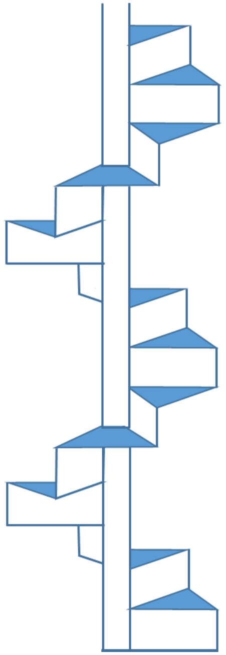
Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assali

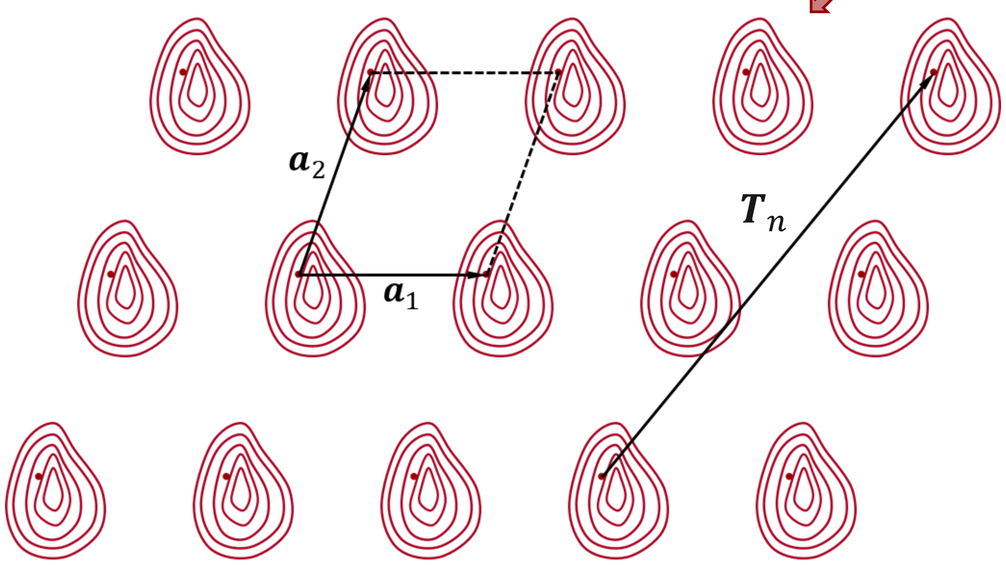
Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Aula 23 – 16/06

1º Semestre/2023

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Cristais $\Longrightarrow$ sistemas periódicos: $U(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}_n) = U(\boldsymbol{r})$



$\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ e $\boldsymbol{a}_3$ $\Longrightarrow$ vetores primitivos

$\boldsymbol{T}_n$ $\Longrightarrow$ vetores de translação da rede

$$\boldsymbol{T}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$$

$n_1, n_2, n_3 =$ n$^{\underline{os}}$ inteiros

Grupo espacial $\Longrightarrow$ rotações (grupo pontual) + translações: $\hat{R}$

$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R}$ $\Longrightarrow$ comutam com o hamiltoniano

$\{\alpha|\boldsymbol{t}\} \Rightarrow$ elemento do grupo espacial, tal que

$$\{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{x} = \alpha\boldsymbol{x} - \boldsymbol{t}$$

$\alpha \Longrightarrow$ rotações, inversões ou reflexões; $\boldsymbol{t} \Longrightarrow$ translações

Propriedades:

1. $\{\beta|\boldsymbol{t}'\}\{\alpha|\boldsymbol{t}\} = \{\beta\alpha|\beta\boldsymbol{t}+\boldsymbol{t}'\} \neq \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\{\beta|\boldsymbol{t}'\}$
2. $\{\alpha|\boldsymbol{t}\} = \{e|\boldsymbol{t}\}\{\alpha|\boldsymbol{0}\}$

   rotação de 0°   translação nula
3. operação identidade $\Rightarrow \{e|\boldsymbol{0}\}$
4. $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\boldsymbol{t}\}$

Lucy V. C. Assali

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Subgrupos do grupo espacial:

a) *Grupo de Translação* – é um grupo que consiste apenas de operações de *translação*, $\{e|\boldsymbol{t}\}$, que levam o cristal à configurações geometricamente equivalentes, ou seja, geometricamente indistinguíveis da anterior;
b) *Grupo de Ponto* – é um grupo de operações de ponto, $\{\alpha|\boldsymbol{0}\}$, que compreende rotações próprias e/ou impróprias, reflexões e inversão, que leva o cristal à configurações geometricamente equivalentes.

Em muitos casos, um grupo espacial é composto de produto direto dos dois subgrupos, isto é ,

$$(\text{grupo espacial}) = (\text{grupo de ponto}) \otimes (\text{grupo de translação})$$

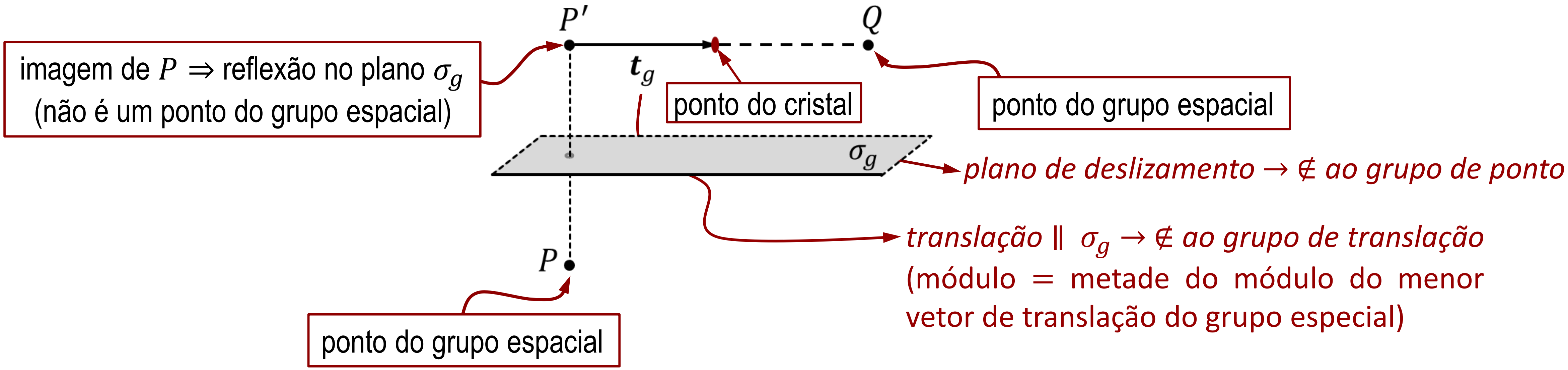
Um grupo espacial desse tipo é chamado *simórfico*. Existem ao todo 230 grupos espaciais, dos quais, 73 são simórficos. Os outros 157 grupos espaciais são não simórficos ou assimórficos, onde nem todas as operações do grupo espacial são obtidas apenas de produto direto das operações de grupo de ponto com as do grupo de translação. Podem existir operações $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ que pertençam ao grupo espacial, mas, separadamente, não pertencem nem ao grupo de ponto $\{\alpha|\boldsymbol{0}\}$ nem ao grupo de translação $\{e|\boldsymbol{t}\}$. As operações que tornam o grupo não simórfico são:

1. *Reflexão com deslizamento (glide reflection) ou espelho deslizante*;
2. *Rotação parafuso (screw rotation)* ou rotação helicoidal.

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Reflexão com deslizamento (glide reflection: translation + refletion) ou reflexão deslizante

1. *Reflexão com deslizamento (glide reflection: translation + refletion) ou reflexão deslizante* – operação que consiste de uma reflexão num plano σ_g, seguida de uma translação $\boldsymbol{t}_g$, paralela ao plano $\sigma_g \Longrightarrow \{\sigma_g|\boldsymbol{t}_g\}$. Separadamente, nem a reflexão σ_g e nem a translação $\boldsymbol{t}_g$ são operações do grupo espacial:



$\Longrightarrow \{\sigma_g|\boldsymbol{t}_g\}\{\sigma_g|\boldsymbol{t}_g\} = \{\sigma_g\sigma_g|\boldsymbol{t}_g + \sigma_g\boldsymbol{t}_g\} = \{e|2\boldsymbol{t}_g\}$ $\Longrightarrow$ duas aplicações sucessivas de reflexão com deslizamento resulta numa translação pura de $2\boldsymbol{t}_g \Longrightarrow$ $\boldsymbol{t}_g$ deve ter metade do módulo da menor translação $\boldsymbol{t}$, paralela a $\boldsymbol{t}_g$, do grupo de translações.

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

1. *Reflexão com deslizamento (glide reflection: translation + refletion) ou plano deslizante*

vetor de translação	Tipo de plano de deslizamento	símbolo
$\boldsymbol{a}/2$ $\boldsymbol{b}/2$ $\boldsymbol{c}/2$	axial	a b c
$\boldsymbol{a}/2+\boldsymbol{b}/2$ $\boldsymbol{a}/2+\boldsymbol{c}/2$ $\boldsymbol{b}/2+\boldsymbol{c}/2$	diagonal	n
$\boldsymbol{a}/4+\boldsymbol{b}/4+\boldsymbol{c}/4$	diamante	d
zero	espelho	m

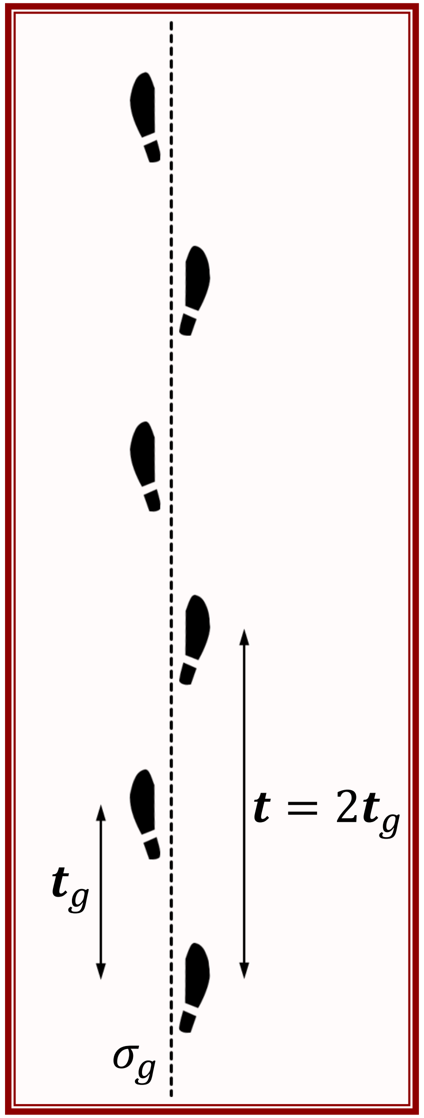


ilustração da simetria de reflexão com deslizamento

Lucy V. C. Assali

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Reflexão com deslizamento (glide reflection : translation + refletion) ou plano deslizante

- Combinação de meia unidade de translação ($t_g = t/2$) em uma determinada direção com reflexão no plano paralelo à translação. São designados segundo as direções em que operam.

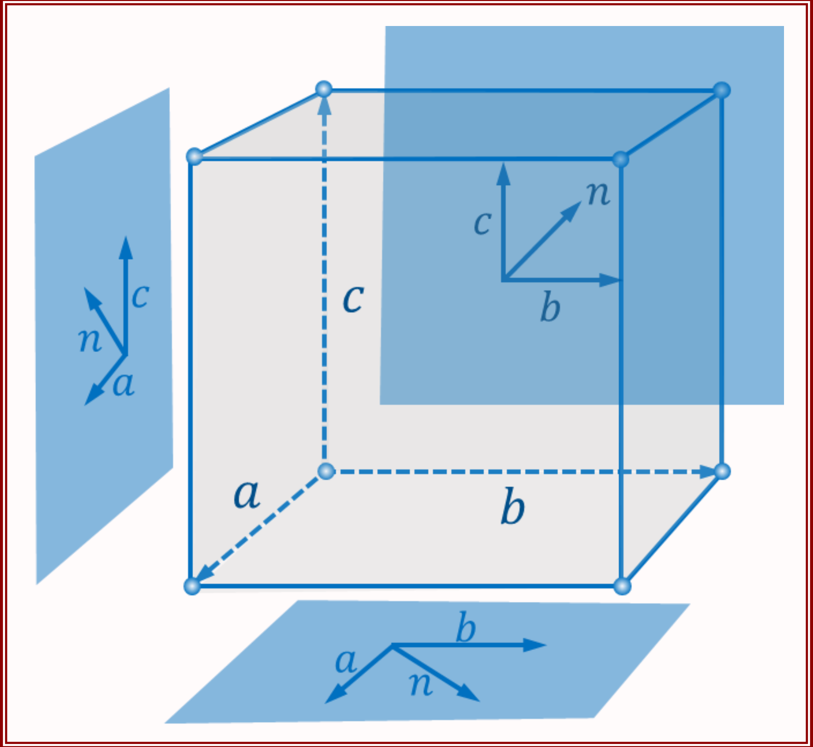
Numa célula do sistema ortorrômbico:

\> ‖ aos planos (100): planos deslizantes b, c, n

\> ‖ aos planos (010): planos deslizantes a, c, n

\> ‖ aos planos (001): planos deslizantes a, b, n

- Planos deslizantes $a, b, c \Longrightarrow$ direções de translação paralelas aos eixos cristalográficos $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ e $\boldsymbol{c}$.
- Planos deslizantes $n \Longrightarrow$ direção de translação como combinação de $t/2$ em uma direção paralela à um eixo cristalográfico com $t/2$ em direção paralela à outro eixo cristalográfico. Numa célula ortorrômbica: nos planos (100): $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{b}/2 + \boldsymbol{c}/2$; nos planos (010): $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a}/2 + \boldsymbol{c}/2$; nos planos (001): : $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a}/2 + \boldsymbol{b}/2$.
- Planos deslizantes d (de diamante) $\Longrightarrow \exists$ somente nos sistemas cúbico e tetragonal: $\boldsymbol{d} = 1/4(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c})$.

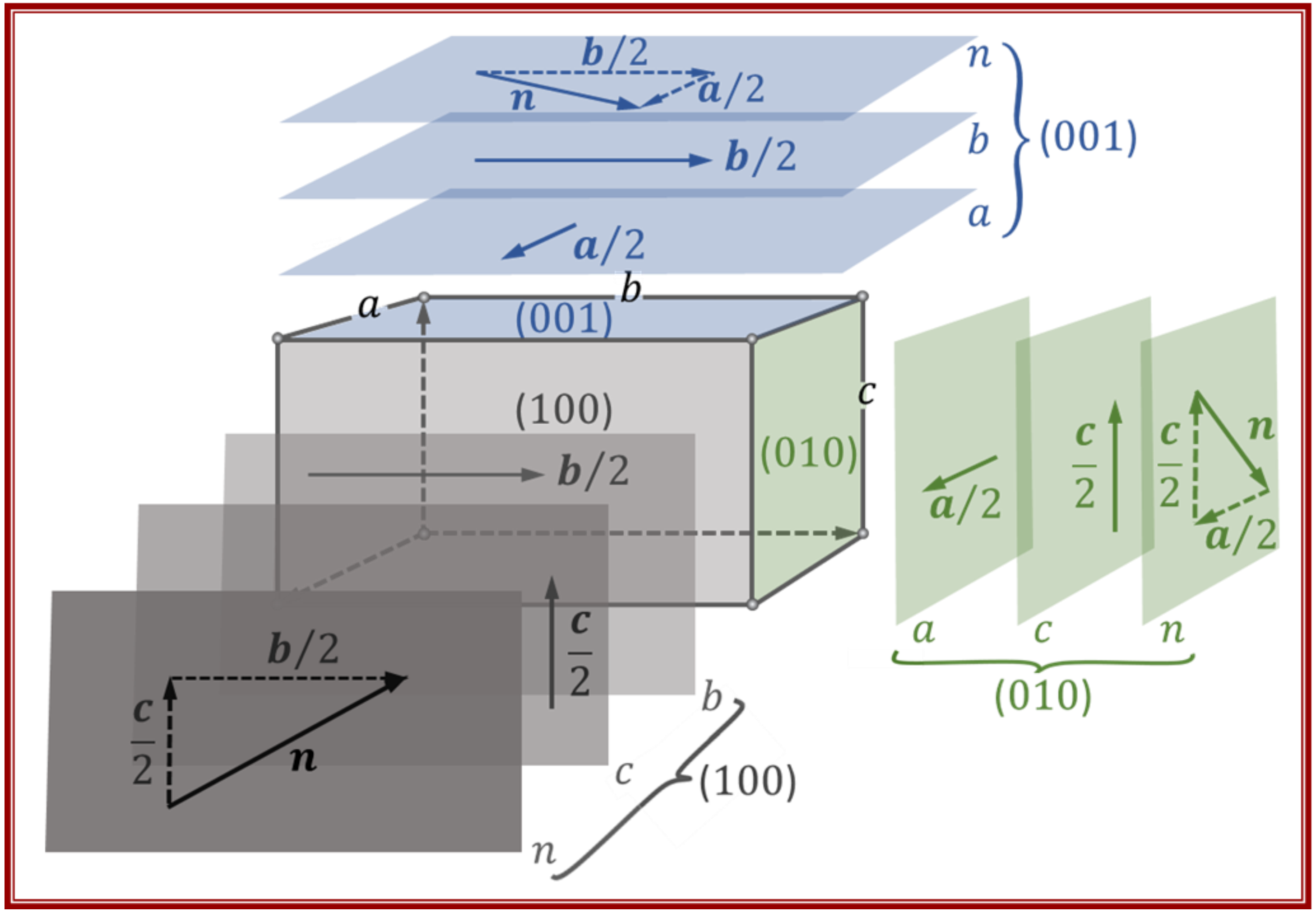


Lucy V. C. Assali

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Reflexão com deslizamento (glide reflection : translation + refletion) ou plano deslizante

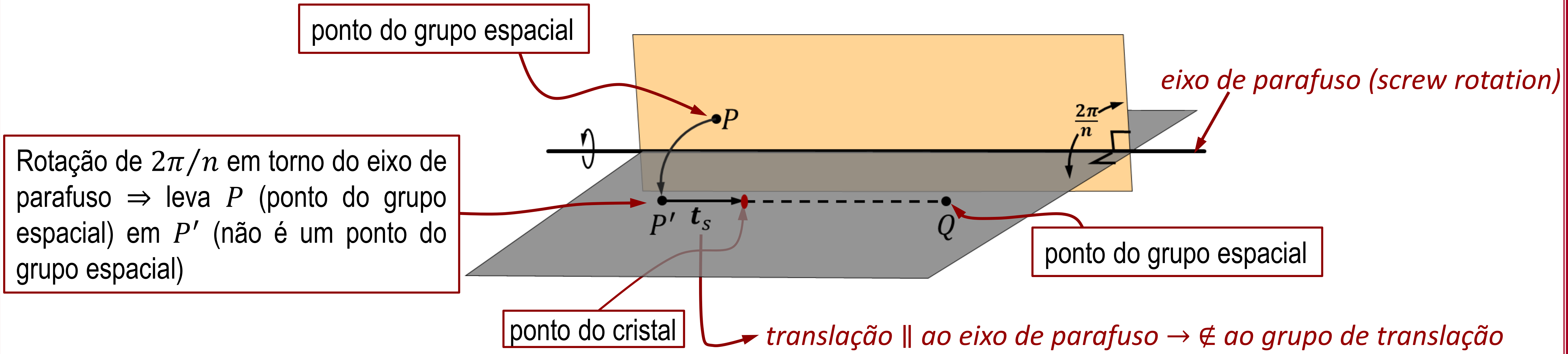
Bloco-diagrama de planos deslizantes axiais
a, b, c, n *em uma célula ortorrômbica*



Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Rotação parafuso (screw rotation: translation + rotation) ou rotação helicoidal

2. *Rotação parafuso (screw rotation: translation + rotation) ou rotação helicoidais* – operação que consiste de uma rotação de $2\pi/n$, com n inteiro positivo, ao redor de um eixo, no sentido anti-horário, seguida de uma translação $\boldsymbol{t}_s$, paralela ao eixo $\Longrightarrow \{2\pi/n\,|\boldsymbol{t}_s\}$. Separadamente, nem a rotação de $2\pi/n$ e nem a translação $\boldsymbol{t}_s$ são operações do grupo espacial:

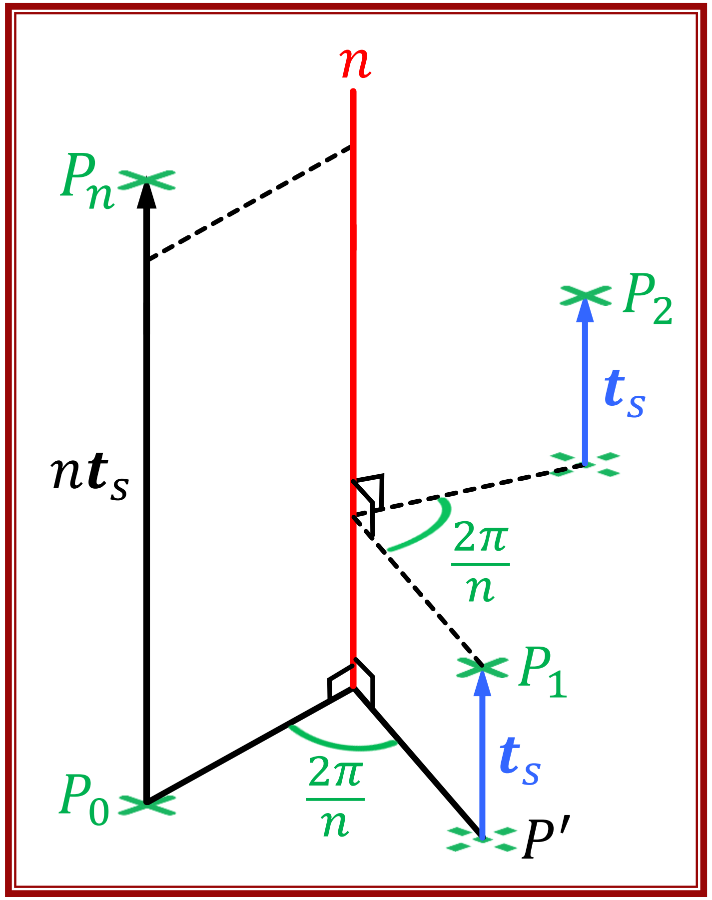


$\Longrightarrow [\{2\pi/n\,|\boldsymbol{t}_s\}]^n = \{2\pi|n\boldsymbol{t}_s\} = \{e|n\boldsymbol{t}_s\}$ $\Longrightarrow$ n sucessivas rotações parafuso resulta numa translação pura de $n\boldsymbol{t}_s$ $\Rightarrow$ $\boldsymbol{t}_s$ deve ter módulo p/n do módulo da menor translação, paralela a $\boldsymbol{t}_s$, do grupo de translações, onde $p = 1{,}2, \ldots, n-1$.

Lucy V.C. Assali

Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Rotação parafuso (screw rotation: translation + rotation) ou eixo helicoidal



Rotação de ordem n seguida por uma translação fracionária, paralela ao eixo de rotação, com passo sendo o módulo do vetor

$$\boldsymbol{t}_s = \frac{p}{n}\boldsymbol{t},$$

com $n = 2,3,4,6$ *e* $p = 1,2,\ldots,n-1$ *e* $\boldsymbol{t}$ *o menor vetor de translação da rede*

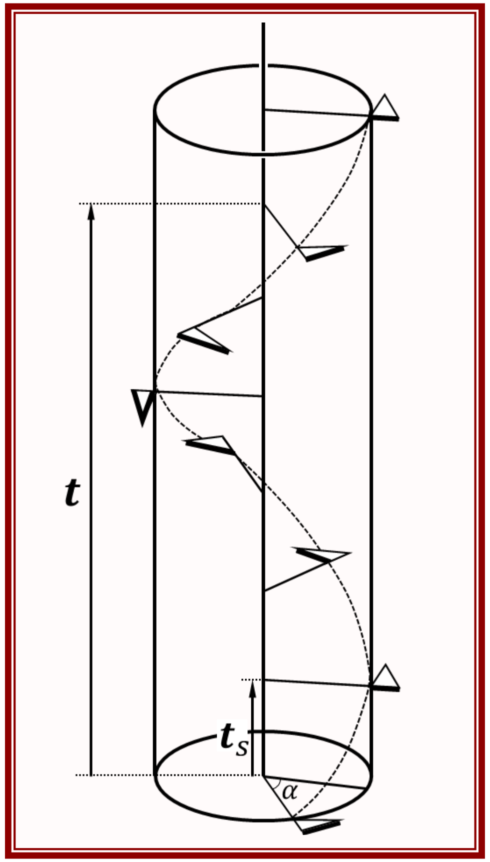
Lucy V.C. Assali

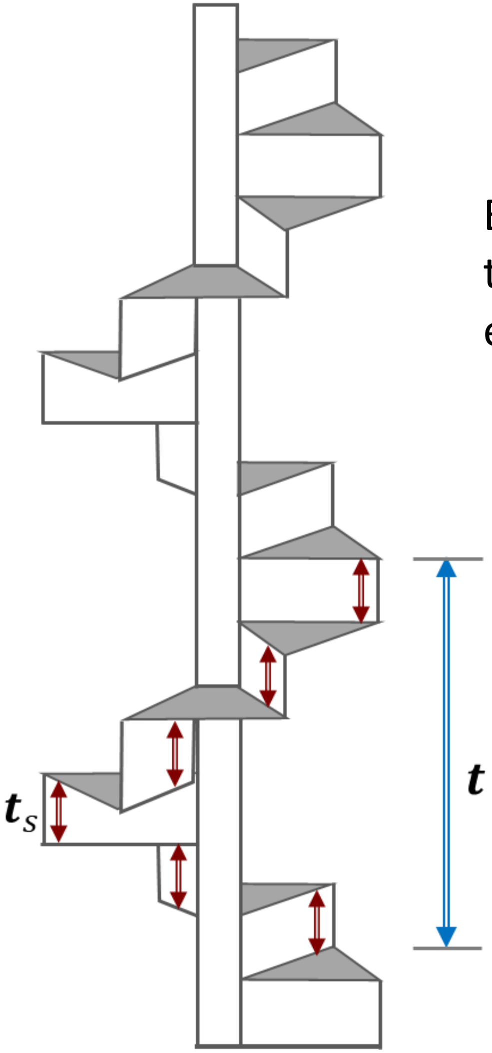
Propriedades de Simetria em Sistemas Cristalinos

Rotação parafuso (screw rotation: translation + rotation) ou eixo helicoidal

Ilustração da simetria do eixo de rotação parafuso C_6: 6_1

$$\boldsymbol{t}_s = \frac{1}{6}\,\boldsymbol{t}$$





Escada em espiral ilustrando a simetria do eixo helicoidal C_6: 6_1

Lucy V.C. Assali