

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DAMAT - DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MATEMÁTICA
CURSO DE LICENCIATURA EM MATEMÁTICA

RICHARD LONGHI

**ESTUDO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS VIA
GEOMETRIA ANALÍTICA E ÁLGEBRA LINEAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2019

RICHARD LONGHI

**ESTUDO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS VIA
GEOMETRIA ANALÍTICA E ÁLGEBRA LINEAR**

Proposta de Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Matemática da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado.

Orientadora: Profa. Dra. Nara Bobko
DAMAT - Departamento Acadêmico de
Matemática -UTFPR

CURITIBA
2019



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Câmpus Curitiba
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Matemática
Coordenação do Curso de Licenciatura em Matemática



TERMO DE APROVAÇÃO

“ESTUDO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS VIA GEOMETRIA ANALÍTICA E ÁLGEBRA LINEAR”

por

“Richard Longhi”

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado às _____ do dia ____ de dezembro de 2019 na sala _____ como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciado em Matemática na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Curitiba. O aluno foi arguido pela Banca de Avaliação abaixo assinados. Após deliberação, de acordo com o parágrafo 1º do art. 37 do Regulamento Específico do trabalho de Conclusão de Curso para o Curso de Licenciatura em Matemática da UTFPR do Câmpus Curitiba, a Banca de Avaliação considerou o trabalho _____ (aprovado ou reprovado).

_____ Profa. Dra. Nara Bobko (Presidente - UTFPR-CT)	_____ Prof. Adriano Verdério (Avaliador 1 - UTFPR-CT)
_____ Prof. Dr. Roberto Ribeiro Santos Junior (Avaliador 2 - UFPR)	_____ Profa. Dra. Diane Rizzotto Rossetto (Professora Responsável pelo TCC – UTFPR-CT)
_____ Profa. Dra. Neusa Nogas Tocha (Coordenador do curso de Licenciatura em Matemática – UTFPR/Curitiba)	

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

RESUMO

LONGHI, Richard. Estudo de estruturas cristalinas via geometria analítica e álgebra linear. 2019. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Licenciatura em Matemática, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Este trabalho aborda as estruturas cristalinas, tendo como foco as redes cristalinas. Este tipo de estrutura é de extrema importância para o desenvolvimento tecnológico, e está presente em diversos materiais. Apesar de seu estudo estar voltado as áreas de Física e Química, exige um ferramental matemático muito amplo para sua compreensão. Desse modo, com base nos estudos de Álgebra Linear e Geometria Analítica, este trabalho tem como finalidade fazer uma transição matemática dos principais conceitos encontrados no estudo de cristais. Em paralelo ao estudo e as transições matemáticas, foram desenvolvidas construções dinâmicas para que o leitor possa estudar e compreender melhor esses conceitos. Tais construções foram elaboradas através do software GeoGebra e serão compartilhadas através de um link.

Palavras-chave: Estruturas Cristalinas; Operações de Simetria; Geometria Analíticas; Álgebra Linear; GeoGebra.

ABSTRACT

LONGHI, Richard. Study of crystalline structures via analytical geometry and linear algebra. 2019. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Licenciatura em Matemática, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

This work approaches the crystalline structures, focusing on the crystalline lattice. This type of structure is extremely important for technological development, and is present in many materials. Although his study focuses on the areas of physics and chemistry, it requires a very wide mathematical tooling for its comprehension. Thus, based on the studies of Linear Algebra and Analytical Geometry, this work aims to make a mathematical transition of the main concepts found in the study of crystals. In parallel to the study and mathematical transitions, dynamic constructions have been developed so that the reader can study and better understand these concepts. Such constructions were elaborated through GeoGebra software and will be shared through a link.

Keywords: Crystalline Structures; Symmetry Operations; Analytical Geometry; Linear Algebra; GeoGebra.

LISTA DE FIGURAS

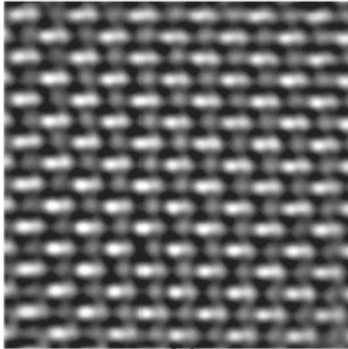
Figura 1 – Exemplo da organização dos átomos nos sólidos cristalinos e amorfos.	8
Figura 2 – Exemplo de Rede Cristalina.	11
Figura 3 – Exemplo de vetores primitivos.	11
Figura 4 – Exemplo e contraexemplo da definição de rede cristalina (através da definição).	12
Figura 5 – Exemplo e contraexemplo de rede cristalina (através dos pontos).	12
Figura 6 – Redes retangulares e oblíquas.	13
Figura 7 – Rede quadrada.	13
Figura 8 – Rede hexagonal.	14
Figura 9 – Rede retangular centrada.	14
Figura 10 – Exemplo de translação que não é operação de simetria.	19
Figura 11 – Rotação de um vetor \vec{v} em \mathbb{R}^2	19
Figura 12 – Exemplo de rotação em 2D.	22
Figura 13 – Rotação de um vetor em torno do <i>eixo</i> $_x$	24
Figura 14 – Rotação de um vetor em torno do <i>eixo</i> $_x$ no plano O_{yz}	25
Figura 15 – Vetores primitivos ortogonais.	27
Figura 16 – Ponto Simétrico.	28
Figura 17 – Exemplo de operação de reflexão sobre uma base não ortogonal.	29
Figura 18 – Reflexão de um vetor da Rede em Relação ao Plano $O_{\vec{a}_1\vec{a}_2}$	29
Figura 19 – Exemplo da Operação de Inversão em duas bases diferentes.	33
Figura 20 – Exemplo modelo atômico.	34
Figura 21 – Exemplos de Células Unitárias.	35
Figura 22 – Exemplo dos elementos que constituem um cristal.	36
Figura 23 – Exemplo de NC de uma CCC.	37
Figura 24 – Exemplo FEA.	38
Figura 25 – Exemplo Célula Unitária não Convexa.	48
Figura 26 – Célula Unitária.	51

SUMÁRIO

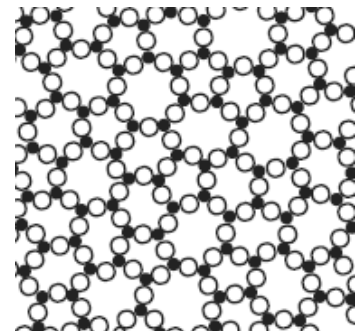
1 – INTRODUÇÃO	8
2 – ESTRUTURAS CRISTALINAS	10
2.1 Redes Cristalinas	10
3 – OPERAÇÕES DE SIMETRIA	17
3.1 Operação de Translação	17
3.1.1 Operação de Translação em Redes Cristalinas	17
3.2 Operação de Rotação	19
3.2.1 Operação de Rotação em Redes Cristalinas	20
3.2.2 Operação de Rotação no Espaço	23
3.2.3 Operação de Rotação Tridimensional em Redes Cristalinas	26
3.3 Operação de Reflexão	26
3.3.1 Operação de Reflexão em Redes Cristalinas	27
3.4 Operação de Inversão	31
3.4.1 Operação de Inversão em Redes Cristalinas	31
4 – ESTRUTURA CRISTALINA E SUAS CARACTERÍSTICAS	34
4.1 Modelo atômico de esfera rígida	34
4.2 Base da Estrutura Cristalina e Estrutura Cristalina	34
4.3 Célula Unitária e Célula Unitária Primitiva	35
4.4 Características de uma Estrutura Cristalina	37
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
Referências	43
Apêndices	44
APÊNDICE A – ESBOÇO DAS DEFINIÇÕES	45
A.1 Definição de Rede Cristalina	45
A.2 Conceituando Célula Unitária e Célula Primitiva de Rede	47
A.3 Operações de Simetria	52

1 INTRODUÇÃO

Os materiais sólidos podem ser classificados em cristalinos ou amorfos. Os materiais sólidos cristalinos (também chamados simplesmente de cristais) estão presentes em diversas partes da natureza tais como flocos de neve, minerais e grãos de sal e caracterizam-se por possuírem uma estrutura ordenada, conforme ilustrado na Figura 1.



(a) Estrutura de um Cristal.



(b) Estrutura de um sólido Amorfo.

Figura 1 – Exemplo da organização dos átomos nos sólidos cristalinos e amorfos.

Fonte: Shackelford (2008, p. 6 e p. 44).

O estudo dos cristais e de suas estruturas (cristalografia) possui diversas aplicações, e por isso estudar estes sólidos é de grande relevância científica e tecnológica.

(...) a cristalografia tem muitas aplicações. Ela permeia nossa vida diária e forma a espinha dorsal da indústria que é cada vez mais dependente da geração e do desenvolvimento de novos produtos. Por exemplo, as indústrias agro-alimentar, aeronáutica, automobilística, cuidados de beleza, de informática, eletro-mecânica, farmacêutica e de mineração são beneficiárias diretas das aplicações da cristalografia. (SCHNEEGANS, 2013).

A característica essencial dos cristais está na estrutura de seus componentes (átomos, moléculas ou íons). Eles estão organizados num padrão tridimensional bem definido, que se repete no espaço, formando uma geometria específica. Uma das formas de estudar esta organização geométrica bem como estudar os padrões destas estruturas cristalinas é através de ferramentas matemáticas. Fazendo uma associação dos átomos à pontos do espaço (bidimensional ou tridimensional, conforme o caso), gerados a partir de vetores pré-estabelecidos, é possível utilizar a teoria de Álgebra Linear e Geometria Analítica para estudar a organização destes pontos, bem como analisar propriedades de simetria.

Todavia, para realizar esses estudos sobre cristais do ponto de vista matemático será necessário conhecer antes como estão definidos esses materiais na área de Física e Química, para então, traduzir para a linguagem matemática.

Portanto, além de estudar tais estruturas, este trabalho tem como objetivo também realizar as transições matemáticas das principais ideias e definições apresentadas pelos autores, visando tornar este estudo mais preciso matematicamente. Verifica-se que, a realização destas podem se tornar um tanto quanto árduas, uma vez que o objeto de estudo é de outra área. Desse modo, a fim de mostrar como isso pode se tornar difícil, como apêndice desse trabalho se encontram todas as tentativas de definições que foram realizadas para formalizar este estudo.

Visando ampliar a experiência com respeito ao campo de atuação quando egresso, serão desenvolvidos neste trabalho construções dinâmicas que exemplifiquem a aplicação de certos conceitos matemáticos no contexto de estruturas cristalinas. Estas construções serão realizadas por meio de software de matemática dinâmica (GeoGebra).

O GeoGebra é um software de matemática dinâmica para todos os níveis de ensino que reúne Geometria, Álgebra, Planilha de Cálculo, Gráficos, Probabilidade, Estatística e Cálculos Simbólicos em um único pacote fácil de se usar. (...) O GeoGebra se tornou um líder na área de softwares de matemática dinâmica, apoiando o ensino e a aprendizagem em Ciência, Tecnologia, Engenharia e Matemática. (GEOGEBRA, 2018).

Além de ser um software livre, o GeoGebra é uma plataforma que possibilita um amplo campo de criação de ferramentas, que podem ser planejadas visando a interação do leitor (aluno), auxiliando na aprendizagem.

Aplicativos de modelagem e simulação têm auxiliado estudantes e professores a visualizarem, generalizarem e representarem o fazer matemático de uma maneira passível de manipulação, pois permitem construção, interação, trabalho colaborativo, processos de descoberta de forma dinâmica e o confronto entre a teoria e a prática. (BRASIL, 2008).

O intuito da elaboração destas construções no GeoGebra é proporcionar aos alunos da Licenciatura em Matemática a conexão da Matemática com problemas tecnológicos e de outras Ciências, servindo também como uma ferramenta para auxiliar a compreensão das ideias presente neste trabalho.

2 ESTRUTURAS CRISTALINAS

Afim de estudar a organização geométrica dos elementos de um cristal utilizando ferramentas de Álgebra Linear e Geometria Analítica, precisaremos interpretar alguns conceitos fundamentais de estrutura cristalinas matematicamente. Isto é, precisaremos “traduzir” algumas definições e conceitos comuns em grafia para conceitos matemáticos.

A característica central dos cristais está na organização de seus elementos (átomos, moléculas ou íons). Isto é, no posicionamento destes ao longo do espaço. Sendo assim, o primeiro passo para estudar os cristais (do ponto de vista matemático) será interpretar estes elementos como um conjunto de pontos do espaço (bidimensional ou tridimensional, conforme o caso), bem como analisar algumas propriedades destes conjuntos de pontos.

Neste capítulo, iremos abordar a definição e algumas propriedades deste conjunto de pontos, chamados em cristalografia de **redes cristalinas**. Para tal, exploraremos este conjunto utilizando a ideia de espaço gerado, analisando as possíveis configurações que este pode assumir ao alterar as coordenadas dos vetores da base.

2.1 Redes Cristalinas

Para compreender os cristais, é essencial estudar a organização de sua estrutura. Para tal, precisaremos primeiramente determinar a **rede cristalina** ou **rede de bravais** da estrutura. Segundo Ashcroft, Mermin e Oliveira (2011, p. 57) uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada. Auguste Bravais, foi o Físico que definiu e estabeleceu os parâmetros de rede. Ao longo desse trabalho, priorizaremos o termo rede cristalina.

Os autores Ashcroft, Mermin e Oliveira (2011, p. 58) ainda descrevem como sendo, “um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada”. Sendo ainda apresentada pelos autores como: para $x, y \in \mathbb{Z}$ dados os vetores primitivos \vec{a}_1, \vec{a}_2 linearmente independentes (L.I.) uma Rede Cristalina é o conjunto de pontos na forma:

$$P = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2. \quad (1)$$

Note que, do ponto de vista matemático, o lado direito da equação (1) é a combinação linear de dois vetores resultando portanto em um vetor, não um ponto. Todavia, tal vetor \vec{w} será remetido ao ponto P que é a extremidade do segmento orientado que representa \vec{w} e que inicia na origem do sistema de coordenadas, conforme a Figura 2. Além disso, é exigido que os vetores primitivos sejam L.I.

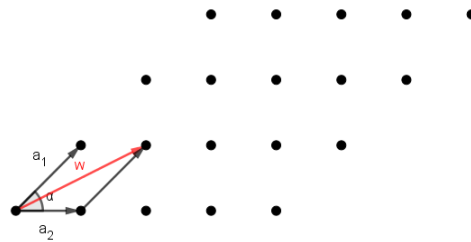


Figura 2 – Exemplo de Rede Cristalina.

Fonte: Autoria própria.

Afim de lidar com uma definição mais precisa (do ponto de vista matemático), reescrevemos a definição de Rede Cristalina da seguinte forma:

Definição 1 Um conjunto \mathcal{R} de pontos no plano (\mathbb{R}^2) será chamado de **rede cristalina** se existe um sistema de coordenadas com base $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$ e origem no ponto O tal que:

$$\mathcal{R} = \{P \in \mathbb{E}^2; P = O + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2\}$$

onde $x, y \in \mathbb{Z}$. Neste caso, os vetores \vec{a}_1, \vec{a}_2 são chamados de **vetores primitivos** da rede cristalina¹.

Enfatizamos aqui que x e y são inteiros, desse modo nem todos os pontos do plano estarão na rede. Além disso, os Vetores Primitivos não são necessariamente únicos. Do ponto de vista de Álgebra Linear, os vetores primitivos nada mais são do que uma base de \mathbb{R}^2 e a rede cristalina é a combinação linear dos vetores da base com coeficientes inteiros. Verifique na Figura 3, diferentes formas de se tomar os Vetores Primitivos em uma rede.

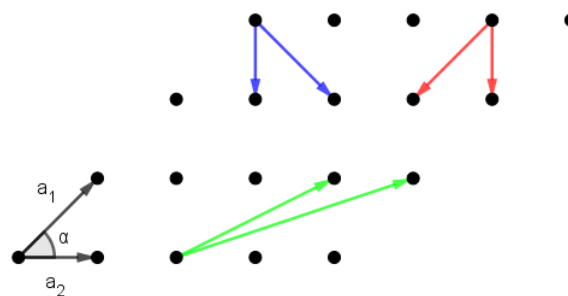


Figura 3 – Exemplo de vetores primitivos.

Fonte: Autoria própria.

Observemos agora os conjuntos de pontos da Figura 4:

¹Comparando a Definição (1) com a apresentada pelos autores, é possível notar algumas sutilezas. Como estes são profissionais na área de Física, muitas vezes a formalidade matemática não é tão rígida, omitindo certos passos importantes. Sendo assim, tendo como foco deste trabalho realizar estas transições, verifica-se que a nossa Definição (1) satisfaz todos os requisitos apresentados pelos autores. Pedimos uma base de vetores, para isso é necessário que estes sejam L.I. Além disso, escrevemos a definição com a notação de conjunto.



Figura 4 – Exemplo e contraexemplo da definição de rede cristalina (através da definição).

Fonte: Autoria própria.

Temos na Figura 4, dois exemplos de conjuntos de pontos no plano. Na Figura 4a, é possível tomar dois vetores primitivos, de tal modo que estes gerem toda a rede, satisfazendo a definição de rede cristalina. Além disso, como pode ser visto na Figura 5a para qualquer ponto que tomemos como referência, este está associado da mesma forma aos outros pontos, satisfazendo a definição apresentada por (ASHCROFT; MERMIN; OLIVEIRA, 2011) no início dessa seção. Todavia, na Figura 4b não é possível determinar um conjunto de vetores primitivos que gerem tais pontos apenas com coeficientes inteiros. Além disso, como pode ser visto da Figura 5b não temos garantia que para um ponto dado, este estará associado aos demais da mesma maneira. Mesmo não satisfazendo a definição de rede cristalina, o conjunto de pontos da Figura 5b é chamado, em cristalografia, de rede colmeia.



Figura 5 – Exemplo e contraexemplo de rede cristalina (através dos pontos).

Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que a ideia principal de uma rede cristalina é que a organização dos pontos no plano é a mesma, independente de qual seja o ponto utilizado como referencial.

Note que o formato da rede cristalina dependerá essencialmente de dois fatores, também chamados de parâmetros de rede:

- **Tamanho dos vetores primitivos:** $\|\vec{a}_1\|$ e $\|\vec{a}_2\|$ (isto é a norma dos vetores).
- **Ângulo formado pelos Vetores Primitivos:** $\text{ang}(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \alpha$.

Como α é um ângulo entre dois vetores, temos $\alpha \in [0, \pi]$.

Utilizando os parâmetros de rede é possível classificar as redes cristalinas. Com respeito ao ângulo, teremos redes cristalinas **retangulares** ($\alpha = 90^\circ$) ou **oblíquas** ($\alpha \neq 90^\circ$), conforme exemplificado na Figura 6.

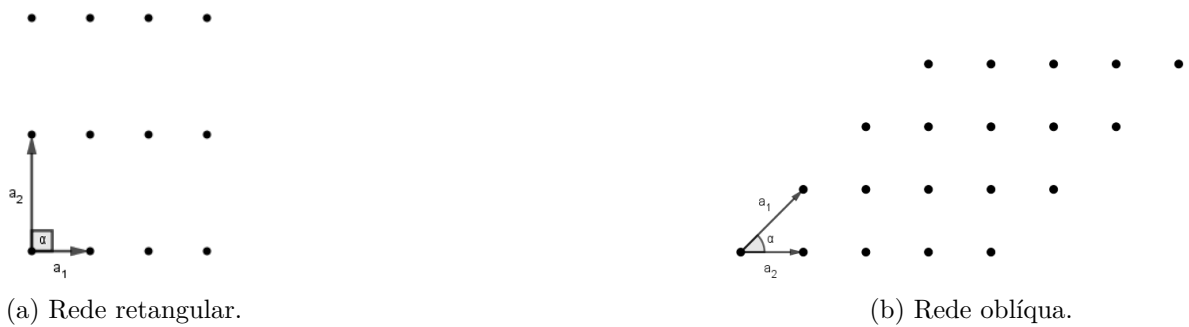


Figura 6 – Redes retangulares e oblíquas.

Fonte: Autoria própria.

Quando os vetores primitivos de uma rede cristalina retangular possuírem o mesmo tamanho, isto é $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\|$, chamaremos de **rede cristalina quadrada**.

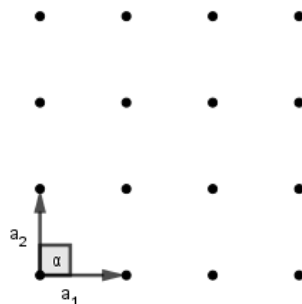


Figura 7 – Rede quadrada.

Fonte: Autoria própria.

Chamaremos ainda de **rede hexagonal** a rede cristalina oblíqua com $\alpha = 60^\circ$ ou 120° , onde $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\|$.

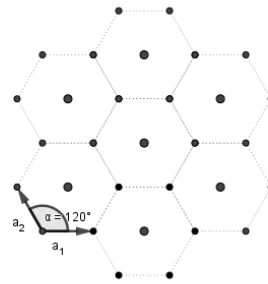


Figura 8 – Rede hexagonal.

Fonte: Autoria própria.

Ashcroft, Mermin e Oliveira (2011, p. 22) definem mais um caso, chamado de **rede retangular centrada**, ilustrada na Figura 9. Note que a escolha dos vetores primitivos da Figura 9b ilustrada pelos autores não se adequa as definições de rede cristalina, pois tais vetores não geram todos os pontos deste conjunto, visto que estes estão sendo gerados via combinação linear com coeficientes inteiros. De fato, não é possível escolhermos dois vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ortogonais tais que suas combinações lineares com coeficientes inteiros resultem nos pontos deste conjunto. Tal nomenclatura deve-se ao fato de que estes pontos podem ser vistos como uma rede cristalina adicionados dos centros dos retângulos formados por estes pontos. Todavia, este conjunto de pontos é um caso especial da rede cristalina oblíqua, como mostra a Figura 9a.



Figura 9 – Rede retangular centrada.

Fonte: a) Autoria própria. b) ilustrado por Ibach e Lüth (2009, p. 23)

Em particular, a rede retangular centrada é obtida quando:

$$proj_{\vec{a}_1} \vec{a}_2 = \frac{1}{2} \vec{a}_1, \text{ ou ainda, } proj_{\vec{a}_2} \vec{a}_1 = \frac{1}{2} \vec{a}_2.$$

O leitor pode utilizar essa construção dinâmica no GeoGebra para explorar melhor estes conceitos <<https://www.geogebra.org/m/xbszy252#material/rygh6zas>>.

No espaço tridimensional, a definição de rede cristalina pode ser descrita de forma análoga como:

Definição 2 Um conjunto \mathcal{R} de pontos no espaço (\mathbb{E}^3) será chamado de **rede cristalina** se existe um sistema de coordenadas com base $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ e origem no ponto O tal que:

$$\mathcal{R} = \{P \in \mathbb{E}^3; P = O + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3\} \quad (2)$$

onde $x, y, z \in \mathbb{Z}$. Neste caso os vetores \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são chamados de **vetores primitivos** da rede cristalina.

A Tabela 1 apresenta os formatos de redes cristalinas tridimensionais usualmente consideradas em cristalografia.

Rede	Simplex	Corpo Centrado	Bases Centradas	Faces Centradas
Triclínico				
Monoclínico				
Ortorrômbica				
Tetragonal				
Trigonal				
Cúbica				
Hexagonal				

Tabela 1 – Parâmetros de Redes Espaciais.

Fonte: O próprio autor.

3 OPERAÇÕES DE SIMETRIA

As estruturas cristalinas são caracterizadas por suas simetrias. Portanto, para seu estudo consideram-se certas operações sobre a rede, chamadas de **operação de simetria**. A ideia central destas operações é que, ao serem aplicadas em uma rede, o resultado final será uma rede equivalente a inicial. Usualmente são consideradas quatro operações de simetria: operação de translação, operação de rotação, operação de inversão e operação de reflexão. Dessa forma, serão operações aplicadas nos elementos da rede (\mathcal{R}), isto é, em pontos. Todavia, afim de vê-las como transformações lineares, quando possível, consideremos tais pontos como elementos do espaço vetorial \mathbb{R}^2 , ou \mathbb{R}^3 (conforme o caso). Vale ressaltar que a operação não será efetuada sobre todos os pontos de \mathbb{R}^2 ou \mathbb{R}^3 , uma vez que $\mathcal{R} \subset \mathbb{R}^2$ ou $\mathcal{R} \subset \mathbb{R}^3$.

Lembrando que para verificarmos se uma função T entre espaços vetoriais é uma transformação linear basta verificar se

$$T(\lambda u_1 + u_2) = \lambda T(u_1) + T(u_2), \forall u_1 \text{ e } u_2 \in U, \text{ e } \forall \lambda \in \mathbb{R}.$$

Outra forma de verificar que T é uma transformação linear é mostrar que podemos representar tal função através de uma matriz (COELHO; LOURENCO, 2001). Ao longo deste capítulo, denotaremos as coordenadas de um vetor \vec{v} relativo a base \mathcal{B} por $[v]_{\mathcal{B}}$.

3.1 Operação de Translação

A ideia da operação de translação agindo sobre a rede cristalina é que sejam realizadas translações nos pontos da rede de tal modo a se obter uma rede equivalente.

Definição 3 *Dado um vetor $\vec{w} \in \mathbb{R}^n$ não-nulo, a translação de um vetor \vec{v} é dada por:*

$$\begin{aligned} T_{\vec{w}} : \mathbb{R}^n &\rightarrow \mathbb{R}^n \\ \vec{v} &\rightarrow [T_{\vec{w}}(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = [\vec{v}]_{\mathcal{B}} + [\vec{w}]_{\mathcal{B}}. \end{aligned}$$

Verifica-se que tal função não é uma transformação linear, uma vez que :

$$T(\vec{0}) = (0,0,0) + \vec{w} = \vec{w} \neq (0,0,0).$$

O leitor pode utilizar essa construção dinâmica no GeoGebra para explorar melhor esta operação <<https://www.geogebra.org/m/xbszy252#material/e2zn6unt>>.

3.1.1 Operação de Translação em Redes Cristalinas

No caso de rede cristalinas estaremos interessados nas operações de translações que levam uma determinada rede cristalina \mathcal{R} em outro conjunto de pontos equivalentes.

Isto é $T(\mathcal{R}) = \mathcal{R}$, onde $T(\mathcal{R})$ denota a imagem de T restrita à \mathcal{R} . Verifica-se que, a função T aplicada sobre um ponto P da rede significa $T(\overrightarrow{OP})$, onde O é a origem do sistema de coordenadas. Portanto, Uma operação de translação sobre a Rede será uma operação de simetria quando \vec{w} for combinação linear com coeficientes inteiros dos vetores primitivos, isto é, $\vec{w} = \alpha\vec{a}_1 + \beta\vec{a}_2 + \gamma\vec{a}_3$.

Exemplo 1 Considere $\mathcal{R} = \{P(x,y) : P = O + x(2,0) + y(0,1) \text{ com } x,y \in \mathbb{Z}\}$ de base $\mathcal{B} = \{(2,0),(0,1)\}$. Tome $\vec{v} \in \mathcal{R}$ então $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = [\overrightarrow{OP}]_{\mathcal{B}} = (x,y)$. Translademos \vec{v} em relação à $[\vec{w}]_{\mathcal{B}} = (1,1)$:

$$[T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = [\vec{v}]_{\mathcal{B}} + [\vec{w}]_{\mathcal{B}} = (x,y) + (1,1) = (x+1, y+1).$$

Como $x,y \in \mathbb{Z}$, obrigatoriamente $x+1, y+1 \in \mathbb{Z}$, implicando que $[T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} \in \mathcal{R}$, pois todas as possíveis combinações desses vetores com coeficientes inteiros pertencem a rede. Note que $\vec{w} = 1(2,0) + 1(0,1)$, portanto é combinação linear dos vetores primitivos.

Suponha agora, que a translação ocorra em relação ao vetor $[\vec{w}]_{\mathcal{C}} = (1,0)$. De início, temos duas bases \mathcal{B} e \mathcal{C} , portanto optemos por realizar tal operação na base canônica \mathcal{C} , onde $[\vec{v}]_{\mathcal{C}} = (2x,y)$.

$$[T\vec{v}]_{\mathcal{C}} = [\vec{v}]_{\mathcal{C}} + [\vec{w}]_{\mathcal{C}} = (2x,y) + (1,0) = (2x+1, y).$$

Analisemos T na base \mathcal{B} , isto é, $[T(\vec{v})]_{\mathcal{B}}$. Para isso, sabemos que se $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (\bar{x}, \bar{y})$ então $\vec{v} = \bar{x}(2,0) + \bar{y}(0,1)$, com $\bar{x}, \bar{y} \in \mathbb{Z}$. Desse modo, tentemos escrever $(2x+1, y)$, como combinação linear desses vetores.

$$(2x+1, y) = \bar{x}(2,0) + \bar{y}(0,1).$$

Obtemos:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{2x+1}{2} \\ \bar{y} &= y. \end{aligned}$$

Por tanto $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (\frac{2x+1}{2}, y)$, mas pela definição de \mathcal{R} as coordenadas desse vetor deveriam ser inteiras (coeficientes inteiros), logo a translação em relação a $[\vec{w}]_{\mathcal{C}} = (1,0)$ não é uma operação de simetria, isto ocorre justamente por \vec{w} não ser combinação linear dos Vetores Primitivos da base \mathcal{B} . Como exemplo, tome $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (1,1)$ e translade em relação a $[\vec{w}]_{\mathcal{C}}$, como ilustrado na Figura 10:

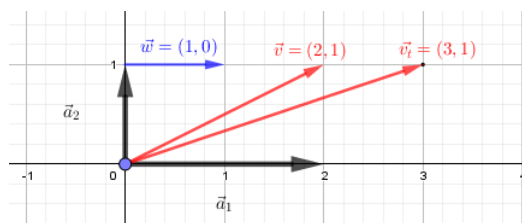


Figura 10 – Exemplo de translação que não é operação de simetria.

Fonte: Autoria própria.

3.2 Operação de Rotação

A operação de rotação tem como finalidade rotacionar os vetores de \mathbb{R}^n , alterando a direção e preservando a norma desses. No plano esta operação ocorre em relação a origem O do sistema de coordenadas.

Definição 4 Dado um ângulo θ , a rotação de um vetor \vec{v} por θ , no sentido anti-horário será dado por:

$$T_\theta : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$$

$$\vec{v} \rightarrow T_\theta(\vec{v}),$$

onde $\|T_\theta(\vec{v})\| = \|\vec{v}\|$ e θ o ângulo formado entre \vec{v} e $T(\vec{v})$.

Proposição 1 Seja \mathcal{C} a base canônica. Então a matriz de T_θ em relação à \mathcal{C} será:

$$[T_\theta]_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\text{sen } \theta \\ \text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Isto é, $[T_\theta(\vec{v})]_{\mathcal{C}} = [T]_{\mathcal{C}}[\vec{v}]_{\mathcal{C}}$.

Demonstração 1 Seja $[\vec{v}]_{\mathcal{C}} = (x,y) \in \mathbb{R}^2$, como na Figura 11:

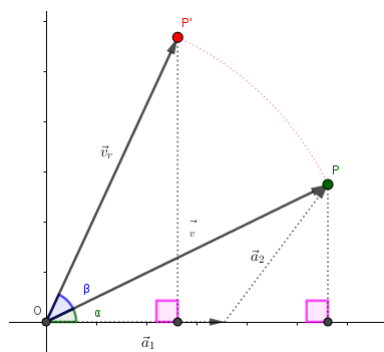


Figura 11 – Rotação de um vetor \vec{v} em \mathbb{R}^2 .

Fonte: Autoria própria.

Por definição, o vetor $[\vec{v}_r]_{\mathcal{E}} = (x_r, y_r)$ será obtido rotacionando o vetor \vec{v} em relação a origem através de um ângulo β . Sendo assim, aplicando as razões trigonométricas nos respectivos triângulos retângulos, formados a partir da projeção desses sobre o eixo x , obtemos:

$$\begin{aligned} x &= \|\vec{v}\| \cdot \cos \alpha \\ x_r &= \|\vec{v}\| \cdot \cos(\alpha + \beta) \\ y &= \|\vec{v}\| \cdot \sen \alpha \\ y_r &= \|\vec{v}\| \cdot \sen(\alpha + \beta). \end{aligned} \quad (3)$$

Utilizando o fato que:

$$\begin{aligned} \sen(\alpha + \beta) &= \cos \alpha \cdot \sen \beta + \sen \alpha \cdot \cos \beta \\ \cos(\alpha + \beta) &= \cos \alpha \cdot \cos \beta - \sen \alpha \cdot \sen \beta. \end{aligned}$$

Obtemos:

$$\begin{aligned} x_r &= \|\vec{v}\| \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta - \|\vec{v}\| \cdot \sen \alpha \cdot \sen \beta \\ y_r &= \|\vec{v}\| \cdot \cos \alpha \cdot \sen \beta + \|\vec{v}\| \cdot \sen \alpha \cdot \cos \beta. \end{aligned}$$

Utilizando (3):

$$\begin{aligned} x_r &= x \cdot \cos \beta - y \cdot \sen \beta \\ y_r &= x \cdot \sen \beta + y \cdot \cos \beta. \end{aligned}$$

Onde:

$$\begin{pmatrix} x_r \\ y_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sen \beta \\ \sen \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}.$$

Isto é,

$$[\vec{v}_r]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sen \beta \\ \sen \beta & \cos \beta \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{E}}.$$

3.2.1 Operação de Rotação em Redes Cristalinas

Ao considerar agora a rotação em redes cristalinas, para que essa seja considerada uma operação de simetria, são estabelecidas restrições sobre a escolha do ângulo θ . Desse

modo, θ pode assumir apenas os valores : $2\pi, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}$ ou $\frac{2\pi}{6}$. Defini-se como **ordem de rotação** os denominadores dessas frações, portanto uma rede cristalina pode ter ordem de rotação 1, 2, 3, 4 ou 6.

Uma rede cristalina pode admitir mais de uma ordem de rotação, uma vez que ao rotacionar seus pontos obtenha-se uma rede equivalente. Afim de esclarecer as restrições para o ângulo de rotação (ordem de rotação), realizemos aqui um exemplo para entender melhor essa ideia.

O leitor pode utilizar essa construção dinâmica no GeoGebra para explorar melhor esta operação <<https://www.geogebra.org/m/xbszy252#material/qk7kq5vj>>.

Exemplo 2 *Seja a rede de uma estrutura cristalina:*

$$\mathcal{R} = \{P(x,y) : P = O + x(1,0) + y(0,1) \ x,y \in \mathbb{Z}\}.$$

Note que tal rede é quadrada, pois $\|(1,0)\| = \|(0,1)\|$ e $\text{ang}((1,0),(0,1)) = 90^\circ$. Assim, essa rede tem ordem de rotação 1, 2 e 4, pois ao rotacionar todos os pontos da mesma pelos ângulos de 360° , 180° ou 90° obtemos uma rede equivalente a inicial. Vejamos agora o que ocorre ao rotacionar um vetor $\vec{v} \in \mathcal{R}$ por um ângulo de 60° (ordem de rotação 6):

$$[T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \cos 60^\circ & -\text{sen } 60^\circ \\ \text{sen } 60^\circ & \cos 60^\circ \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{E}}.$$

Note que os vetores primitivos da rede \mathcal{R} determinam a base canônica. Desse modo, tome como exemplo o vetor \vec{v} sendo $[\vec{v}]_{\mathcal{E}} = (1,0)$ para ser rotacionado.

$$[T(1,0)]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}.$$

Dessa forma, se essa rede admiti-se ordem de rotação 6, $T(1,0)$ deveria coincidir com algum vetor da rede inicial. Verifiquemos isso:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} &= O + \mathbf{x}(1,0) + \mathbf{y}(0,1) \\ \implies \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} &= (x,y) \end{aligned}$$

Lembre que $x, y \in \mathbb{Z}$ da definição de rede, logo não há (x,y) que satisfaçam essa igualdade. Assim, não é possível rotacionar essa rede por um ângulo de 60° . Vejamos agora, o que ocorre ao rotacionar o mesmo vetor por 180° (ordem de rotação 2):

$$[T(1,0)]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \cos 180^\circ & -\text{sen } 180^\circ \\ \text{sen } 180^\circ & \cos 180^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

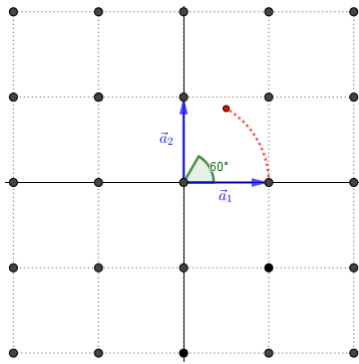
$$\implies [T(1,0)]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Verifiquemos se o vetor rotacionado coincide com algum vetor da rede:

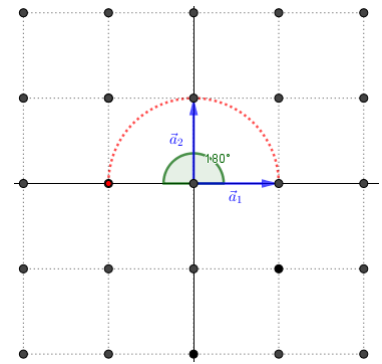
$$(-1,0) = O + \mathbf{x}(1,0) + \mathbf{y}(0,1)$$

$$\implies (-1,0) = (x,y).$$

Note que o vetor rotacionado coincide com o vetor $(-1,0)$.



(a) Rotacionando \vec{v} por 60° .



(b) Rotacionando \vec{v} por 180° .

Figura 12 – Exemplo de rotação em 2D.

Fonte: Autoria própria.

Exemplo 3 Para verificar se uma rede \mathcal{R} **não** admite uma certa ordem de rotação dada, basta mostrar que existe um vetor \vec{v} que ao ser rotacionado não pertence à \mathcal{R} como fizemos no exemplo anterior. Afim de explorar melhor tal operação como sendo uma operação de simetria, pensemos no seguinte problema, dado:

$$\mathcal{R} = \left\{ P(x,y) : P = O + x(1,0) + y \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), x,y \in \mathbb{Z} \right\}.$$

Como garantimos que tal rede admite ordem de rotação 6?

SOLUÇÃO: Para \mathcal{R} admitir ordem de rotação 6, ao rotacionar todos os pontos de \mathcal{R} esses devem coincidir com os pontos da rede inicial. Ora, para realizar tal operação em todos os pontos, basta rotacionar a base \mathcal{B} que gera esses, isto é, rotacionar os vetores primitivos $\{(1,0), (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})\}$. Como as coordenadas desses já estão na base canônica, teremos:

$$[T(1,0)]_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$$

$$\left[T \begin{pmatrix} 1 \\ 2, \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \right]_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} - \frac{3}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}.$$

Portanto, a nova rede \mathcal{R}_r de base $\mathcal{B}_r = \left\{ \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right\}$ formada por todos os pontos de \mathcal{R} rotacionados por 60° é dada por:

$$\mathcal{R}_r = \left\{ P(\bar{x}, \bar{y}) : P = O + \bar{x} \begin{pmatrix} 1 \\ 2, \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} + \bar{y} \begin{pmatrix} -1 \\ 2, \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}, \bar{x}, \bar{y} \in \mathbb{Z} \right\}.$$

Note que, se \mathcal{R} é equivalente a \mathcal{R}_r , então essas redes devem possuir os mesmos pontos, isto é, $\mathcal{R} = \mathcal{R}_r$. Dessa forma, devemos garantir que $\mathcal{R} \subseteq \mathcal{R}_r$ e $\mathcal{R}_r \subseteq \mathcal{R}$. Para isso, tome $P \in \mathcal{R}$, isto é $[P]_{\mathcal{B}} = (x, y)$. Verifiquemos se existem \bar{x} e \bar{y} em \mathcal{R}_r que represente P , isto é, $[P]_{\mathcal{B}_r} = (\bar{x}, \bar{y})$. Com efeito, é fácil ver que $[P]_{\mathcal{C}} = \left(x + \frac{y}{2}, \frac{y\sqrt{3}}{2} \right)$, portanto queremos (\bar{x}, \bar{y}) tal que:

$$\left(x + \frac{y}{2}, \frac{y\sqrt{3}}{2} \right) = \bar{x} \begin{pmatrix} 1 \\ 2, \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} + \bar{y} \begin{pmatrix} -1 \\ 2, \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$$

Isto é, $[P]_{\mathcal{B}_r} = (\bar{x}, \bar{y})$ será a solução do sistema linear:

$$\begin{cases} \frac{1}{2}\bar{x} - \frac{1}{2}\bar{y} = x + \frac{y}{2} \\ \frac{\bar{x}\sqrt{3}}{2} + \frac{\bar{y}\sqrt{3}}{2} = \frac{y\sqrt{3}}{2} \end{cases} \quad (4)$$

Da onde vem, $[P]_{\mathcal{B}_r} = (y + x, -x)$ como essas coordenadas são inteiras, dado $P \in \mathcal{R} \implies P \in \mathcal{R}_r \implies \mathcal{R} \subseteq \mathcal{R}_r$.

Por fim, basta mostrar que $\mathcal{R}_r \subseteq \mathcal{R}$. Desse modo, tome $P \in \mathcal{R}_r$ tal que $[P]_{\mathcal{B}_r} = (\bar{x}, \bar{y})$ o problema se resume em encontrar $[P]_{\mathcal{B}} = (x, y)$, da equação (4) temos que $[P]_{\mathcal{B}} = (-\bar{y}, \bar{x} + \bar{y})$. Como essas coordenadas são inteiras, dado $P \in \mathcal{R}_r \implies P \in \mathcal{R} \implies \mathcal{R}_r \subseteq \mathcal{R}$. Portanto, $\mathcal{R} = \mathcal{R}_r$, isto é, \mathcal{R} admite ordem de rotação 6.

3.2.2 Operação de Rotação no Espaço

Assim como no plano, tal operação quando tomado um vetor de \mathbb{R}^3 levará este em outro vetor alterando sua direção e preservando seu comprimento. No entanto, no espaço esta ocorrerá em relação aos eixos do sistema de coordenadas prefixado. Desse modo, veremos aqui três possíveis rotações. Afim de simplificar a notação considere a base canônica $\mathcal{C} = \{(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)\} = \{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$.

Proposição 2 Dado um vetor $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$ e \mathcal{C} a base canônica, a rotação de \vec{v} no sentido anti-horário pelos ângulos α, β e γ em relação aos respectivos eixos x, y e z pode ser descrita como:

$$T_{x\alpha} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\text{sen } \alpha \\ 0 & \text{sen } \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{C}},$$

$$T_{y\beta} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \text{sen } \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen } \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{C}} \text{ e}$$

$$T_{z\gamma} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{C}} = \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\text{sen } \gamma & 0 \\ \text{sen } \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{C}}.$$

Demonstração 2 No espaço, tal operação acontecerá em torno de um dos eixos $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ do sistema de coordenadas usual, isto é, eixo x ou eixo y ou eixo z . Desse modo, dado um vetor $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$, vejamos este como combinação linear de $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$. Portanto, se $[\vec{v}]_{\mathcal{C}} = (x, y, z)$ então $\vec{v} = x\vec{e}_1 + y\vec{e}_2 + z\vec{e}_3$.

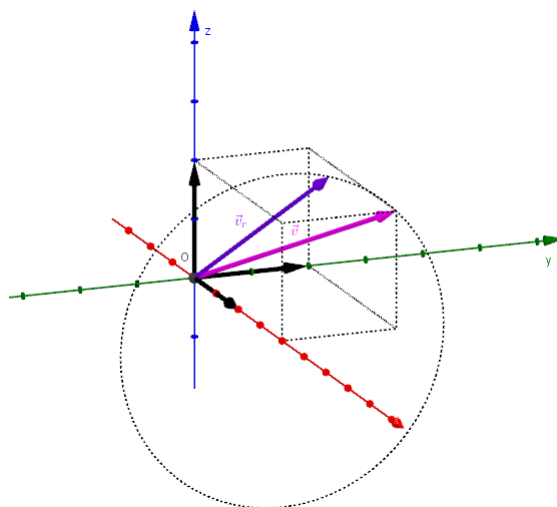


Figura 13 – Rotação de um vetor em torno do eixo x .

Fonte: Autoria própria.

Note na Figura 13 que, para qualquer que seja o vetor a ser rotacionado em torno do eixo x por um ângulo α , $||\vec{v}|| = ||\vec{v}_r||$. Além disso, a coordenada x será preservada. Portanto, realizar a rotação em torno desse eixo é similar ao plano, porém agora esse plano será o plano O_{yz} como ilustra a Figura 14.

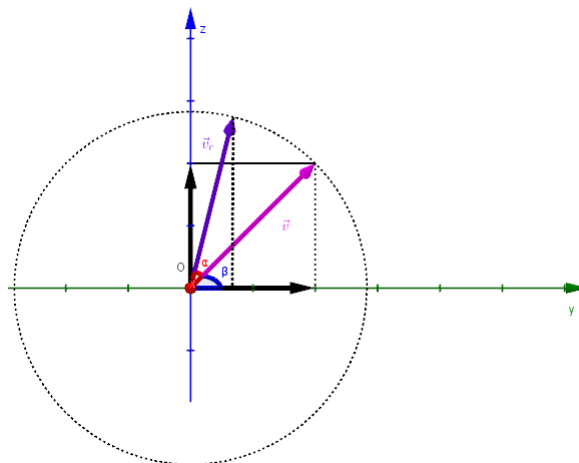


Figura 14 – Rotação de um vetor em torno do eixo x no plano O_{yz} .

Fonte: Autoria própria.

Logo, seja $\vec{v} = (x, y, z)$ e $\vec{v}_{rx} = (x_r, y_r, z_r)$. De início, $x = x_r$. Além disso, utilizando a mesma ideia anterior para calcular a rotação no plano O_{yz} , teremos:

$$\begin{aligned} y &= ||\vec{v}|| \cdot \cos \beta \\ y_r &= ||\vec{v}|| \cdot \cos(\beta + \alpha) \\ z &= ||\vec{v}|| \cdot \sen \beta \\ z_r &= ||\vec{v}|| \cdot \sen(\beta + \alpha), \end{aligned} \tag{5}$$

onde

$$\begin{aligned} y_r &= ||\vec{v}|| \cdot \cos \beta \cdot \cos \alpha - ||\vec{v}|| \cdot \sen \beta \cdot \sen \alpha \\ z_r &= ||\vec{v}|| \cdot \cos \beta \cdot \sen \alpha + ||\vec{v}|| \cdot \sen \beta \cdot \cos \alpha. \end{aligned}$$

De (5) :

$$\begin{aligned} x_r &= x \\ y_r &= y \cdot \cos \alpha - z \cdot \sen \alpha \\ z_r &= y \cdot \sen \alpha + z \cdot \cos \alpha. \end{aligned}$$

Portanto,

$$T_{x\alpha} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\operatorname{sen} \alpha \\ 0 & \operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{E}}.$$

As demais matrizes de rotação podem ser deduzidas de forma análoga. Por fim, a matriz completa de rotação pode ser escrita como:

$$T_{\alpha,\beta,\gamma} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\operatorname{sen} \alpha \\ 0 & \operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \operatorname{sen} \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\operatorname{sen} \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\operatorname{sen} \gamma & 0 \\ \operatorname{sen} \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{E}}.$$

Note que, independente da rotação tal operação é uma transformação linear, pois pode ser através de uma matriz.

3.2.3 Operação de Rotação Tridimensional em Redes Cristalinas

Assim como no plano, a operação de rotação no espaço será considerada como uma operação de simetria se respeitar as devidas restrições quanto a escolha do ângulo a ser rotacionado ($2\pi, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6}$). Note que, independente da Rede escolhida é impossível tal operação levar a rede nela mesma através de um ângulo diferente desses.

3.3 Operação de Reflexão

A operação de reflexão consiste em levar um vetor à outro vetor, de tal modo que as extremidades destes sejam simétricas em relação à um dos eixos.

Definição 5 Dada uma base $\mathcal{B} = \{\vec{w}_1, \vec{w}_2\}$ a reflexão de um vetor $\vec{v} \in \mathbb{R}^2$ em relação ao primeiro vetor da base é dado por:

$$T_{\vec{w}_1} : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}.$$

Analogamente, a reflexão de \vec{v} em relação ao segundo vetor da base será:

$$T_{\vec{w}_2} : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$$

$$\vec{v} \rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}.$$

Note que, as funções são transformações lineares uma vez que estão representadas através de uma matriz.

3.3.1 Operação de Reflexão em Redes Cristalinas

Dado a rede cristalina $\mathcal{R} = \{P(x,y) : P = O + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2\}$ e um vetor $\vec{v} \in \mathcal{R}$, no plano essa operação ocorrerá em relação à um dos eixos do sistema de coordenadas empregado, neste caso de base $\mathcal{B} = \{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$. Portanto, considere a princípio que os vetores primitivos de \mathcal{R} são ortogonais como ilustrado na Figura 15.

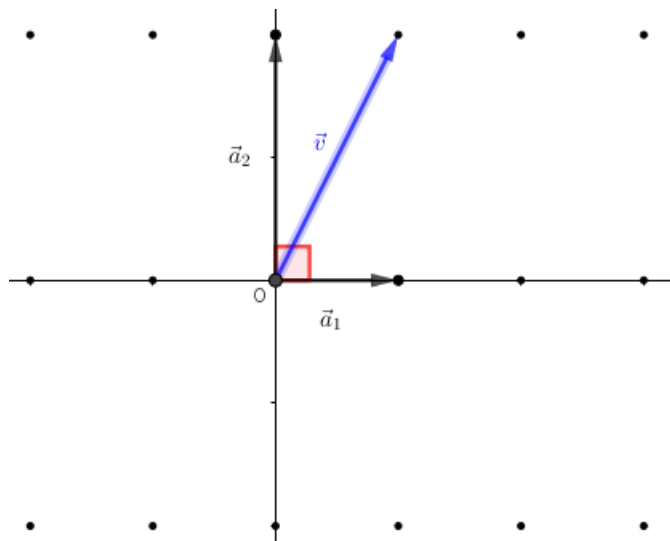


Figura 15 – Vetores primitivos ortogonais.

Fonte: Autoria própria.

A operação de reflexão consiste em levar um vetor em outro vetor, de tal modo que os pontos da extremidade desses sejam simétricos em relação à um dos eixos. Primeiramente, considere que tal operação ocorra em relação ao eixo paralelo ao primeiro vetor da base. Ora, se $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (x,y)$ podemos escrever P_s simétrico à $[P]_{\mathcal{B}} = (x,y)$, como sendo $[P_s]_{\mathcal{B}} = O + 2[proj_{\vec{a}_1}\vec{v}]_{\mathcal{B}} - [\vec{v}]_{\mathcal{B}}$, conforme ilustrado na Figura 16.

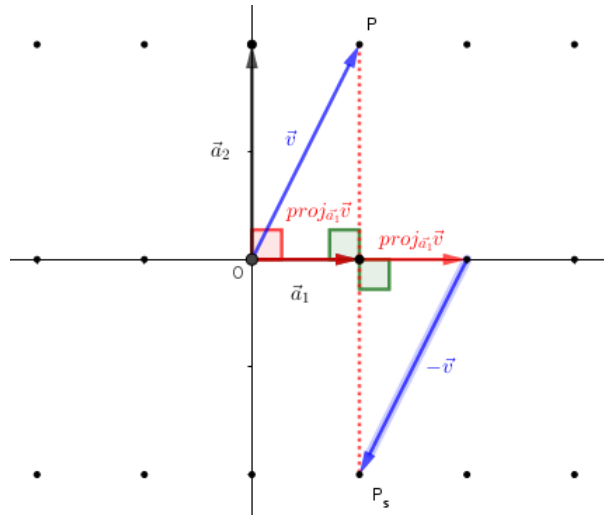


Figura 16 – Ponto Simétrico.

Fonte: Autoria própria.

Como a projeção de \vec{v} sobre \vec{a}_1 é ortogonal, o triângulo formado pelo vetor \vec{v} e $proj_{\vec{a}_1} \vec{v}$ é congruente ao triângulo formado pelo vetor $-\vec{v}$ e $proj_{\vec{a}_1} \vec{v}$, o que garante que a distância de P até o eixo é a mesma que P_s ao eixo. Da onde vem que:

$$[T_{\vec{a}_1}(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = 2[proj_{\vec{a}_1} \vec{v}]_{\mathcal{B}} - [\vec{v}]_{\mathcal{B}}. \quad (6)$$

Da definição de rede, os vetores são gerados através de combinação linear com coeficientes inteiros, portanto:

$$\begin{aligned} [T_{\vec{a}_1}(\vec{v})]_{\mathcal{B}} &= 2(x,0) - (x,y) \\ \implies [T_{\vec{a}_1}(\vec{v})]_{\mathcal{B}} &= (x, -y) \\ \implies [T_{\vec{a}_1}(\vec{v})]_{\mathcal{B}} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}. \end{aligned}$$

Analogamente, podemos utilizar a mesma estratégia para construir $[T_{\vec{a}_2}]_{\mathcal{B}}$. Observe que tal construção teve como premissa os vetores primitivos ortogonais. Porém, mesmo para $\mathcal{B} = \{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$ não ortogonal podemos utilizar a ideia da equação (6) para determinar $[T]_{\mathcal{B}}$, no entanto, tal projeção não será mais a ortogonal. A projeção não ortogonal, será dada ao projetor \vec{v} sobre \vec{a}_1 paralelamente à \vec{a}_2 , da onde vem que, para qualquer que seja o vetor \vec{v} projetado, as coordenadas da sua projeção na base \mathcal{B} serão $(x,0)$, conforme ilustrado na Figura 17.

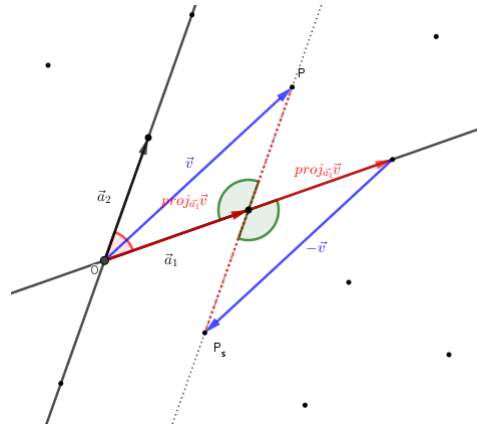
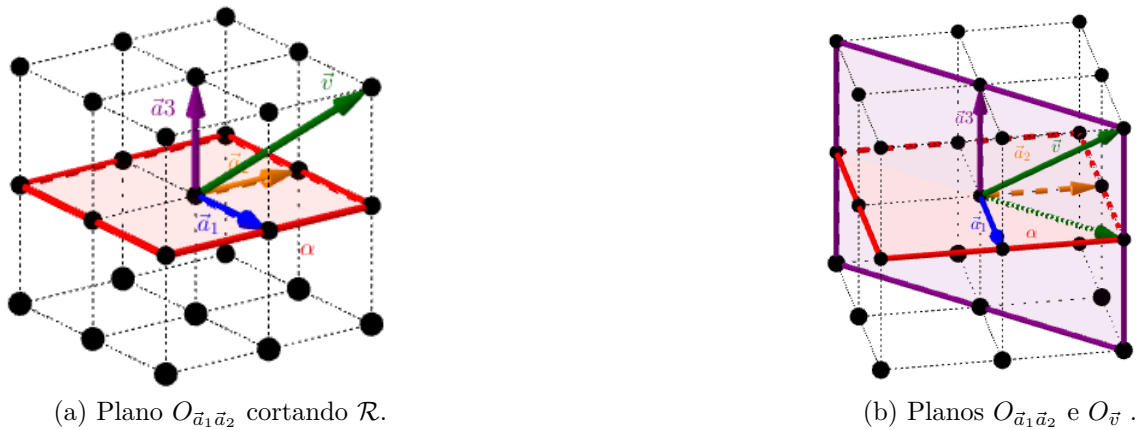


Figura 17 – Exemplo de operação de reflexão sobre uma base não ortogonal.

Fonte: Autoria própria.

Se $\mathcal{R} = \{P(x,y,z) : P = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3\}$, isto é uma rede no espaço, a reflexão ocorrerá em relação aos planos $O_{\vec{a}_1\vec{a}_2}$, $O_{\vec{a}_1\vec{a}_3}$ e $O_{\vec{a}_2\vec{a}_3}$. Desse modo, considere juntamente com \mathcal{R} de \mathcal{B} ortogonal, o plano $\alpha = O_{\vec{a}_1\vec{a}_2}$ como mostra a Figura 18:



(a) Plano $O_{\vec{a}_1\vec{a}_2}$ cortando \mathcal{R} .

(b) Planos $O_{\vec{a}_1\vec{a}_2}$ e $O_{\vec{v}}$.

Figura 18 – Reflexão de um vetor da Rede em Relação ao Plano $O_{\vec{a}_1\vec{a}_2}$.

Fonte: Autoria própria.

Seja $\vec{v} \in \mathcal{R}$, se $\vec{v} \in \alpha$ a reflexão de \vec{v} em relação ao plano será $[T_\alpha(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = [\vec{v}]_{\mathcal{B}}$. Todavia, se $\vec{v} \notin \alpha$, tome o plano dado por \vec{v} e $proj_\alpha \vec{v}$, conforme ilustrado na Figura 18b. Note que, podemos utilizar a ideia da equação (6) para determinar $[T_\alpha]_{\mathcal{B}}$. Portanto, temos que:

$$[T_\alpha(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = 2[proj_\alpha \vec{v}]_{\mathcal{B}} - [\vec{v}]_{\mathcal{B}}.$$

Como os vetores de \mathcal{R} são gerados através da combinação linear com coeficientes inteiros, as coordenadas x e y serão preservadas.

$$\begin{aligned} [T_\alpha \vec{a}_2(\vec{v})]_{\mathcal{B}} &= 2(x, y, 0) - (x, y, z) \\ \implies [T_\alpha(\vec{v})]_{\mathcal{B}} &= (x, y, -z). \end{aligned}$$

Da onde vem:

$$\begin{aligned} [T_\alpha]_{\mathcal{B}} : \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \vec{v} &\rightarrow [T_\alpha(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}. \end{aligned}$$

De forma análoga, podemos construir tal matriz para uma base \mathcal{B} não ortogonal, como fizemos no plano. Para isso, basta tomar a projeção não ortogonal do vetor \vec{v} sobre o plano α paralela à \vec{a}_3 . Por fim, as demais matrizes podem ser construídas da mesma forma.

Definição 6 Dada uma Rede Cristalina \mathcal{R} de base $\mathcal{B} = \{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$, a reflexão de um vetor $\vec{v} \in \mathcal{R}$ é dada por:

$$\begin{aligned} [T_\alpha]_{\mathcal{B}} : \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \vec{v} &\rightarrow [T_\alpha(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [T_\beta]_{\mathcal{B}} : \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \vec{v} &\rightarrow [T_\beta(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [T_\gamma]_{\mathcal{B}} : \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \vec{v} &\rightarrow [T_\gamma(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}. \end{aligned}$$

Onde, $\alpha = O_{\vec{a}_1 \vec{a}_2}$, $\beta = O_{\vec{a}_1, \vec{a}_3}$ e $\gamma = O_{\vec{a}_2, \vec{a}_3}$.

O leitor pode utilizar essa construção dinâmica no GeoGebra para explorar melhor esta operação <<https://www.geogebra.org/m/xbszy252#material/kqftymwa>>.

3.4 Operação de Inversão

A operação de inversão se assemelha a reflexão, porém agora tal operação ocorrerá em relação a origem O do sistema de coordenadas, levando um vetor $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$ ao seu simétrico de mesmo tamanho e direção, porém de sentido contrário.

Definição 7 Dado um vetor \vec{v} , a inversão de um vetor \vec{v} será dada por

$$\begin{aligned} T : \mathbb{R}^n &\rightarrow \mathbb{R}^n \\ \vec{v} &\rightarrow T(\vec{v}) = -\vec{v} \end{aligned}$$

Proposição 3 Seja a base canônica \mathcal{C} , se $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$ então T que leva \vec{v} ao seu simétrico é dado por $[T(\vec{v})]_{\mathcal{C}} = -I_{n \times n}[\vec{v}]_{\mathcal{C}}$.

Demonstração 3 Seja $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$, por definição:

$$\begin{aligned} T(\vec{v}) &= -\vec{v} \\ \implies T(\vec{v}) &= I_{n \times n}(-\vec{v}) \\ \implies T(\vec{v}) &= -I_{n \times n}\vec{v}. \end{aligned}$$

Isto é:

$$[T(\vec{v})]_{\mathcal{C}} = -I_{n \times n}[\vec{v}]_{\mathcal{C}}.$$

Verifica-se na Proposição 3 que tal operação é uma transformação linear, visto que podemos escreve-la através de uma matriz.

3.4.1 Operação de Inversão em Redes Cristalinas

Tal operação não possui restrições para ser considerada uma operação de simetria, quando aplicada sobre um Rede \mathcal{R} . No entanto, vale ressaltar que em \mathcal{R} esta operação ocorrerá apenas sobre os vetores da rede.

Exemplo 4 Seja $\mathcal{R} = \{P(x,y) : P = O + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 \text{ com } x,y \in \mathbb{Z} \text{ e } \vec{a}_1, \vec{a}_2 \in \mathbb{R}^2\}$, realizemos a operação de inversão sobre a rede, isto é, queremos levar os vetores da forma $\vec{v} = \vec{OP}$ ao seu simétrico.

Tome $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (x,y)$, note que a base de vetores não é mais a canônica, pois \vec{v} é gerado por $\mathcal{B} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2)$. Dessa forma, vejamos as coordenadas de \vec{v} em relação a base canônica, isto é, $[\vec{v}]_{\mathcal{C}}$.

Para isso, considere $\vec{a}_1 = (a,b)$ e $\vec{a}_2 = (c,d)$, se $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (x,y)$ então:

$$\vec{v} = x(a,b) + y(c,d).$$

Queremos $[\vec{v}]_{\mathcal{E}} = (\bar{x}, \bar{y})$ tal que:

$$\vec{v} = \bar{x}(1,0) + \bar{y}(0,1).$$

Temos então:

$$(\bar{x}, \bar{y}) = (xa + yc, xb + yd).$$

Isto é, $[\vec{v}]_{\mathcal{E}} = (xa + yc, xb + yd)$, onde:

$$\begin{aligned} [T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} &= -I_{n \times n} [\vec{v}]_{\mathcal{E}} \\ \Rightarrow [T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} xa + yc \\ xb + yd \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -xa - yc \\ -xb - yd \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Vejamos agora as coordenadas de T em relação a base \mathcal{B} .

Utilizando o fato de que $[T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} = (-xa - yc, -xb - yd)$, temos que:

$$(-xa - yc, -xb - yd) = -x(a, b) - y(c, d)$$

Logo, $[T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = (-x, -y) = -I_{2 \times 2} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}$. Analogamente, poderíamos fazer o mesmo para o caso tridimensional. Note que esta é a generalização da Proposição 3, portanto:

Proposição 4 Seja uma base \mathcal{B} de vetores primitivos, se $\vec{v} \in \mathbb{R}^n$ então T que leva \vec{v} ao seu simétrico é dado por $[T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = -I_{n \times n} [\vec{v}]_{\mathcal{B}}$.

Exemplo 5 Seja $\mathcal{R} = \{P(x, y) : P = O + x(2, 0) + y(0, 2) \text{ com } x, y \in \mathbb{Z}\}$ com $\mathcal{B} = \{(2, 0), (0, 2)\}$ tomemos o vetor $[\vec{v}]_{\mathcal{B}} = (1, 1)$ o simétrico de \vec{v} é dado por $[T(\vec{v})]_{\mathcal{B}} = (-1, -1)$. Ou ainda, utilizando a base canônica $[\vec{v}]_{\mathcal{E}} = (2, 2)$ e $[T(\vec{v})]_{\mathcal{E}} = (-2, -2)$, como ilustrado na Figura 19.

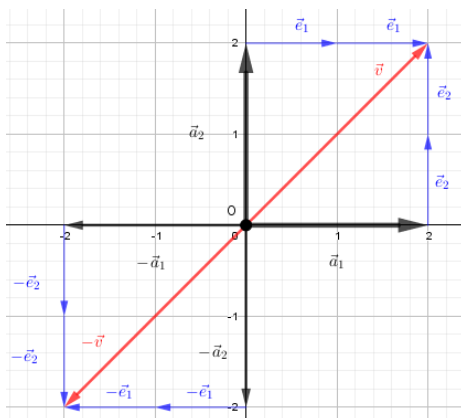


Figura 19 – Exemplo da Operação de Inversão em duas bases diferentes.

Fonte: Autoria própria.

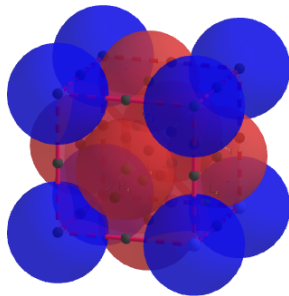
O leitor pode utilizar essa construção dinâmica no GeoGebra para explorar melhor esta operação <<https://www.geogebra.org/m/xbszy252#material/rgv2nbcy>>.

4 ESTRUTURA CRISTALINA E SUAS CARACTERÍSTICAS

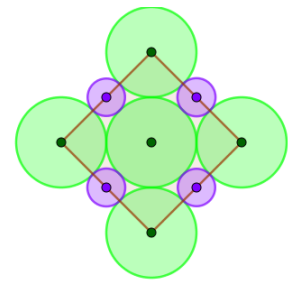
Neste capítulo, utilizaremos o conceito de rede cristalina para definir o que é uma estrutura cristalina. Além disso, será apresentado o modelo utilizado para estudar tais estruturas, a partir desse exploraremos a ideia da repetição no espaço. Por fim, exploraremos algumas aplicações desses conteúdos.

4.1 Modelo atômico de esfera rígida

Este modelo considera os átomos como sendo esferas rígidas. No estudo de cristais, especificamente no caso espacial, estas esferas possuirão como centro um ponto da rede como na Figura 20a:



(a) Espacial.



(b) Plano.

Figura 20 – Exemplo modelo atômico.

Fonte: Autoria própria.

Para utilizar tal modelo no plano, consideremos o corte realizado por um plano formado a partir de três pontos não colineares da rede. Assim, no plano tais átomos serão vistos como círculos, os quais terão como centro um ponto da rede como na Figura 20b:

4.2 Base da Estrutura Cristalina e Estrutura Cristalina

Segundo Kittel (1978, p. 6), determina-se base de uma Estrutura Cristalina o conjunto de átomos associados a cada ponto da Rede, esses elementos são idênticos em sua composição, arranjo e orientação. Assim, defini-se Estrutura Cristalina como sendo a associação da Base da Estrutura Cristalina com os pontos da Rede. Ou seja, de forma simplificada: "rede + base = estrutura cristalina".

A distinção entre as definições da Base de uma Estrutura Cristalina e Rede são extremamente importantes. Para distinguir uma da outra, Ashcroft diz que:

Um cristal físico é descrito, fornecendo-se sua rede de Bravais básica, juntamente com a descrição do agrupamento de átomos, moléculas, íons, etc., dentro de uma determinada célula primitiva. O termo técnico "estrutura cristalina" é usado quando queremos enfatizar a diferença entre o padrão de pontos abstrato formando a rede de Bravais e um cristal físico real ocupando a rede.

Esse padrão de pontos descrito pelo autor, caracteriza um estudo através de um ferramental matemático sobre os parâmetros de rede. Ao associar os átomos a esses pontos, estaremos estudando (modelando) um problema da realidade, onde a posição de cada átomo é relevante para construir determinada estrutura cristalina.

4.3 Célula Unitária e Célula Unitária Primitiva

A principal característica de uma estrutura cristalina é a organização dos seus elementos no espaço de forma periódica. Desse modo, ao se tomar um pedaço da estrutura cristalina é possível construir todo o cristal. Para compreender melhor essa ideia, é necessário entender alguns conceitos. São eles:

Célula unitária: é um polígono tal que quando transladado por vetores primitivos da Rede preenche todo o espaço (\mathbb{R}^2), sobrepondo todos os pontos da rede. Entende-se aqui por transladados por vetores, que cada ponto deste polígono é transladado através de uma combinação linear, isto é,

$$P_t = P_0 + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2, \quad (7)$$

onde x e y são coeficientes inteiros e P_0 é a Origem.

Célula unitária primitiva: é um caso específico da célula unitária onde é considerada a célula de área mínima, isto é, o paralelogramo formado pelos vetores primitivos.

A Figura 21 ilustra a escolha da Célula Unitária e Célula Unitária Primitiva.

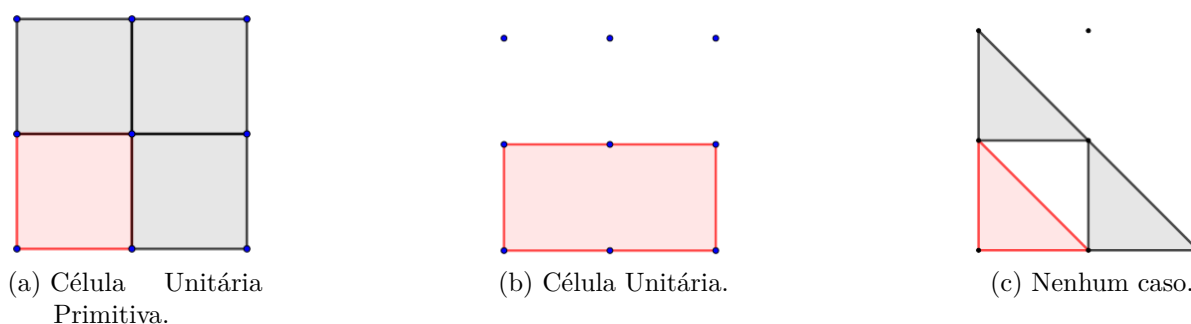


Figura 21 – Exemplos de Células Unitárias.

Fonte: Autoria própria.

Exemplo 1 A fim de exemplificar todas as ideias já trabalhadas, vamos construir um cristal fictício apenas para trabalhar todos os conceitos já vistos. Considere os elementos apresentados na Figura 22:

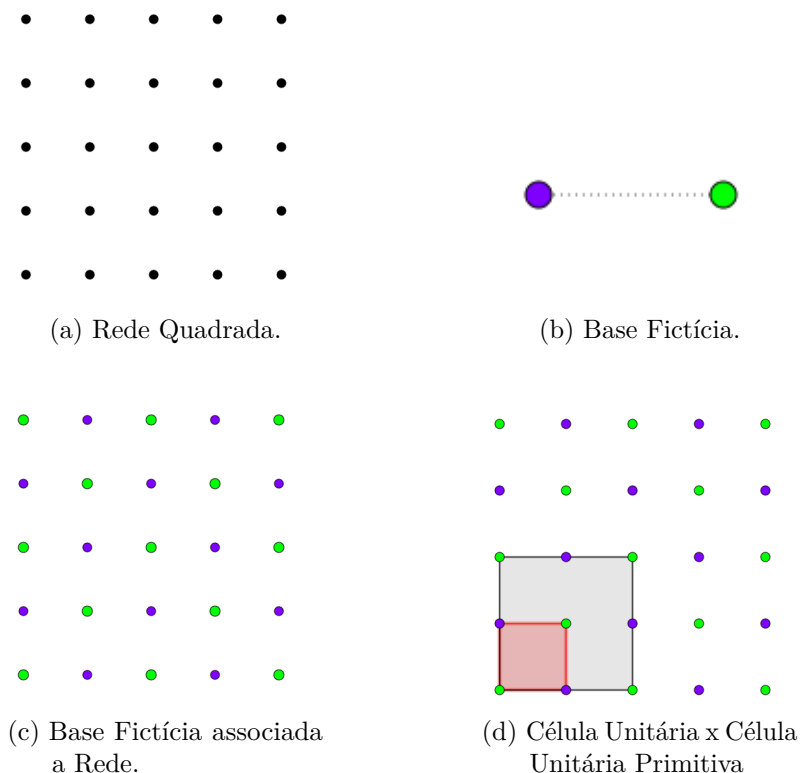


Figura 22 – Exemplo dos elementos que constituem um cristal.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22, temos uma estrutura cristalina formada por uma rede quadrada (item 22a) e uma base fictícia associada a cada ponto dessa rede (item 22c). Note que se não considerarmos as cores nos respectivos pontos, o quadrado de menor área que está formado no item 22d, ao ser trasladado em relação aos vetores primitivos, irá sobrepor todos os pontos e conseqüentemente toda a rede quadrada será gerada a partir dele. Assim, este defini-se como célula unitária primitiva, pois a mesma gera toda a rede.

Após a associação de uma base a rede (considerando agora as respectivas cores para cada ponto), note que ao trasladar a célula unitária primitiva em relação aos vetores primitivos, os pontos receberão uma cor diferente da inicial. Dessa forma, torna-se necessário tomar uma parte da estrutura cristalina maior, de tal forma, que quando trasladada por toda rede, ela venha gerar toda a estrutura cristalina. Determina-se célula unitária o polígono formado, não necessariamente de menor área, que quando trasladado por toda rede, sobrepõe os demais pontos e continua formando a mesma estrutura cristalina, como é o caso do item 22d.

Assim, observe no item d, que geralmente a célula primitiva de rede é menor que a célula primitiva, isso se dá pela característica da base associada a rede.

4.4 Características de uma Estrutura Cristalina

Nesta seção serão feitas algumas considerações relacionadas as características de uma estrutura cristalina. Os valores obtidos a partir dos cálculos aqui apresentados implicam nas propriedades apresentadas pelos cristais. Por exemplo:

1. o número de coordenação dará indícios do parâmetro de rede utilizado em determinada estrutura cristalina;
2. o fator de empacotamento definirá a propriedade do material, como exemplo disso Callister (2013, p. 23) descreve que os metais possuem o fator de empacotamento atômico relativamente elevado;
3. A densidade é uma propriedade única de cada material que serve para identificar uma substância.

Número de Coordenação

Considere o modelo atômico de esferas rígidas descrito na Seção 4.1. Dessa forma, defini-se como **número de coordenação** (NC), como sendo o número de átomos vizinhos em contato a um átomo. Em outras palavras, é o número de esferas tangentes a uma esfera dada.

Por exemplo, dada uma estrutura cristalina de rede cúbica de corpo centrado (CCC) teremos que o número de coordenação desta será 8:

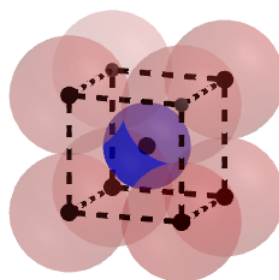


Figura 23 – Exemplo de NC de uma CCC.

Fonte: Autoria própria.

Fator de Empacotamento Atômico (FEA)

Define-se o FEA como sendo a fração do volume que corresponde às esferas sólidas

em uma célula unitária, ou ainda:

$$FEA = \frac{\text{volume total das esferas}}{\text{volume da célula unitária}} = \frac{V_e}{V_c}. \quad (8)$$

Perceba que $FEA \in (0,1)$. Afim de exemplificar, tome o problema como sendo calcular o FEA de uma estrutura cristalina cuja a rede é cúbica de face centrada (CFC) em termos do raio atômico R , como segue na Figura 24:

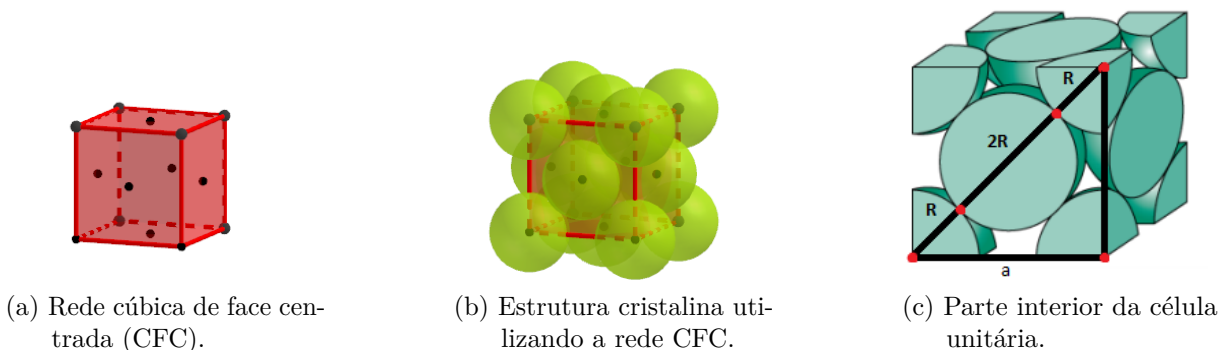


Figura 24 – Exemplo FEA.

Fonte: Autoria própria, Figura 24c ilustrada por Callister (2013, p. 24)

Para isso dividiremos o problema em duas partes. Primeiro determinemos o valor de V_e e V_c em função de R . De início:

$$V_c = a^3 \quad (9)$$

Note na Figura 24c, que o triângulo formado pelas arestas do cubo e a diagonal de valor $4R$ de uma das faces é retângulo, portanto utilizando o Teorema de Pitágoras obtemos:

$$\begin{aligned} (4R)^2 &= a^2 + a^2 \\ \implies 16R^2 &= 2a^2 \\ \implies 8R^2 &= a^2 \\ \implies a &= 2R\sqrt{2} \end{aligned} \quad (10)$$

Substituindo (10) em (9), obtemos o valor de V_c em função de R como sendo:

$$\begin{aligned} V_c &= a^3 \\ \implies V_c &= (2R\sqrt{2})^3 \\ \implies V_c &= 16R^3\sqrt{2} \end{aligned} \quad (11)$$

Por fim, basta determinar o valor de V_e em função de R . Note na Figura 24c que:

$$\begin{aligned} V_e &= 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi R^3}{3} + 8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi R^3}{3} \\ \Rightarrow V_e &= 4\pi R^3 + \frac{4\pi R^3}{3} \\ \Rightarrow V_e &= \frac{16\pi R^3}{3} \end{aligned} \quad (12)$$

Logo, a segunda parte consiste em substituir (11) e (12) em (8), assim obtemos:

$$\begin{aligned} \text{FEA} &= \frac{V_e}{V_c} \\ \Rightarrow \text{FEA} &= \frac{\frac{16\pi R^3}{3}}{16R^3\sqrt{2}} \\ \Rightarrow \text{FEA} &= \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \\ \Rightarrow \text{FEA} &= \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74. \end{aligned} \quad (13)$$

Densidade

A densidade de um material é dada pela fração da massa desse com seu volume. Matematicamente:

$$d = \frac{m}{V}.$$

Cada material possui uma densidade única, por isso, a importância do cálculo da mesma está atrelado ao reconhecimento de determinadas substâncias.

Para as estruturas cristalinas podemos descrever a densidade a partir dos conceitos já apresentados. Note que, $m = nA$, onde n é o número de átomos que cabem dentro da célula unitária e A é a massa atômica de um único átomo. Como a característica principal dos cristais é se repetir ao longo de todo espaço teríamos que:

$$d_c = \frac{nA}{V_c}.$$

Porém por conta do Sistema Internacional de Unidades, os autores acrescentam uma constantes em seu cálculo como sendo:

$$p = \frac{nA}{V_c N_a}, \quad (14)$$

N_a é o número de Avogadro¹

¹O número de Avogadro é a constante $6,023 \cdot 10^{23}$, que indica o número de átomos por mol (uma unidade de medida utilizada para expressar a quantidade de matéria microscópica, como átomos e moléculas). Esta surge na Equação (14) por conta do Sistema Internacional de Unidades (SI). Note que, sua ausência na Equação (14), deixa a expressão na forma $d = \frac{m}{V}$.

Callister (2013, p. 25) apresenta um problema no qual se pede para determinar a densidade do cobre sabendo que o raio atômico dos átomos são de $0,128nm$, o parâmetro de rede é cúbica de face centrada (CFC) e o peso atômico de cada átomo é $63,5g/mol$. Antes de iniciar a solução do mesmo, vale ressaltar que uma característica dessa área é a padronização das unidades de medidas utilizadas. Assim, para começar as unidades que iremos adotar aqui serão g/mol (grama por mol) para a massa atômica, cm^3 para o volume e cm para o raio.

Com as unidades de medidas pré-estabelecidas podemos efetuar os cálculos. Como o parâmetro da rede utilizada é CFC, teremos que $n = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$. Observe a Figura 24c. Logo:

$$p = \frac{4\text{átomos/Célula Unitária} \cdot 63,5g/mol}{V_c \cdot 6,023 \cdot 10^{23}\text{átomos/mol}}$$

Note que há $63,5g$ em cada mol e $6,023 \cdot 10^{23}\text{átomos}$ para cada mol . Portanto fazendo $\frac{63,5}{6,023 \cdot 10^{23}} = 10,54291881 \cdot 10^{-23}g/\text{átomo}$ temos que cada átomo pesa aproximadamente $10,54291881 \cdot 10^{-23}$.

$$p = \frac{4\text{átomos/Célula Unitária} \cdot 10,54291881 \cdot 10^{-23}g/\text{átomo}}{V_c}$$

Ora, se cada átomo pesa $10,54291881 \cdot 10^{-23}$ e a célula unitária possui 4 átomos teremos que a massa total será $4 \cdot 10,54291881 \cdot 10^{-23} = 42,17167524 \cdot 10^{-23}g/\text{célula unitária}$.

$$p = \frac{42,17167524 \cdot 10^{-23}g/\text{Célula Unitária}}{V_c}$$

Por fim, falta determinar V_c para isso utilizemos a Equação (10). Sabendo que $0,128nm = 1,28 \cdot 10^{-8}cm$ teremos:

$$V_c = 16\sqrt{2}(1,28 \cdot 10^{-8})^3 = 4,745313281 \cdot 10^{-23}cm^3/\text{Célula Unitária}.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} p &= \frac{42,17167524 \cdot 10^{-23}g/\text{Célula Unitária}}{4,745313281 \cdot 10^{-23}cm^3/\text{Célula Unitária}} \\ \Rightarrow p &= \frac{42,17167524g/\text{Célula Unitária}}{4,745313281cm^3/\text{Célula Unitária}} \approx 8,89g/cm^3. \end{aligned} \quad (15)$$

Logo a densidade do cobre é aproximadamente $8,89g/cm^3$. Nas referências, a densidade desse material é encontrada como sendo $8,96g/cm^3$, essa divergência se deu por conta dos erros cometidos a cada aproximação realizada. A unidade de medida padrão da densidade é g/cm^3 , verifica-se que a implementação da constante de Avogadro auxiliou na determinação do resultado.

Como conclusão, essas contas só foram possíveis de serem efetuadas dessa maneira por conta do cobre ser uma estrutura cristalina. Note que, determinamos a densidade do mesmo em um nível microscópico por conta da repetição no espaço que essa estrutura apresenta. Por fim, fica como ideia uma atividade interdisciplinar (entre Física, Química e Matemática) voltada ao Ensino Médio ou iniciação científica, na qual além de efetuar os cálculos aqui realizados o aluno terá que determinar a densidade de alguma estrutura cristalina em uma escala real. Note que, será necessário determinar o Volume de sólidos irregulares, assim é possível também explorar a ideia de calcular o volume através de um recipiente com água analisando o deslocamento do nível da água ao submergir um objeto. Para concluir a atividade, o mesmo deverá comparar o resultado obtido em ambas as escalas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os cristais são utilizados em diversas áreas, como exemplo temos aplicações dessas estruturas em indústrias aeronáuticas, automobilísticas e de informática. Portanto, este tema é amplamente estudado por outras áreas como a Física e a Química.

Como característica principal os cristais apresentam uma organização dos elementos que constituem o mesmo, a qual se repete ao longo de todo o espaço. Portanto, ao tratar esses elementos como objetos matemáticos (isto é pontos, vetores, esferas, etc.) foi possível realizar um estudo dessas estruturas por um viés matemático. Sendo assim, este trabalho explorou as aplicações dos conteúdos da Álgebra Linear e Geometria Analítica no estudo das estruturas cristalinas. Como resultado, o mesmo reuniu em um só material todas as principais definições e propriedades envolvidas no estudo dessas estruturas. Este conteúdo foi desenvolvido através de uma pesquisa bibliográfica. Vale ressaltar aqui que houveram dificuldades em realizar as devidas transições matemáticas, visto que para cada transição foi necessário que essa fosse precisa matematicamente e satisfizesse as exigências dos autores, tornando-se assim um trabalho árduo de ser realizado visto que, cada autor apresenta a ideia da sua maneira. Isto foi detalhado nos Apêndices.

Das transições realizadas vale comentar aqui sobre a definição de rede, esta estruturou e possibilitou todo o desenvolvimento do trabalho. De fato, pois ao tratar a rede como um espaço gerado através da combinação linear dos vetores primitivos com coeficientes inteiros, foi possível trabalhar com as operações de simetria através de transformações lineares, quando possível. Para isso, relacionamos essas operações com as matrizes de transformação, realizando as devidas adaptações quando necessário. Além disso, através dos vetores primitivos foi possível também estudar os parâmetros de rede, os quais serviram de base para o estudo das características dessas estruturas. Vale ressaltar que as características estão atreladas ao número de coordenação, fator de empacotamento e densidade, resultados que implicam diretamente nas propriedades desses sólidos.

Em paralelo ao desenvolvimento deste trabalho foram também desenvolvidas construções dinâmicas no GeoGebra. Das quais, foram disponibilizadas através de um link, para auxiliar os estudos do leitor sobre o tema. Essas por sua vez, estão todas reunidas na plataforma GeoGebra compondo um "Livro". Salientamos aqui que Livro é o termo designado pelo GeoGebra para um tipo de material que corresponde a um conjunto de atividades do GeoGebra. O leitor interessado em acessar este Livro, poderá utilizar este link: <<https://www.geogebra.org/m/xbszy252>>.

Por fim, as definições elaboradas bem como as construções podem auxiliar os estudos do leitor sobre cristais. Portanto, este trabalho não só evidencia aplicações dos conteúdos matemáticos de Álgebra Linear e Geometria Analítica, mas também colabora nos estudos dessas estruturas.

Referências

ASHCROFT, N.; MERMIN, N.; OLIVEIRA, M. D. **Física Do Estado Sólido**. CENGAGE DO BRASIL, 2011. ISBN 9788522109029. Disponível em: <books.google.com.br/books?id=gBITYgEACAAJ>. Citado 5 vezes nas páginas 10, 12, 14, 45 e 47.

BRASIL. **Diretrizes Curriculares da Educação Básica**. Secretaria de Estado da Educação do Paraná, 2008. Disponível em: <www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/diretrizes/dce_mat.pdf>. Citado na página 9.

CALLISTER, W. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. LTC, 2013. ISBN 9788521621249. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=7DrqNAEACAAJ>>. Citado 4 vezes nas páginas 37, 38, 40 e 49.

COELHO, F. U.; LOURENCO, M. L. **Curso de Álgebra Linear, Um**. [S.l.]: Edusp, 2001. Citado na página 17.

GEOGEBRA. **O que é o GeoGebra**. 2018. Disponível em: <www.geogebra.org/about>. Citado na página 9.

IBACH, H.; LÜTH, H. **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**. Springer Berlin Heidelberg, 2009. (Advanced texts in physics). ISBN 9783540938040. Disponível em: <books.google.com.br/books?id=qjxv68JFe3gC>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 45 e 52.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Guanabara Dois S. A., 1978. v. 1. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 48.

SCHNEEGANS, S. **Cristalografia e aplicações: no íntimo da matéria**. [S.l.], 2013. Citado na página 8.

SHACKELFORD, J. **Ciência dos materiais**. PRENTICE HALL BRASIL, 2008. ISBN 9788576051602. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=RJzCPgAACAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 49.

Apêndices

APÊNDICE A – ESBOÇO DAS DEFINIÇÕES

Tendo em vista a dificuldade de realizar as devidas transições matemáticas ao longo do trabalho, esse capítulo tem como objetivo mostrar e ressaltar ao leitor como se deu o desenvolvimento dessas. Desse modo, aqui será contemplado o processo de desenvolvimento das principais definições abordadas.

A.1 Definição de Rede Cristalina

Seguem as respectivas definições elaboradas pelos autores:

Definição 8 ... damos duas definições equivalente para rede de Bravais:

- Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada
- Uma rede de Bravais (tridimensional) é o conjunto de todos os pontos, cujas posições são definidas pelos vetores R , da forma:

$$R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3 \quad (16)$$

onde a_1 , a_2 e a_3 são quaisquer três vetores não-coplanares, e n_1 , n_2 e n_3 são quaisquer números inteiros. Então, o ponto R é alcançado, movendo-se n_i passos de comprimento $|a_i|$ na direção de a_i , para $i=1,2$ e 3 . (ASHCROFT; MERMIN; OLIVEIRA, 2011)

Essa definição já levanta dúvidas quanto ao o que o autor descreve como "parece exatamente o mesmo". Além disso, matematicamente a combinação linear descrita pelos três vetores dessa definição deveria gerar outro vetor, porém está resultando em um ponto.

Definição 9 A two-dimesional lattice is spanned by two vectors a and b . Every point on the lattice can be reached by a lattice vector of the form:

$$r_n = n_1a + n_2b \quad (17)$$

where n_1 and n_2 are intergers. (IBACH; LÜTH, 2009).

Ao analisarmos as Definições 8 e 9 o objetivo foi torna-los mais precisas matematicamente. Dessa forma, na Definição 8 foi optado em trabalhar apenas com a segunda parte, a qual se assemelha com a Definição 9. Assim, como ambas trabalham com a ideia de gerar esses pontos via combinação linear com coeficientes inteiros entre dois vetores, as primeiras tentativas tiveram como foco formalizar essa definição para o plano.

Tentativa 1 *Uma Rede de Bravais é formada a partir da translação de um único ponto através dos vetores da base, matematicamente:*

$$R = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2, \quad (18)$$

Onde \vec{a}_1, \vec{a}_2 são vetores L.I não coplanares, além disso não são únicos e $x, y \in \mathbb{Z}$

Esta tentativa teve a finalidade de verificar se estávamos compreendendo o que os autores estavam descrevendo.

Tentativa 2 *Dados x e $y \in \mathbb{Z}$ e \vec{a}_1, \vec{a}_2 vetores linearmente independentes (L.I), uma rede cristalina é um conjunto de pontos da forma:*

$$P = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2, \quad (19)$$

Onde o lado direito dessa equação é a combinação linear de dois vetores resultando portanto em um vetor \vec{v} . Todavia, tal vetor \vec{v} será remetido ao ponto P que é a extremidade do segmento orientado que representa \vec{v} e que inicia na origem do sistema de coordenadas.

Note que em tal tentativa tentamos justificar o fato onde os autores estão somando dois vetores que estão resultando em um ponto. No entanto, pecamos em dizer que x e y são dados, na verdade estes são quaisquer.

Tentativa 3 *Dados \vec{a}_1, \vec{a}_2 vetores linearmente independentes (L.I), uma rede cristalina é um conjunto de pontos da forma:*

$$P = O + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 \quad (20)$$

Onde O é a origem do sistema de coordenadas e $x, y \in \mathbb{Z}$.

Note que matematicamente essa tentativa de definição está muito mais precisa que as anteriores. No entanto, tentamos melhor ainda mais até que chegamos em:

Tentativa 4 *Um conjunto \mathcal{R} de pontos no plano (\mathbb{R}^2) será chamado de **rede cristalina** se existe um sistema de coordenadas com base $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$ e origem no ponto O tal que:*

$$\mathcal{R} = \{P \in \mathbb{E}^2; P = O + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2\} \quad (21)$$

onde $x, y \in \mathbb{Z}$.

Nessa tentativa, buscamos formalizar a ideia da rede cristalina ser de fato um conjunto de pontos. Além disso, buscamos descrever formalmente os conceitos utilizando os conhecimentos de Álgebra Linear. Desse modo, exigimos uma base de vetores, o que significa exigir vetores linearmente independentes.

A.2 Conceituando Célula Unitária e Célula Primitiva de Rede

Essa seção abordará as tentativas de compreender e diferenciar célula unitária e célula unitária primitiva. Talvez fosse interessante separar essa parte em duas seções. No entanto, a maior parte dos autores definem uma em função de outra. Desse modo, seguiremos essa ideia.

Seguem os respectivos conceitos apresentados pelos autores sobre célula unitária primitiva :

Um volume do espaço que, quando transladado através de todos vetores numa rede de Bravais, preenchendo todo o espaço sem sobrepor-se ou deixar vazios, é chamado de célula primitiva ou célula unitária primitiva da rede. (ASHCROFT; MERMIN; OLIVEIRA, 2011).

Note que do ponto de vista matemático tal definição levanta alguns questionamentos. De início, ao descrever como um volume no espaço transladado através de todos os vetores numa rede de Bravais, não se sabe quais elementos matemáticos estão sendo considerados (aresta, pontos ou apenas a região interna). Isso é relevante, pois em seguida os autores exigem que estas translações devem preencher todo o espaço (não evidenciando se este espaço é \mathbb{R}^3 ou a estrutura cristalina) **sem haver sobreposições**. Note que, ao exigir que não hajam sobreposições o problema se torna impossível, pois se a ideia é preencher todo espaço sem deixar vazios, o volume transladado terá interseções com o volume inicial, é so pensar na fronteira. Para esclarecer esta ideia, tome um cubo e translate o mesmo em relação aos vetores formados a partir de suas arestas, a fim de que a cada translação obtenha-se um cubo do lado do outro, o espaço \mathbb{R}^3 será preenchido sem deixar vazios, mas se considerarmos as faces, essas serão sobrepostas a cada translações e ao não considerarmos as faces haverá espaços vazios. Por fim, os autores exigem que esta translações ocorra em relação a todos os vetores da rede de Bravais, seriam esse os vetores primitivos da rede ou os demais vetores que são combinação linear dos vetores primitivos com coeficientes inteiros?

Uma célula unitária é uma região que preenche completamente todo o espaço sem sobrepor-se, quando transladada através de algum subconjunto de vetores da rede de Bravais. A célula unitária convencional é escolhida geralmente maior do que a célula primitiva, mas tendo a simetria requerida. (ASHCROFT; MERMIN; OLIVEIRA, 2011).

Verifica-se que existe uma diferença entre célula unitária e célula primitiva, uma informação valiosa nesta definição é que a célula unitária é geralmente maior que a célula primitiva. No entanto, alguns apontamentos ainda continuam sem esclarecimentos como a sobreposições e aos vetores transladados. Porém, nesta definições os autores determinam que a translação ocorre através de um subconjunto da rede. Seria este os vetores primitivos?

A próxima definição apresentada pode ser um pouco confusa, pois o autor busca definir um conceito em função de outro, o qual ainda não foi estabelecido.

O paralelepípedo definido pelos eixos primitivos a , b , c denomina-se célula primitiva. Uma célula primitiva é um tipo de célula unitária. A célula preencherá todo o espaço pela ação de operações de translação convenientes; uma célula primitiva é uma célula de volume mínimo. (KITTEL, 1978)

Note que em nenhum momento ao longo do trabalho comentamos sobre "eixos primitivos". Entenda-se aqui que os eixos primitivos são aqueles formados a partir dos vetores primitivos da rede, denotado nessa definição como \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Verifica-se que o volume do espaço descrito anteriormente, aqui já é considerado como um paralelepípedo. Além disso, a principal diferença entre a célula primitiva e a célula unitária está no volume, para a célula primitiva além de gerar o espaço se pede que esta tenha volume mínimo.

Tentativa 5 *Define-se célula unitária uma pedaço da estrutura cristalina, que pode ser repetida ao longo do espaço gerando todo o cristal.*

Essa foi a ideia intuitiva do que entendemos por célula unitária. Note que, tal definição além de não possuir uma formalidade matemática, não contempla a questão de espaços vazios descrita na Definição A.2.

Tentativa 6 *Define-se célula unitária como um polígono tal que quando transladado por vetores primitivos da rede preenche todo o espaço (\mathbb{R}^2). Entende-se aqui por transladados por vetores, que cada ponto deste polígono é transladado através de uma combinação linear. Desse modo:*

$$P_t = P_0 + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2$$

Onde x e y são coeficientes inteiros e P_0 a Origem.

Note que, nessa tentativa conseguimos contemplar alguns conceitos e resultados matemáticos. No entanto, ao compararmos com a Definição A.2 verifica-se que tal tentativa está excluindo certos casos, pois a definição exige uma região não necessariamente um polígono. Chegamos a essa conclusão, pois tal tentativa levantou a seguinte dúvida: Esse polígono pode ser não convexo? E a resposta para isso foi sim, como pode ser visto na Figura 25

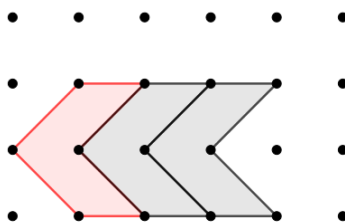


Figura 25 – Exemplo Célula Unitária não Convexa.

Fonte: Autoria própria.

Tentativa 7 Célula Unitária: *é um polígono (Convexo ou Não Convexo) tal que quando transladado por vetores primitivos da rede preenche todo o espaço (\mathbb{R}^2), sobrepondo todos os pontos da rede. Entende-se aqui por transladados por vetores, que cada ponto deste polígono é transladado através de uma combinação linear. Desse modo:*

$$P_t = P_0 + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2$$

Onde x e y são coeficientes inteiros e P_0 a Origem.

Ao ressaltarmos o caso que este polígono pode ser não convexo, lembramos que o polígono é um caso específico de uma região (Figura Plana), exigida pela Definição A.2. Dessa forma, não contemplamos todos os casos. Assim, durante essa etapa surgiram mais dúvidas em relação a definição:

- a Célula Unitária precisa cobrir todos os pontos da rede ou todo o plano?
- Pode existir sobreposições das faces do polígono?
- Precisa obrigatoriamente fazer todas as possíveis translações?

Decidimos então por buscar mais referências sobre essa definição. Dessa forma, encontramos:

A estrutura cristalina tem como característica central sua forma regular e repetitiva. Essa repetição é aparente pela inspeção de um modelo típico de um arranjo cristalino de átomos. Para quantificar essa repetição, temos de determinar qual unidade estrutural é repetida. Na realidade, qualquer estrutura cristalina poderia ser descrita como um padrão. Por uma questão prática, geralmente haverá uma escolha mais simples para servir como unidade estrutural representativa. Essa escolha é conhecida como **célula unitária**. A geometria de uma célula unitária geralmente é um paralelepípedo. O tamanho das arestas da célula unitária e os ângulos entre os eixos cristalográficos são chamados de constantes de rede ou parâmetros de rede. A principal característica da célula unitária é que ela contém uma descrição completa da estrutura como um todo, pois a estrutura completa pode ser gerada pelo empilhamento repetitivo de células unitárias adjacentes, face a face, por todo o espaço tridimensional. (SHACKELFORD, 2008).

A ordenação atômica em sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo. Dessa forma, ao descrever estruturas cristalinas, com frequência torna-se conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidade que se repetem, chamadas **células unitárias**. As células unitárias para a maioria das estruturas cristalinas são paralelepípedos ou prismas que possuem três conjuntos de faces paralelas. Assim sendo, a célula unitária consiste na unidade estrutural básica ou bloco de construção básico de estrutura cristalina e define a estrutura cristalina em virtude da sua geometria e das posições dos átomos no seu interior. Em geral, a conveniência dita que os vértices do paralelepípedo devem coincidir os com os centros dos átomos em forma de esferas rígidas. Além disso, mais de uma única célula unitária pode ser escolhida para uma estrutura cristalina específica; contudo, geralmente usamos a célula unitária que possui o maior grau de simetria geométrica. (CALLISTER, 2013).

Note que os autores estão preocupados em formar a Estrutura Cristalina, não mais o "espaço" (não descrito precisamente pelos autores). Desse modo, para fazer isso eles buscam descrever uma "unidade estrutural básica" que define a Estrutura Cristalina. Para tal, por conveniência é considerado que os pontos da Rede Cristalina coincidam com os centros dos Átomos da Estrutura Cristalina, pois os mesmos estão sendo vistos como esferas. Além disso, esses também serão eventualmente transladados, visto que estão associados aos pontos da Rede. Desse modo, a ideia intuitiva descrita por Shackelford é que se existe uma "Unidade Estrutural", ou ainda, uma Célula Unitária, que apenas com essa ao realizar um empilhamento repetitivo (Translações) com suas faces adjacentes ao longo do espaço tridimensional (\mathbb{R}^3) é possível formar a Estrutura Cristalina. Além disso, Callister descreve que a maioria das células unitárias são paralelepípedos.

Primeiramente tentaremos definir célula unitária no plano. Observe nas definições apresentadas que ora um autor descreve a mesma como uma Região (consideremos aqui como uma figura plana ou um sólido do espaço), ora outro autor descreve como um paralelepípedo (caso espacial). Tal diferença não possui nenhum problema, visto que o paralelepípedo é uma Região. Desse modo, como nosso foco é descrever matematicamente tais conceitos, buscaremos fazer isso da forma mais simples possível.

Verifica-se que os autores estão preocupados em gerar toda a **Estrutura Cristalina** com apenas uma parte da mesma. Isto é, os átomos da base da estrutura cristalina estão associados aos pontos da Rede. Assim, para o caso tridimensional consideremos que tais átomos são esferas. Além disso, essas tem como centro um ponto da Rede Cristalina. Como haverão átomos diferentes, para realizar tal distinção consideremos que átomos distintos possuem raios distintos. Além disso, em eventuais Figuras trataremos tais distinções com cores específicas para cada um deles.

Nas Estruturas Crislinas que estão no plano, iremos considerar os átomos como sendo os círculos que possuem como centro os pontos da Rede. Ao tomarmos um polígono, iremos considerar os círculos associados aos vértices (pontos da rede), bem como, os eventuais círculos internos ao polígono (como pode acontecer ao tomar um hexágono, em uma rede hexagonal). Assim, ao transladarmos esse polígono por todo o espaço (\mathbb{R}^2) devemos gerar toda a Estrutura Cristalina. Desse modo, para tal translação não poderá existir sobreposições de Regiões, como exigido. Entenda-se aqui por sobreposição de regiões, como sendo as sobreposições das regiões poligonais. No entanto, teremos lados adjacentes. Assim, ao transladar tal polígono, círculos distintos não podem se sobrepor. Como na Figura 26.



Figura 26 – Célula Unitária.

Fonte: Autoria própria.

Desse modo, para simplificar nossa definição consideremos um paralelogramo formado pelos vetores da base da estrutura cristalina. Tal que, gere toda a estrutura cristalina. Dessa forma, tal paralelogramo não é o menor possível.

Tentativa 8 Célula Unitária: *é o paralelogramo tal que quando transladado sem sobreposição por vetores primitivos da rede preenche todo o espaço (\mathbb{R}^2), "sobrepondo alguns dos pontos da estrutura cristalina sem altera-los". Entende-se aqui por transladados por vetores, que cada ponto deste polígono é transladado através de uma combinação linear. Desse modo:*

$$P_t = P_0 + x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2,$$

Onde x e y são coeficientes inteiros e P_0 a Origem.

Por hora, respondemos tais perguntas:

- a célula unitária precisa cobrir todos os pontos da rede ou todo o plano? Na verdade, a célula unitária deve preencher ambos, tanto os pontos da rede como todo o plano, pois o objetivo da mesma é gerar a estrutura cristalina.
- Pode existir sobreposições da região poligonal? Não, não pode haver sobreposição. No entanto, tais polígonos compartilham o mesmo lado. Dessa forma, há sobreposições dos átomos. Mas exigimos que tais sobreposições não altere o átomo.
- Precisa obrigatoriamente fazer todas as possíveis translações? Não há como. Pois ao considerar que as translações serão feitas através dos vetores da base, teríamos sobreposições na pergunta anterior.

Verifica-se que nessa tentativa mantemos um caso específico. Onde consideramos um paralelogramo formado pelos vetores da base que gera a rede, obedecendo todas as demais definições.

A.3 Operações de Simetria

Em um aspecto geral, os autores apenas comentam e ilustram as Operações de Simetria de Translação, Rotação, Reflexão e Inversão. Por exemplo, Ibach e Lüth (2009, p. 25) descrevem que a Operação de Rotação como simetria está presente se ao rotacionar a Rede através de um ângulo específico em relação à um certo eixo, isto leva a Rede nela mesma. A Operação de Inversão é descrita como sendo a transformação das coordenadas como sendo $x' = -x, y' = -y, z' = -z$, sendo assim uma reflexão em relação a origem. Por fim, a Operação de Reflexão é considerada pelos autores ainda como uma transformação de coordenadas, onde em relação ao plano O_{yz} esta transformação é dada por $y' = y, z' = z, x' = -x$.

Como tais operações de simetria se assemelham as transformações de rotação e reflexão, optamos por realizar uma abordagem utilizando essas ferramentas. Desse modo, de início construímos tais operações de simetria como Transformações Lineares (quando foi possível) e restringimos para que essas fossem consideradas Operações de Simetria. No entanto, em um primeiro momento não especificamos a base de coordenadas que estávamos utilizando. Note que, das definições apresentadas pelos autores Ibach e Lüth (2009, p. 25), também não há especificado qual base é essa. Porém, da maneira que está definido há indícios que esta seja a base de vetores primitivos, isto é, a base de vetores que gera a Rede. Portanto, reformulamos nossa definição e acrescentamos as coordenadas em relação a base de vetores primitivos. Por fim, construímos tais matrizes de transformação, exemplificando o resultado de cada operação.