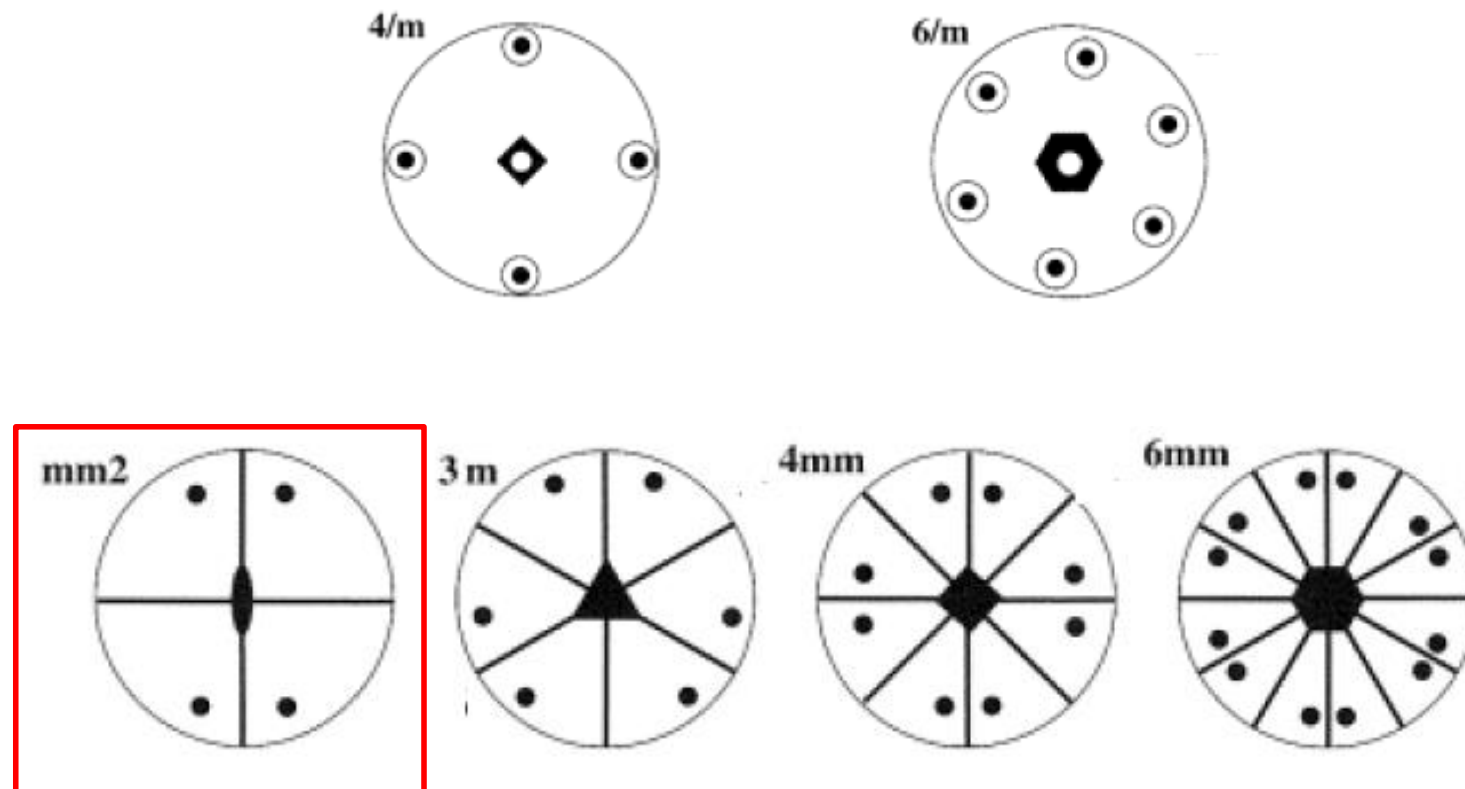
Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: rotação e espelho



Point Groups (Crystal classes)

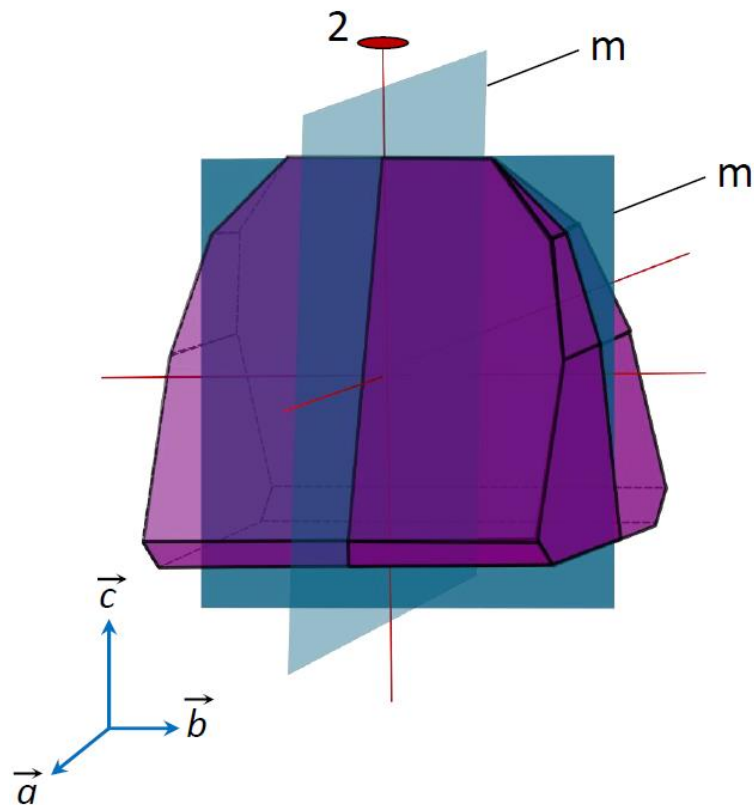
- Exemplo: rotação e espelho



Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: grupo pontual $mm2$

3rd Example



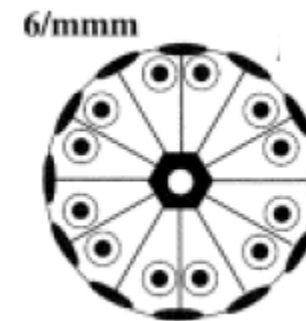
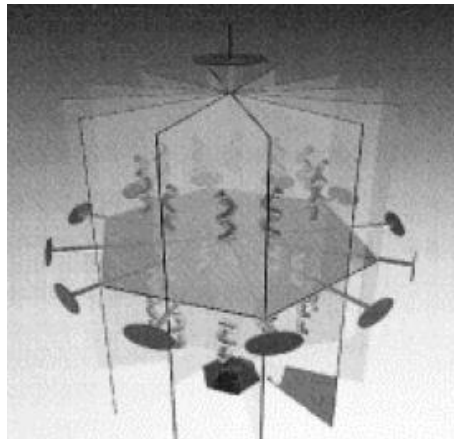
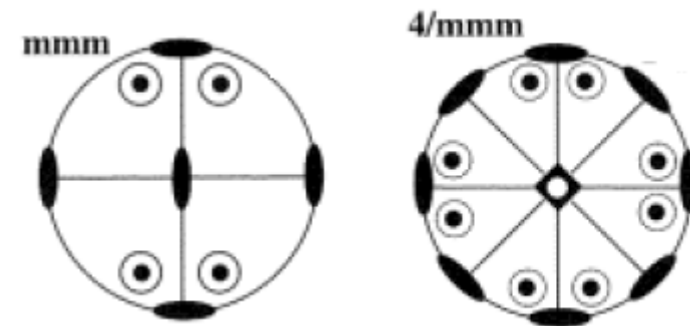
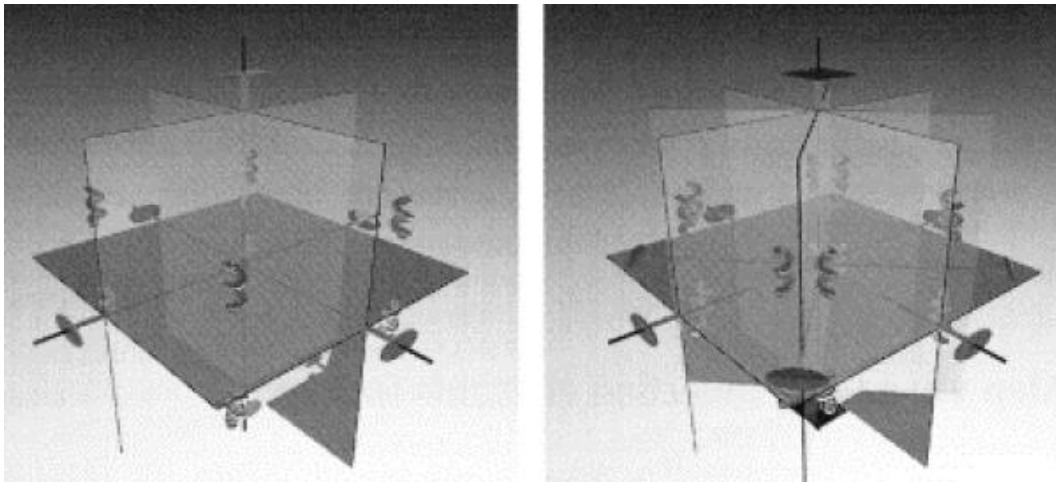
symmetry elements 2 m m

crystal class m m 2 ← by convention
a b c

Pertence ao sistema ortorrômbico

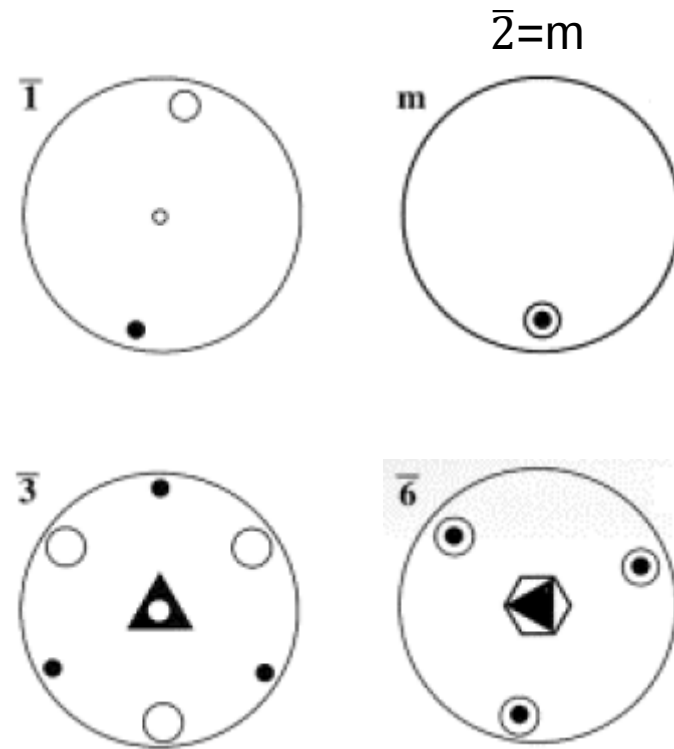
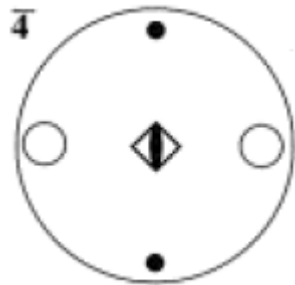
Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: rotação e espelho



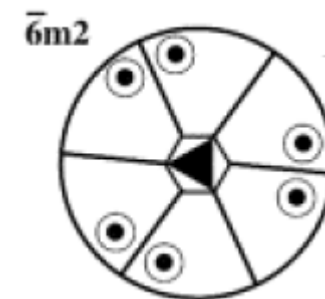
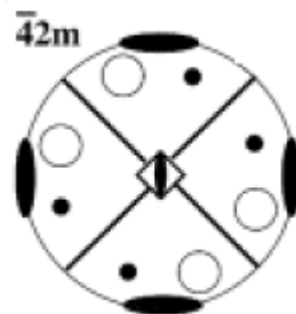
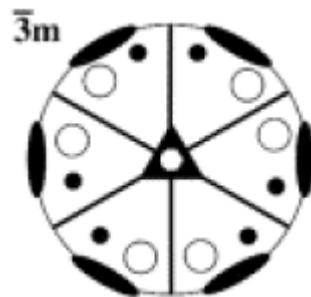
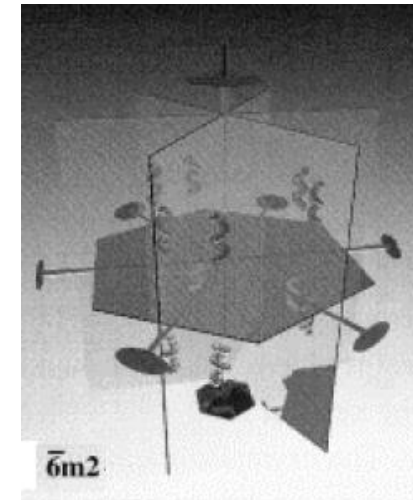
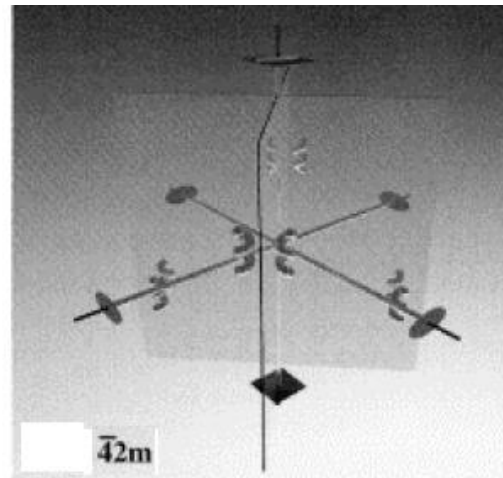
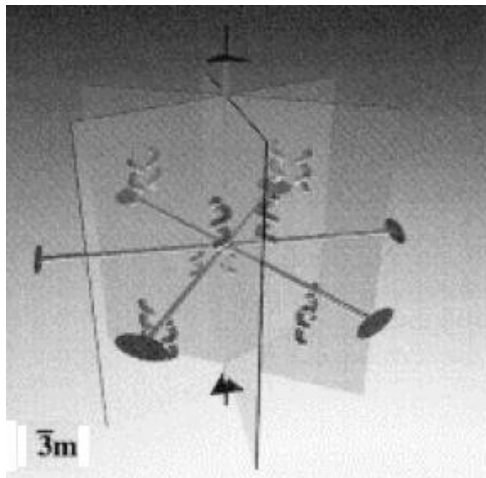
Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Adicionando inversion centers



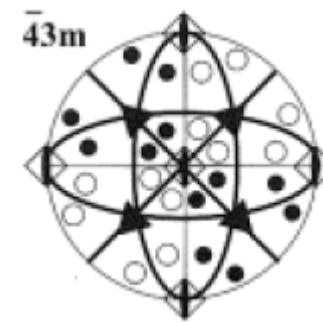
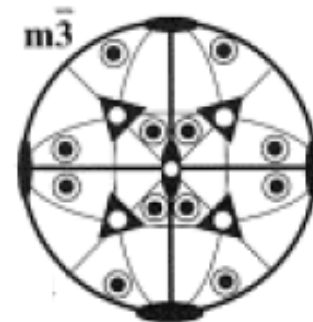
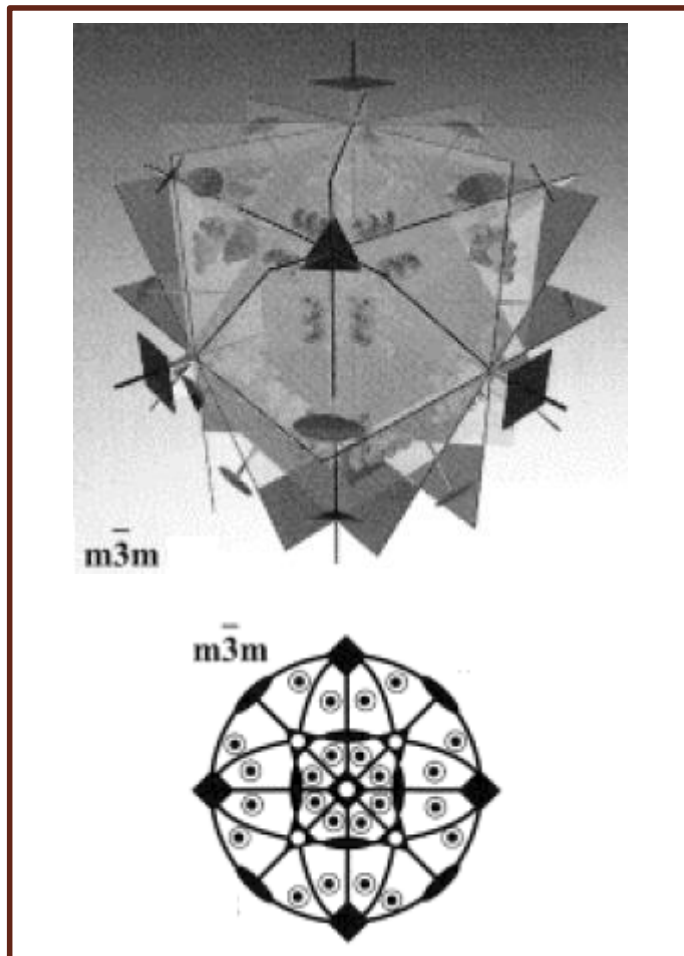
Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Adicionando inversion centers



Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Adicionando inversion centers



Point Groups (Crystal classes)

- Grupos pontuais vs. Sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Grupos pontuais centro-simétricos (Laue Class)	Grupos pontuais de menor simetria
Triclínico	$\bar{1}$	1
Monoclínico	$2/m$	$2; m$
Ortorrômbico	mmm	$222; mm2$
Tetragonal	$4/m; 4/mmm$	$4; \bar{4}; 422; 4mm; \bar{4}2m$
Trigonal	$\bar{3}$	$3; 32; 3m$
Hexagonal	$6/m; 6/mmm$	$6; \bar{6}; 622; 6mm; \bar{6}m2$
Cúbico	$m\bar{3}; m\bar{3}m$	$23; 432; \bar{4}3m$

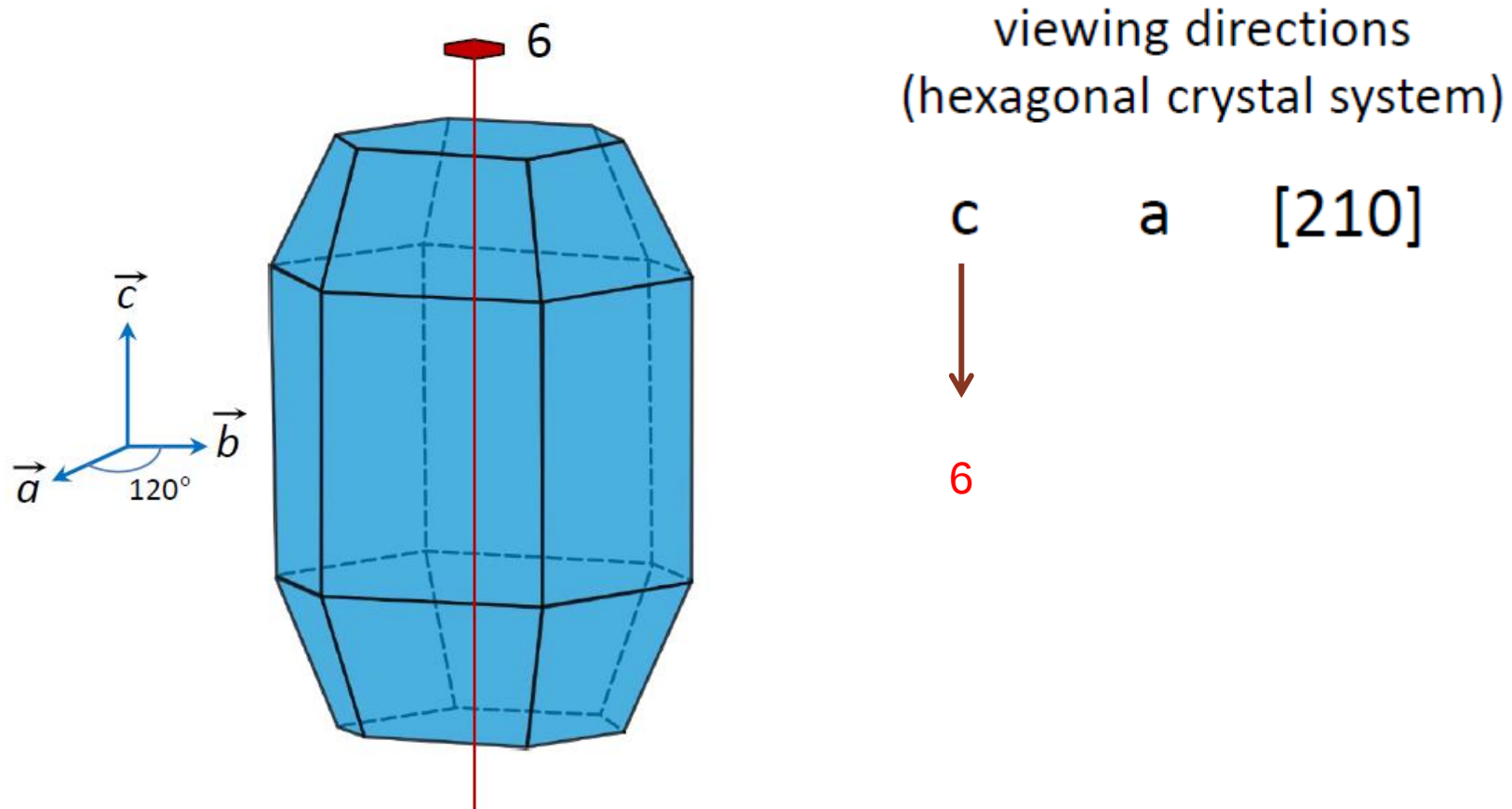
Point Groups (Crystal classes)

- “Crystallographic viewing directions”

	<i>crystal system</i>	<i>viewing directions</i>		
	triclinic	—		
	monoclinic	b (c)		
	orthorhombic	a	b	c
$a = b$	tetragonal	c	a	$[110]$
$a = b$	trigonal	c	a	$[210]$
$a = b$	hexagonal	c	a	$[210]$
	cubic	a	$[111]$	$[110]$

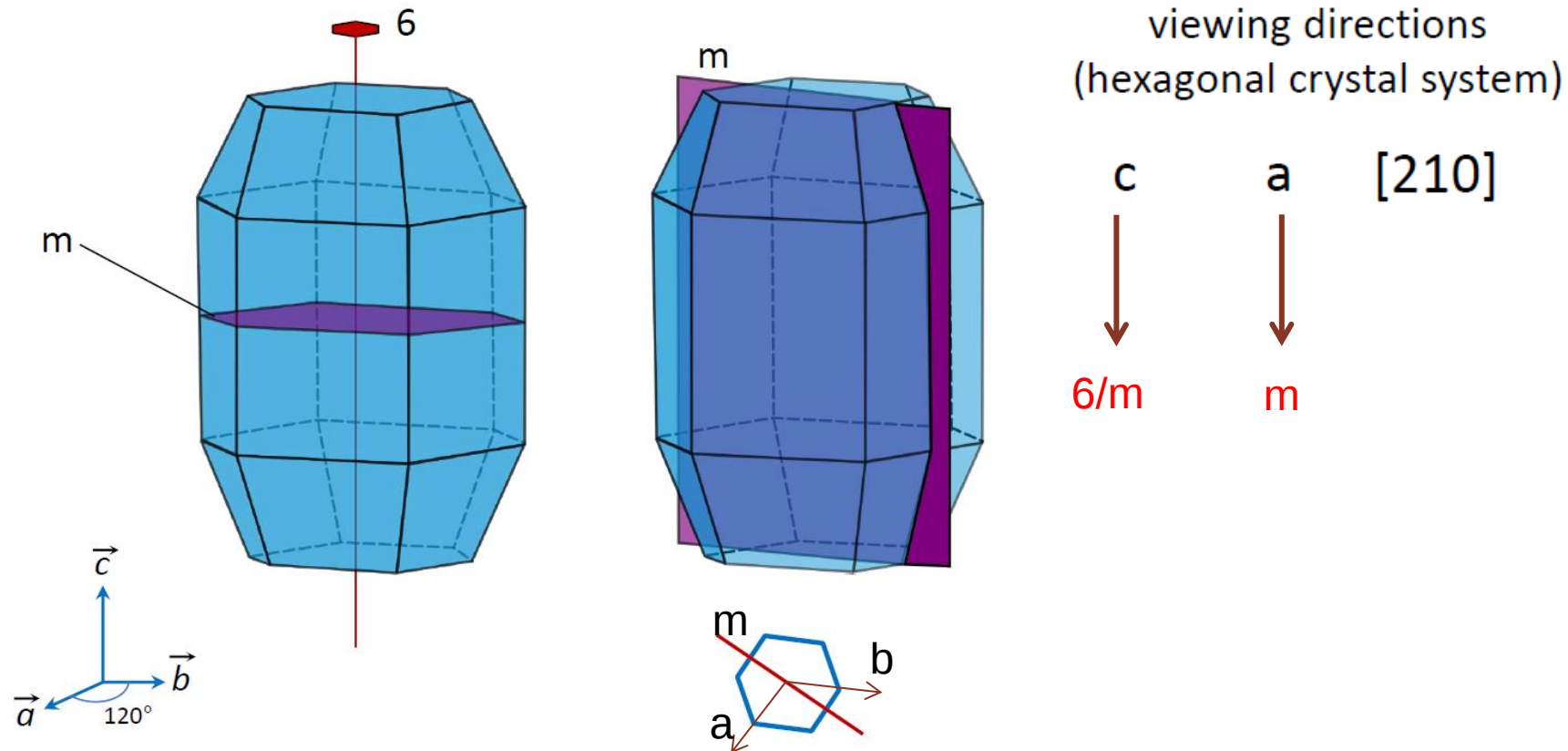
Point Groups (Crystal classes)

- “Crystallographic viewing directions $\rightarrow 6/mmm$



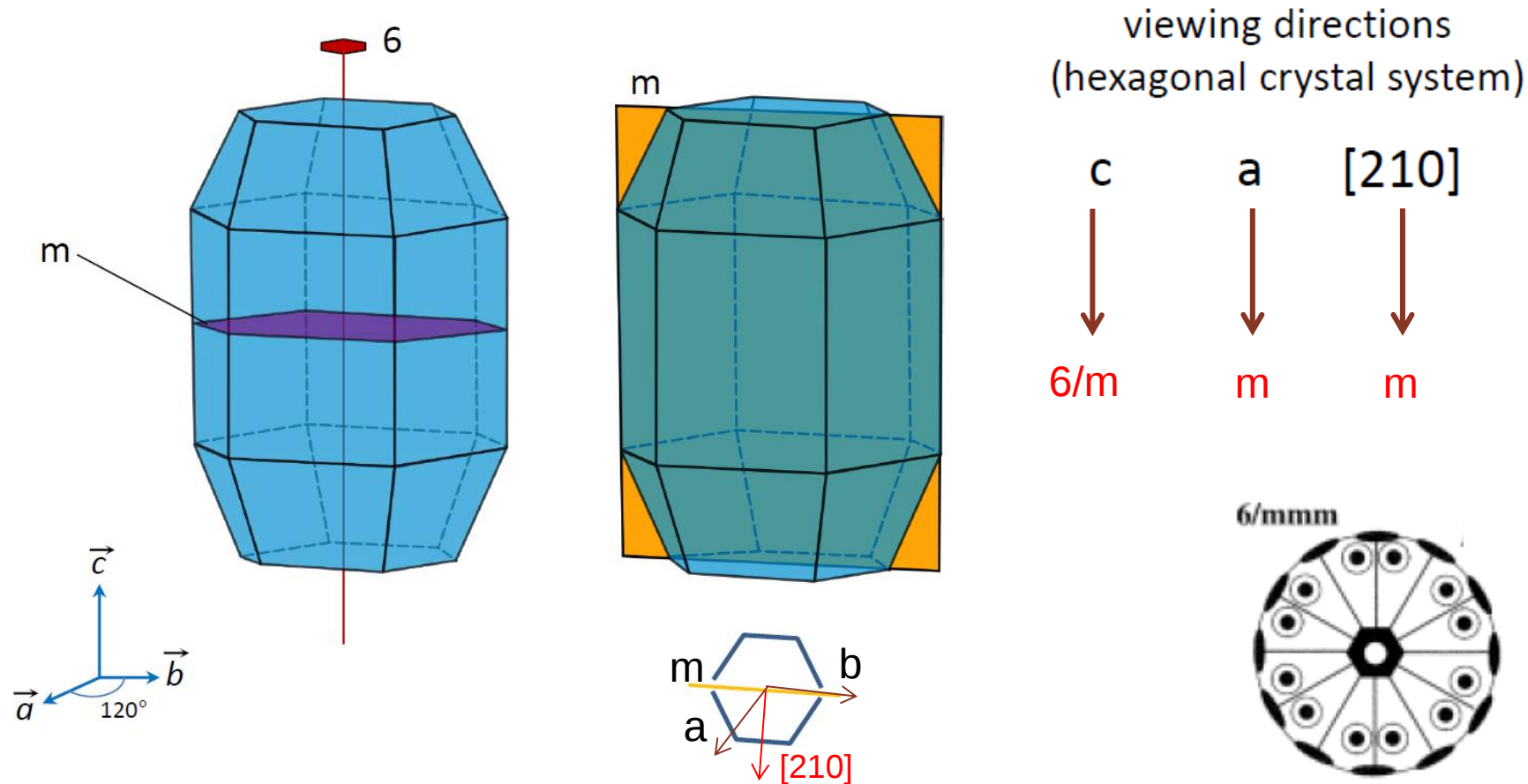
Point Groups (Crystal classes)

- “Crystallographic viewing directions $\rightarrow 6/mmm$



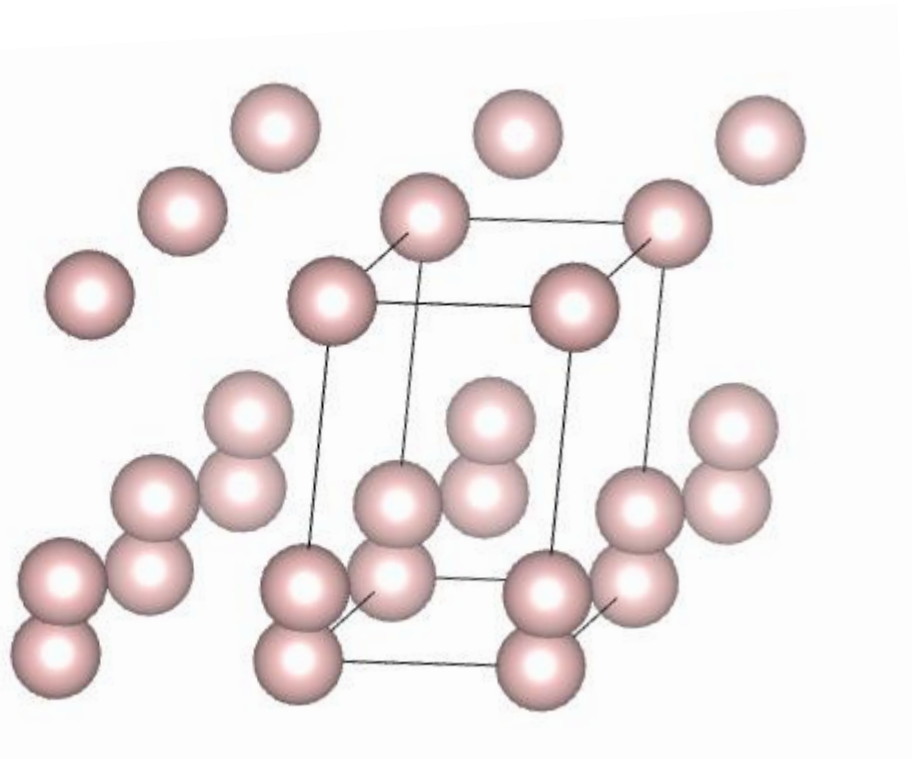
Point Groups (Crystal classes)

- “Crystallographic viewing directions $\rightarrow 6/mmm$



Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Qual o grupo pontual dessa estrutura cristalina (hexagonal)?



viewing directions
(hexagonal crystal system)

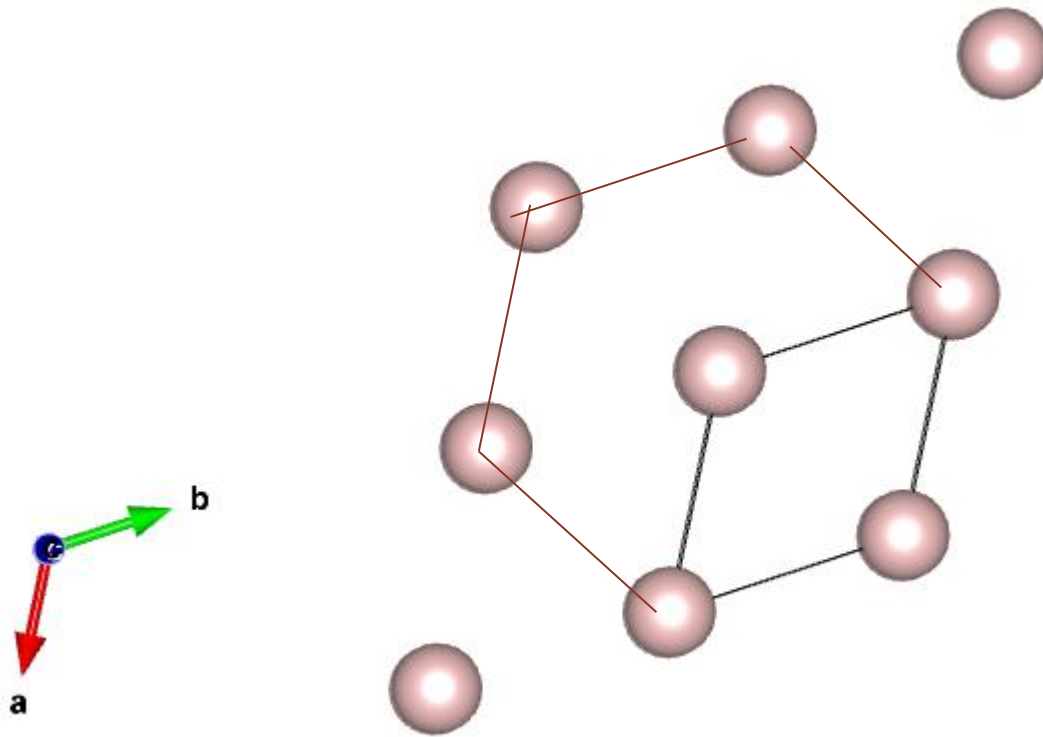
c a [210]



6

Point Groups (Crystal classes)

- Exemplo: Qual o grupo pontual dessa estrutura cristalina (hexagonal)?

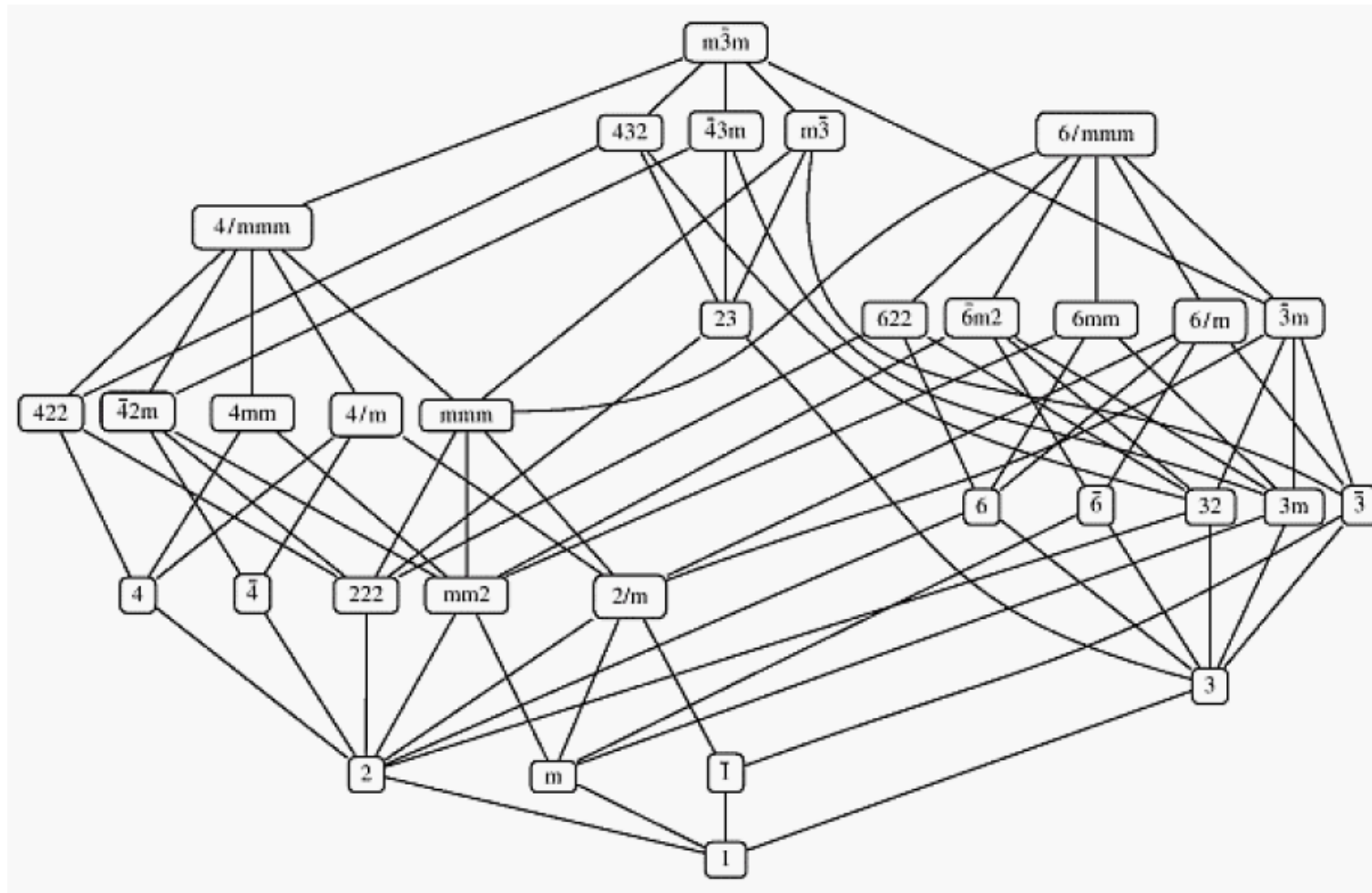


viewing directions
(hexagonal crystal system)

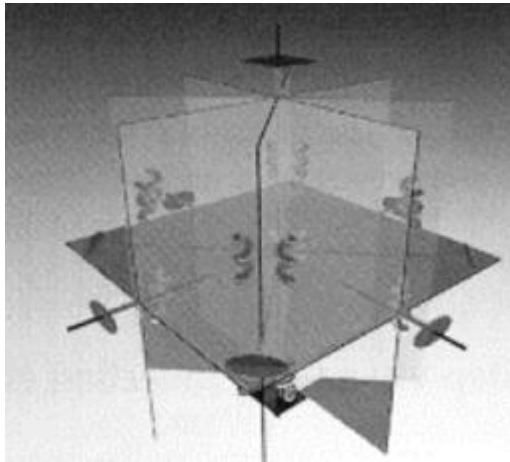
c	a	[210]
↓	↓	↓
6	m	m

Point Groups (Crystal classes)

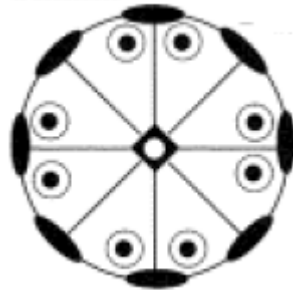
- Simetria descendente entre grupos pontuais.



Point Groups (Crystal classes)

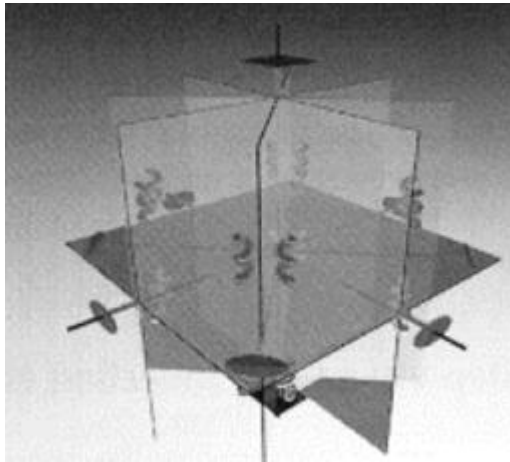


4/mmm

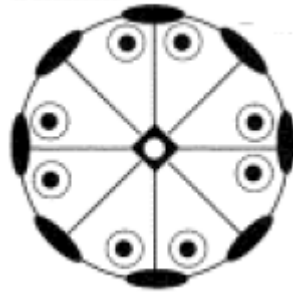


- Observe o “**motif**” ou **base** que foi inserido na representação gráfica ao lado. É uma hélice. **Veja que ele não intercepta nenhum elemento de simetria.**
- Dizemos que esse “**motif**” foi colocado em uma “**general position**” do cristal. A construção da projeção estereográfica ao lado foi feita colocando-se um motif em uma general position da mesma forma.

Point Groups (Crystal classes)

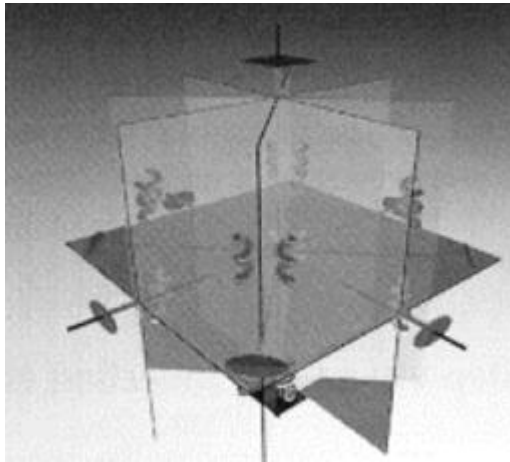


4/mmm



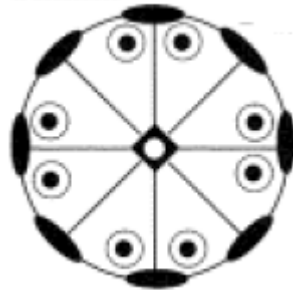
- Na sequência, **todas as operações de simetria foram realizadas nesse motif** que estava em uma general position.
- **Isso gerou 16 “motifs” equivalentes.** Esse número é igual a **ordem do grupo pontual**.

Point Groups (Crystal classes)



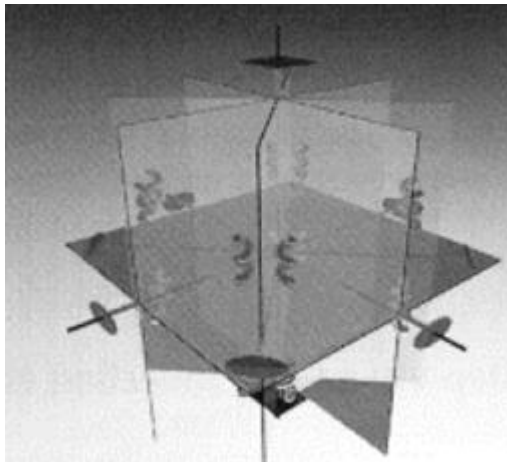
- Um ponto (x,y,z) em um cristal que pertença a uma **general position** vai ter suas posições equivalentes se as matrizes de transformação das operações de simetria forem operadas sobre (x,y,z) .

4/mmm

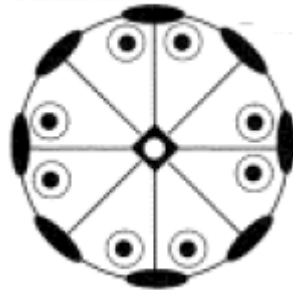


Nesse caso, não existem elementos de simetria passando pelo ponto (x,y,z) sua “**site symmetry**” é 1 (identidade).

Point Groups (Crystal classes)



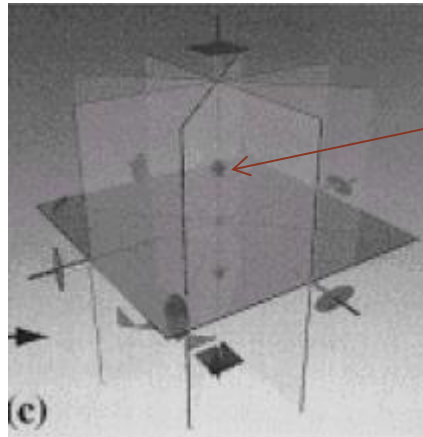
4/mmm



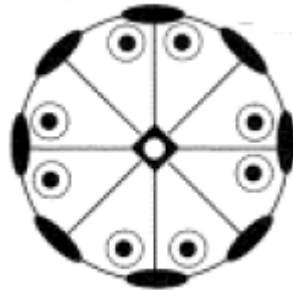
- Para o grupo 4/mmm as 16 general positions são:

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

Point Groups (Crystal classes)

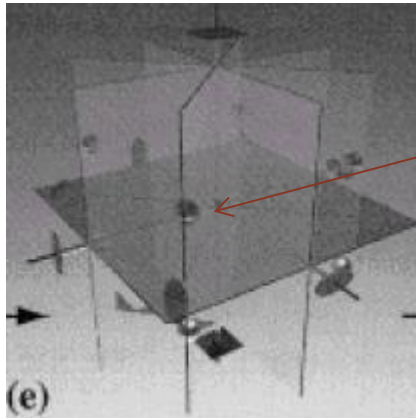


4/mmm

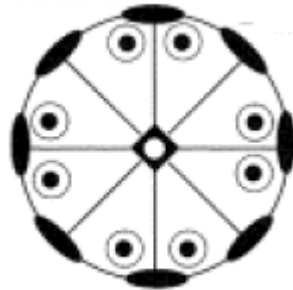


- E se colocarmos um motif na coordenada **$(0,0,z)$** ?
- Veja que essa posição passa por elementos de simetria.
- Esse tipo de posição é chamada de **“special position”**
- Apenas **2 posições equivalentes** existem para essa special position: $(0,0,z)$ e $(0,0,-z)$
- Site symmetry = **4mm**

Point Groups (Crystal classes)



4/mmm



- E se colocarmos um motif na coordenada (x,x,z) passando por um dos espelhos verticais?
- Isso vai gerar 8 posições equivalentes.
- O único elemento de simetria que passa pelo ponto é um espelho (m)
- Site symmetry = $\dots m$
- Viewing directions tetragonal = c a $[110]$ por isso $\dots m$ acima