

## CAPÍTULO III – CRISTALOGRAFIA

### 3.1. INTRODUÇÃO

O estado sólido ou estado condensado da matéria é constituído por átomos, moléculas e iões ligados fortemente entre si, de forma que os seus movimentos no espaço sejam restritos e como resultado, eles apresentam uma estrutura rígida. A natureza e as propriedades dos sólidos dependem do tipo de forças que unem os átomos, moléculas e iões entre si. Os sólidos são classificados em *crystalinos* ou *amorfos*.

Neste capítulo, efectuar-se-á uma abordagem de uma das formas de estrutura da matéria, a chamada estrutura cristalina.

### 3.2. ESTRUTURA CRISTALINA

O termo estrutura cristalina entende-se como um conjunto de átomos periodicamente distribuídos no espaço, formando uma rede.

Um cristal pode ser descrito como um conjunto de átomos dispostos numa rede definida por três vectores linearmente independentes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , chamados *vectores fundamentais de translação*, tais que o arranjo atómico é, em todos os aspectos, semelhante quando observado de dois pontos com vectores posição  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ , relacionados através de

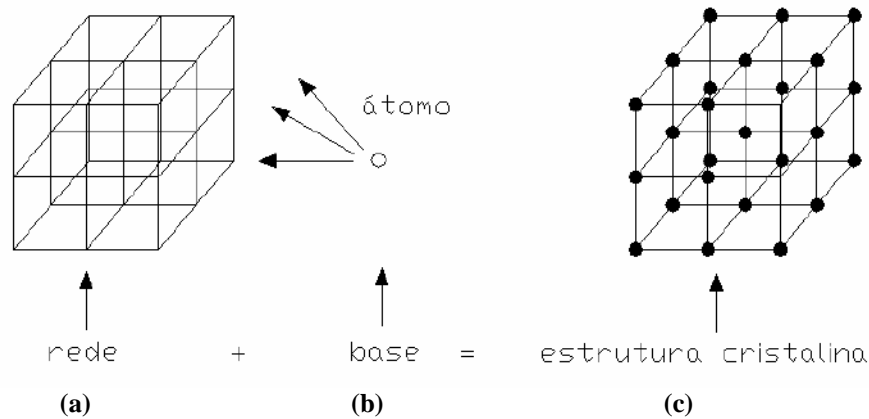
$$\vec{r}' = \vec{r} + h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (3.1)$$

com  $h$ ,  $k$  e  $l$  inteiros arbitrários. Com  $\vec{r}$  fixo, ao conjunto de pontos que se obtêm variando  $h$ ,  $k$  e  $l$  na equação (3.1) dá-se o nome de *rede cristalina ou de Bravais*.

De acordo com as definições apresentadas, não se deve confundir os conceitos de cristal e de rede cristalina. Ao passo que rede cristalina é uma abstracção matemática que consiste num conjunto de pontos idênticos dispostos regular e periodicamente no espaço, o cristal é formado por um conjunto de átomos que podem nem sempre ser todos da mesma

espécie química. A estrutura do cristal pode ser gerada sobrepondo a cada ponto da rede cristalina uma base (ou motivo) de átomos, idêntica para todos os pontos da rede. Assim, a relação entre cristal, rede cristalina e motivo pode ser simbolizada como

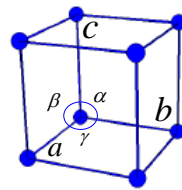
$$\text{rede} + \text{base} = \text{cristal}$$



**Figura 3.1 – Ilustração de uma rede cúbica simples (a) e de uma base composta por um único átomo (b), como descrição de estrutura cristalina (c)**

Os vectores da rede cristalina são os vectores que unem dois quaisquer pontos da rede. Quando estes podem ser escritos como combinações lineares, com coeficientes inteiros dos vectores fundamentais, dizem-se *vectores fundamentais primitivos*.

Visto que todas os paralelogramos da rede mostrada na figura 3.1 são idênticos, nós podemos escolher um como sendo a menor porção da rede reproduzida no espaço.



**Figura 3. 2 – Célula unitária**

O paralelogramo que, por repetição, é capaz de gerar todo o cristal denomina-se *célula unitária*. A célula unitária é então um paralelogramo constituído por um número finito de átomos que ocupam um determinado volume. Uma *célula unitária é primitiva* quando contém um só ponto da rede e não primitiva quando contém mais do que um ponto. Desta forma, um ponto da rede no interior de uma célula pertence somente a essa célula e

um ponto no vértice de uma rede é partilhada por oito células. Saliente-se que por *ponto da rede* entende-se um átomo ou conjunto de átomos que se repete ao longo da rede [26].

Para uma dada rede cristalina a célula unitária não é, em geral, única. Contudo os volumes de qualquer uma das células unitárias primitivas são iguais [27]. A forma e o tamanho de uma célula unitária podem ser descritos pelos três vectores anteriormente referidos. Estes vectores definem a célula em termos de comprimento, sendo designados por *eixos cristalográficos* e, juntamente com os ângulos formados entre eles, constituem os *parâmetros da rede* de uma determinada célula unitária. É de salientar que os vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  definem, não somente a célula unitária, mas também todos os pontos da rede. Por outras palavras, o conjunto de todos os pontos da rede pode ser originado por operações de translação dos vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , a partir de um único ponto dessa rede [26].

Atribuindo relações específicas aos comprimentos segundo os eixos cristalográficos ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) e os ângulos entre eles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), podem construir-se sete tipos de células unitárias primitivas com diferentes formas e tamanhos, as quais se denominam por sistemas cristalinos.

### 3.3. SISTEMAS CRISTALINOS E REDES DE BRAVAIS

August J. Bravais, em 1848 demonstrou ser possível geometricamente a construção de 14 tipos de células unitárias, ou seja, todas as redes cristalinas possíveis podem ser geradas por 14 tipos de células. Estas células são chamadas células de Bravais e podem ser agrupadas em 7 sistemas cristalinos [28].

A classificação das redes cristalinas faz-se em termos das operações de simetria que cada uma aceita. As operações de simetria dos cristais irão ser abordadas mais à frente.

Os cristais transparentes podem ser divididos em três grupos considerando as suas características ópticas.

Grupo I: A este grupo pertencem os cristais do sistema cúbico. As três direcções são equivalentes e coincidem com os eixos dieléctricos, onde  $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$ , e  $D = \epsilon E$ . Estes cristais são opticamente isotrópicos.

Grupo II: Os cristais pertencentes aos sistemas: tetragonal, hexagonal e trigonal são opticamente anisotrópicos, visto que as suas propriedades ópticas variam com a direcção

de propagação dos raios luminosos. Estes cristais podem ainda ser classificados em uniaxiais uma vez que só possui um eixo óptico.

**Grupo III:** Neste grupo estão inseridos os cristais pertencentes aos sistemas ortorrômbico, monoclinico e triclinico. Neste grupo os cristais são opticamente anisotrópicos e biaxiais, uma vez que têm mais que um eixo óptico, ou seja, possuem duas direcções em torno das quais existe uma distribuição atômica simétrica.

Na tabela 3.1 estão presentes os 7 sistemas cristalinos, as características dos parâmetros da rede – relações entre os comprimentos dos eixos cristalográficos, os ângulos entre eles e ainda os elementos de simetria existentes em cada grupo [ 29,30].

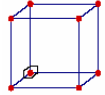
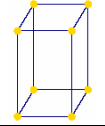
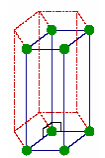
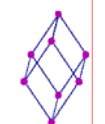
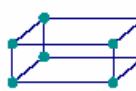
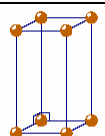
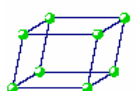
	Sistema Cristalino	Geometria da célula unitária	Parâmetros da célula	Elementos de simetria
<b>Grupo I</b>	Cúbico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	4 eixos simetria 3
<b>Grupo II</b>	Tetragonal		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	1 eixo simetria 4 (ou $\bar{4}$ )
	Hexagonal		$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	1 eixo simetria 6 (ou $\bar{6}$ )
	Trigonal		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 eixo simetria 3 (ou $\bar{3}$ )
<b>Grupo III</b>	Ortorrômbico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	3 eixos simetria 2
	Monoclinico		$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	1 eixo simetria 2 (ou $\bar{2}$ )
	Triclinico		$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Sem eixo de simetria

Tabela 3.1 – Classificação dos cristais por sistemas cristalinos

Como já foi referido, existem 14 tipos de redes espaciais ou de Bravais, derivadas da combinação de comprimentos de eixos e ângulos interaxiais. As 14 redes de Bravais são

representadas por símbolos. A simbologia mais utilizada é a de Hermman-Mauguin ou notação internacional. A célula primitiva ou simples é representada pelos símbolos  $P$  ou  $R$  (célula primitiva romboédrica) e as células não primitivas são representadas pelos símbolos  $I$ ,  $F$  ou  $C$ , conforme se trate respectivamente de uma célula unitária de corpo centrado, face centrada ou base centrada [31].

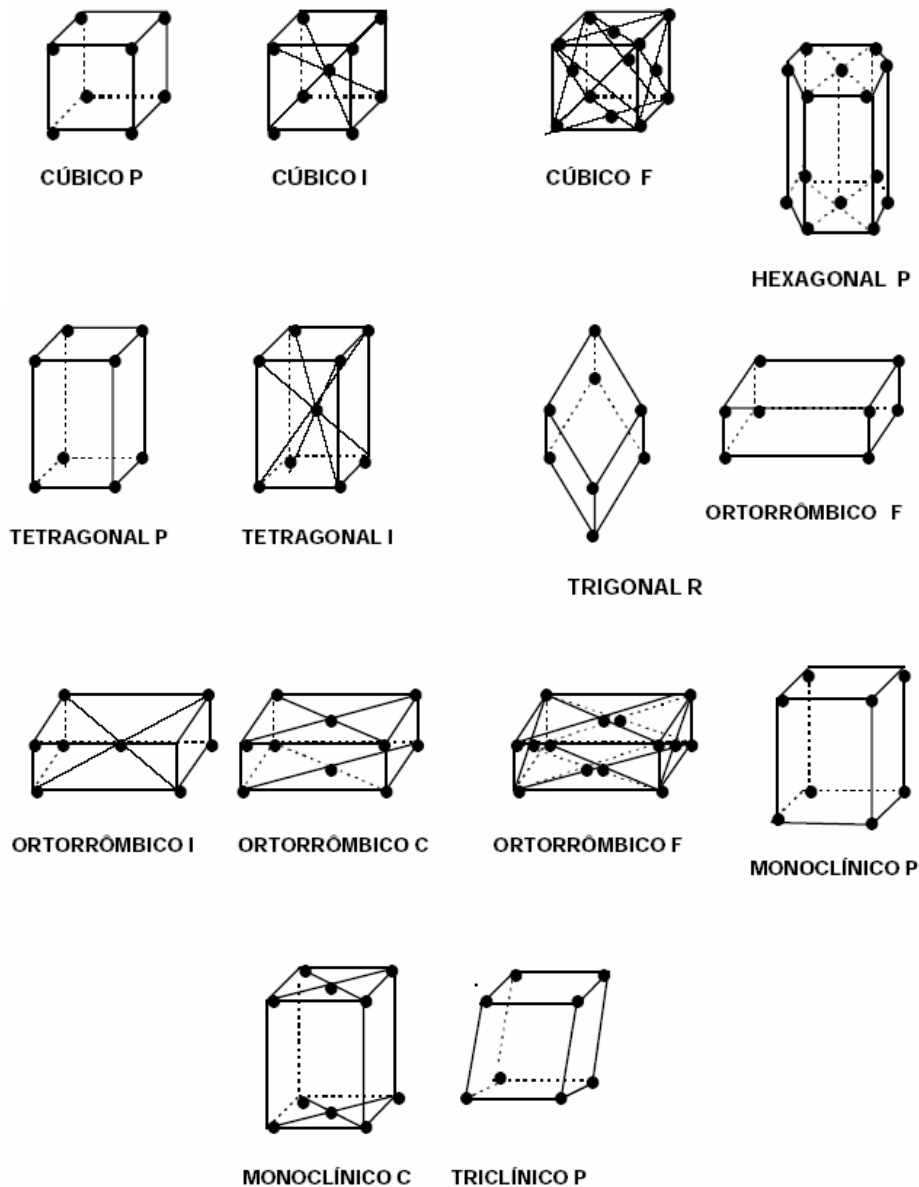


Figura 3.3– Relação entre os sistemas cristalinos e redes de Bravais.

### 3.4. PLANOS CRISTALOGRÁFICOS E ÍNDICES DE MILLER

Um cristal é constituído por um plano de átomos que se encontram separados a uma distância  $d$ , mas podem encontra-se diversos planos com espaçamentos diferentes entre eles. O conhecimento dos planos dos cristais é importante dado que, muitas das propriedades dos materiais, variam conforme o plano usado para medir a propriedade. Como exemplo de propriedade que varia conforma o plano, temos os chamados *planos de clivagem* dos cristais, conhecidos empiricamente desde os primórdios da humanidade. Os cristais podem ser clivados com maior facilidade ao longo de certos planos cristalográficos. Esta propriedade está relacionada com o número de ligações químicas e as forças destas ligações perpendiculares ao plano em questão. Quanto menor for este número e/ou menor forem as intensidades das ligações, mais fácil a separação do cristal ao longo desse plano.

Um *plano cristalino* é definido por três pontos não colineares da rede cristalina. Devido à regularidade da rede, um plano cristalino contém, para além dos três pontos de rede que o definem, um número infinito de outros pontos da rede que formam, nesse plano, uma rede cristalina bidimensional. Também por causa desta regularidade, é possível, dado um qualquer plano cristalino definir uma infinidade de outros planos cristalinos, paralelos ao primeiro. Os *índices de Miller* constituem uma forma prática de especificar a orientação de uma destas famílias de planos cristalinos paralelos. Para cada família, definem-se da seguinte forma:

- tomando, na família considerada, o plano que mais se aproxima da origem da célula unitária, determinam-se as distâncias que a separam dos pontos em que o plano escolhido intersecta as direcções dos vectores fundamentais  $a, b, c$ , e exprimem-se estas distâncias em unidades de  $a, b, c$ , respectivamente;
- tomam-se os inversos das unidade  $a, b, c$ , e reduzem-se a três inteiros nas mesmas proporções relativas, tendo o cuidado de eliminar eventuais factores comuns. O resultado é apresentado entre parêntesis curvos, sem separadores.

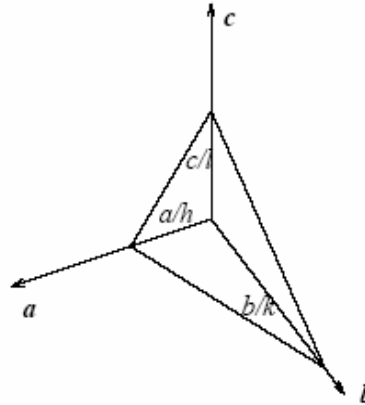


Figura 3.4 – Planos cristalinos com índices  $(hkl)$

Para o plano apresentado na figura 3.4, os índices de Miller são  $(hkl)$ , se os inteiros  $h$ ,  $k$  e  $l$  não tiverem divisores comuns. Também para os índices de Miller segue-se a convenção de colocar o sinal “-“ sobre os índices negativos; por exemplo  $(hk\bar{l})$ , indica intersecção negativa ao longo do eixo  $c$ . Se um dado plano é paralelo a um dos eixos fundamentais, então não o intersecta obviamente e o valor do índice de Miller correspondente é, por definição, zero. Por exemplo, a família de planos paralelos ao plano definido pelos vectores fundamentais  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  tem índices de Miller  $(001)$  [32].

Os índices de Miller de um plano têm uma interpretação geométrica na rede directa (rede cristalina), o que por vezes constitui uma alternativa à definição da mesma.

Analogamente podemos definir *direcções cristalográficas*. Estas também são expressas por três números inteiros que mantêm a mesma relação que os componentes de um vector na direcção considerada. Os componentes de um vector são dados como múltiplos dos vectores de base da rede geométrica. Os índices que especificam a direcção são representados pela notação  $[uvw]$ , indicando a direcção de uma linha da origem a um ponto de coordenadas  $u, v, w$ .

Do ponto de vista cristalográfico, existem várias direcções e planos que são equivalentes, cuja ordem dos índices de Miller só depende da escolha arbitrária da origem dos eixos. Um conjunto de direcções equivalentes é representado por  $\langle uvw \rangle$ .

### 3. 5. SISTEMAS E GRUPOS PONTUAIS

Uma das características mais importantes de um cristal é a simetria, já que a simetria de um cristal determina a simetria das propriedades físicas.

Um estudo da simetria de um cristal é importante para compreender certos processos dinâmicos como as transições de fase, nas quais ocorrem quebras de simetria [31].

A própria ideia de periodicidade tem implícita a ideia de que devem existir certas simetrias nos cristais. Desta forma, a própria translação é um elemento de simetria, só que só é apreciável quando é considerada à escala atômica (relaciona grupo de átomos). Considera-se portanto que, no modelo microscópico ou macroscópico do cristal, a translação pode-se contemplar como um elemento de simetria ou não, respectivamente.

A simetria que descreve o modelo macroscópico chama-se *simetria pontual* ou *finita*, ao passo que a simetria que descreve o modelo microscópico chama-se *simetria espacial* ou *infinita* [33].

De forma a perceber a natureza periódica e o arranjo dos cristais é necessário conhecer as *operações de simetria*. Se todas as propriedades do espaço permanecem invariáveis depois da aplicação de uma operação, essa operação designa-se *operação de simetria*. Por definição, as distâncias e ângulos entre pares de pontos são conservados.

Para um cristal, uma operação de simetria é aquela em que há uma permuta de posições dos átomos, resultando num cristal com aparência igual à que tinha antes da operação [31].

Essas operações são feitas com base nos *elementos de simetria*. Sendo os elementos de simetria pontos, eixos ou planos em relação aos quais são realizadas essas mesmas operações [34]. Combinando estes elementos de simetria com as translações características de um cristal, surgem novos elementos de simetria como componentes de deslizamento.

Cada operação de simetria altera a posição do cristal, colocando-o noutra posição de simetria. Um exemplo de uma operação de simetria é a operação de *rotação em torno de um eixo*, ou seja, se todas as propriedades do espaço permanecerem invariáveis após uma rotação de  $2\pi/n$  em torno desse eixo, pode designar-se o eixo de rotação por eixo de simetria de ordem  $n$  [34]. Um outro exemplo de uma operação de simetria é a operação matemática que transforma o conjunto de coordenadas  $(x, y, z)$  em  $(-x, -y, -z)$ . Os



cristais nos quais se verifica esta última operação de simetria designam-se por centrossimétricos.

Em conclusão, as operações de simetria fundamentais são translações, rotações em torno de eixos que passam por uma origem, reflexões em relação a planos que contêm a origem e inversões relacionadas com um centro de simetria no cristal.

Para além das operações referidas anteriormente, ainda existem outras denominadas operações compostas, uma vez que resultam do produto de duas operações distintas. As operações compostas são rotação helicoidal, reflexão deslizante, rotorreflexão e rotoinversão.

Os elementos e grupos de simetria são designados por notações abreviadas, que informam as propriedades de simetria da estrutura cristalina. Existem dois tipos de nomenclatura: a mais antiga, conhecida como “Notação de Schoenflies” e a mais recente “nomenclatura de Hermann-Mauguin” [31].

Elementos de simetria	Símbolos Hermann-Mauguin
Eixo de simetria de rotação	1,2,3,4,ou 6
Eixo de simetria de inversão rotatória	$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
Plano de simetria ou planos de reflexão	$m$

**Tabela 3. 2 – Nomenclatura de Hermann – Mauguin dos elementos de simetria**

O conjunto das operações de simetria que transforma a estrutura de um cristal nela própria, considerando um ponto fixo, constitui os 32 *grupos cristalográficos pontuais*. Estes 32 grupos pontuais podem ser formados a partir dos sete sistemas cristalinos considerando as diferentes maneiras de reduzir a simetria.

É importante estabelecer uma relação entre as propriedades físicas e a simetria, e pode demonstrar-se que num cristal centrossimétrico não ocorre Geração de Segunda Harmonia (GSH). Salienta-se ainda que dos 32 grupos pontuais, 21 não possuem um centro de simetria. A ausência deste centro de simetria é essencial mas não suficiente no aparecimento de algumas propriedades físicas dos cristais, tais como a actividade óptica, a piezoelectricidade e a piroelectricidade. A actividade óptica encontra-se associada a 15 dos 21 grupos pontuais não centrossimétricos e, a piezoelectricidade, a 20 desses grupos.

Qualquer propriedade física estudada num cristal apresenta uma simetria que inclui a simetria do grupo pontual desse cristal. Este enunciado – *Princípio de Neumann* -

constitui o postulado fundamental da física do estado sólido e é válido para todas as propriedades direcionais, representáveis ou não por tensores [35].

Na tabela 3.3 são apresentados os 32 grupos pontuais que se distribuem pelos sete sistemas cristalinos.

SISTEMA	GRUPO PONTUAL
Triclínico	$\bar{1}$ ; 1; $I$
Monoclínico	2; m; 2/m
Ortorrômico	222; mm2; mmm
Tetragonal	$\bar{4}$ ; 4; $\bar{4}$ ; 4/m; 422; 4mm; $\bar{4} 2m$ ; 4/mmm
Trigonal/ Romboédrico	$\bar{3}$ ; 3; $\bar{3}$ ; 32; 3m; $\bar{3} m$
Hexagonal	$\bar{6}$ ; 6; $\bar{6}$ ; 6/m; 622; 6mm; $\bar{6} m 2$ ; 6/mmm
Cúbico	23; m3; 432; $\bar{4} 3m$ ; m3m

Tabela 3.3 - Relação entre sistemas cristalinos e grupos espaciais.

Adaptado. [32]

### 3.6. GRUPOS ESPACIAIS

A simetria que relaciona os átomos e a célula unitária deve considerar os vários elementos de simetria e as operações translacionais. Os elementos de simetria, em conjunto com as operações de translação, produzem elementos de simetria adicionais em vários pontos da célula unitária. Quando as translações possíveis agem nas simetrias dos grupos pontuais, o resultado são os 230 *grupos espaciais* que descrevem a organização dos átomos ou moléculas na célula unitária. O conjunto das operações de simetria que transformam um

crystal periódico e tridimensional nele próprio designa-se por Grupo Cristalográfico Espacial.

Uma parte dos grupos cristalográficos espaciais obtêm-se por combinação dos 32 grupos pontuais com as 14 redes de Bravais (P, I, F) e, os restantes, resultam de operações adicionais, perfazendo um total de 230 grupos espaciais.

Um grupo espacial representa-se por letra maiúscula que indica o tipo de rede (P, C, I, F ou R) seguido pelo símbolo do grupo pontual, onde os eixos de rotação e planos de reflexão são ampliados para incluir os eixos helicoidais e os planos de deslizamento.

Os 230 grupos espaciais distribuem-se nos sistemas cristalinos da seguinte forma: sistema cúbico (36), hexagonal (27), trigonal (68), ortorrômbico (59), monoclinico (13) e triclinico (2) [35].

### 3.7. TENSOR DIELECTRICO E INDICATRIZ ÓPTICA

A generalidade dos meios materiais utilizados para controlar e modificar as propriedades de propagação da luz é de natureza anisotrópica (essencialmente anisotropia eléctrica).

Num sistema de coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  orientado arbitrariamente, a relação entre os vectores deslocamento eléctrico e campo eléctrico não são em geral paralelos, podendo-se relacionar as componentes destes dois vectores na forma:

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{xx} E_x + \varepsilon_{xy} E_y + \varepsilon_{xz} E_z \\ D_y &= \varepsilon_{yx} E_x + \varepsilon_{yy} E_y + \varepsilon_{yz} E_z \\ D_z &= \varepsilon_{zx} E_x + \varepsilon_{zy} E_y + \varepsilon_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.2)$$

Estas relações podem ser escritas numa forma mais compacta:

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} E_j \quad (3.3)$$

onde  $i, j = 1$  para  $x$ ,  $2$  para  $y$  e  $3$  para  $z$ .

Alternativamente, as relações dadas na equação (3.2) podem apresentar-se na seguinte forma matricial:

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}}_{\varepsilon} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

A matriz  $3 \times 3$  na equação (3.4) corresponde ao *tensor dieléctrico*,  $\varepsilon$ . Em geral, as componentes  $\varepsilon_{ij}$  deste tensor são nove. Contudo, pode mostrar-se que, no caso de um meio não – absorvente, o tensor dieléctrico é real e simétrico, pelo que as suas componentes independentes reduzem-se a seis. Essas componentes reduzem-se apenas a três por uma escolha adequada do sistema de coordenadas. Neste sistema de coordenadas, cujos eixos são paralelos aos chamados eixos principais, a matriz  $3 \times 3$  na equação (3.4) torna-se diagonal e os seus elementos não nulos são chamados valores principais de  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Nesta situação, têm-se as relações:

$$D_x = \varepsilon_x E_x, D_y = \varepsilon_y E_y, D_z = \varepsilon_z E_z \quad (3.6)$$

A densidade de energia eléctrica é dada por [12]:

$$U_E = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

Considerando o sistema de coordenadas definido pelos eixos principais, esta equação pode ser rearranjada e escrita na forma:

$$U_E = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{D_x}{\sqrt{\varepsilon_x}} \right)^2 + \left( \frac{D_y}{\sqrt{\varepsilon_y}} \right)^2 + \left( \frac{D_z}{\sqrt{\varepsilon_z}} \right)^2 \right\} \quad (3.8)$$

É habitual normalizar-se a expressão anterior no espaço de coordenadas fazendo:

$$x \equiv \frac{D_x}{2U_E}, y \equiv \frac{D_y}{2U_E}, z \equiv \frac{D_z}{2U_E} \quad (3.9)$$

e introduzindo os índices de refração principais.

$$n_x = \sqrt{\varepsilon_x}, n_y = \sqrt{\varepsilon_y}, n_z = \sqrt{\varepsilon_z} \quad (3.10)$$

Substituindo (3.9) e (3.10) na equação (3.8) da densidade de energia obtém-se:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (3.11)$$

A equação (3.11) representa um elipsóide de índices ou *indicatriz óptica* cujos componentes são os índices de refração principal  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  [36].

A óptica cristalina estuda-se através de uma superfície de referência, “*indicatriz óptica*”, que ajuda a visualizar as relações geométricas. Estas superfícies de referência servem para explicar como variam os índices de refração de um material transparente de acordo com a direcção de vibração da onda luminosa no material. Assim, cada raio vector da indicatriz representa uma direcção de vibração cujo comprimento é proporcional ao índice de refração do cristal para as ondas que vibram paralelamente àquela direcção. Consoante a classe dos cristais, a forma da indicatriz é diferente: para cristais isotrópicos, a indicatriz tem a forma de uma esfera; para os cristais anisotrópicos, pode tomar a forma de um elipsóide de revolução ou de um elipsóide triaxial consoante se trate, respectivamente, de cristais uniaxiais ou biaxiais.

As indicatrizes dos cristais são figuras abstractas, ou seja, não podem ser observadas ao microscópio. Por outro lado, essa abstracção permite-nos localizar e determinar os índices de refração associados às diferentes faces e secções do cristal.

De acordo com as propriedades de simetria cristalográfica dos meios materiais, podemos classificá-los em três grandes grupos: Isotrópicos, anisotrópicos uniaxiais e anisotrópicos biaxiais.

### 3.7.1. CRISTAIS ISOTRÓPICOS

Num *crystal isotrópico*, ou seja, um cristal opticamente homogéneo, o índice de refração é constante, independente da direcção considerada, ou seja, a onda luminosa propaga-se com a mesma velocidade em todas as direcções. Assim, as indicatrizes destes cristais serão esféricas cujos raios vectores são proporcionais aos seus índices de refração, conforme mostra a figura 3.5. Dada a homogeneidade dos cristais, somente aqueles que cristalizam num sistema de maior simetria serão isotrópicos, ou seja, aqueles do sistema cúbico. No outro extremo, substâncias homogéneas que não possuam nenhum arranjo cristalino também são isotrópicos [37].

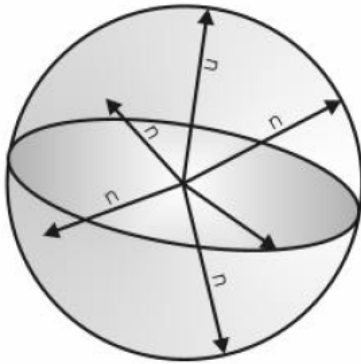


Figura 3.5 – Representação de uma indicatriz isotrópica, que corresponde a uma esfera cujo raio é proporcional ao índice de refração do cristal ( $n$ ).

A propagação de um raio de luz que atravessa um cristal isotrópico é bastante simples de avaliar, uma vez que este não promove o fenómeno de dupla refração e, assim, o raio de luz que parte do polarizador atravessa o cristal sem mudar a direcção de vibração. Mesmo que o raio incidente não seja polarizado, ao atravessar o cristal, continuará da mesma forma.

Como já foi referido anteriormente, os materiais isotrópicos têm como elipsóide de índices uma esfera, ou seja, os três semi-eixos são iguais, o que significa que os índices de refração são iguais em qualquer direcção,  $n_x = n_y = n_z = n_0$ . O tensor dieléctrico é da forma diagonal escalar [36]:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \text{ ou } \varepsilon = n^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

### 3.7.2. CRISTAIS ANISOTRÓPICOS

Os cristais anisotrópicos são aqueles que apresentam mais do que um índice de refração nas diferentes direcções de propagação da luz no seu interior e as respectivas indicatrizes são representadas por elipsóide de revolução de dois ou três eixos, onde cada um deles (também chamados raios vectores) representa um índice de refração.

Quando o raio de luz incide sobre uma superfície de um cristal anisotrópico transparente sofre o chamado “fenómeno de dupla refração”, ou seja, ao se refractar são produzidos dois raios de luz distintos que vibram em planos perpendiculares entre si e se propagam no interior do cristal.

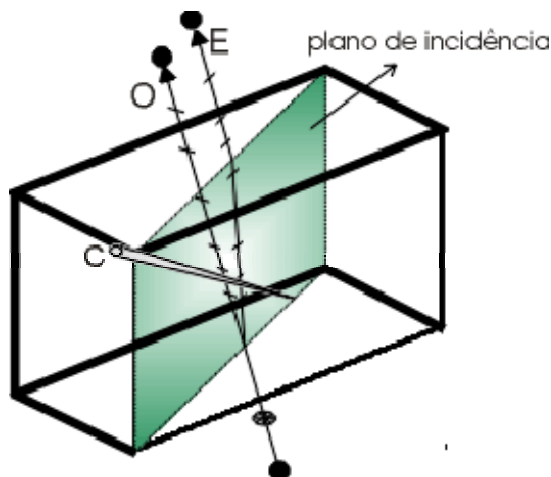


Figura 3.6 – Raio de luz não polarizado que incide num cristal de calcite e sofre o fenómeno de dupla refração. O raio ordinário (O) vibra perpendicularmente ao plano de incidência e é aquele que não sofre desvio ao atravessar o cristal, ao contrário do extraordinário (E), cuja direcção de vibração é paralela àquele plano.

Por regra, os raios refractados produzidos por este fenómeno são denominados de ordinário (O) e extraordinário (E), sendo que o ordinário segue a lei de Snell para a refração, enquanto que o extraordinário não. A direcção de vibração do raio extraordinário está contida no plano de incidência, que também contém o eixo cristalográfico “*c*” do cristal, enquanto que o ordinário é perpendicular a ele (ver figura 3.6).

Os cristais anisotrópicos são divididos em dois grandes grupos denominados: uniaxiais e biaxiais.

### 3.7.2.1. CRISTAIS UNIAXIAIS

A indicatriz de uma substância anisotrópica uniaxial é um elipsóide de revolução com dois eixos principais, denominados de “E” e “O”, cujos comprimentos são proporcionais, respectivamente, aos índices de refração dos raios extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ) e são chamados de *direcções de vibração ou privilegiadas* dos cristais.

Supondo que  $z$  representa o eixo de maior simetria, a equação (3.11) é escrita para uma indicatriz uniaxial como:

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad (3.13)$$

Na figura 3.7 está representada uma indicatriz uniaxial, onde o comprimento do raio vector “E” é maior do que o de “O”, ou seja,  $n_e > n_o$ .

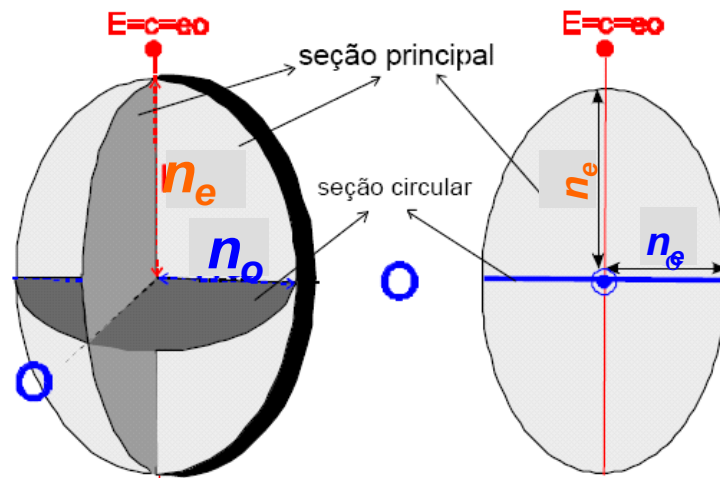


Figura 3. 7 – Representações espaciais segundo uma secção principal de uma indicatriz uniaxial onde  $n_e > n_o$ .

Num cristal uniaxial o tensor dieléctrico, quando expresso na forma diagonal, tem dois dos seus elementos não nulos iguais. Neste caso, as propriedades ópticas são invariantes por rotação do cristal em torno do eixo “c”, que é o eixo óptico e o tensor dieléctrico assume a forma:



$$\varepsilon = \begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Todas as secções que passam pelo centro geométrico da indicatriz e que contêm as direcções “E” e “O”, são chamadas de secções principais e correspondem a elipses. Ao contrário, a secção perpendicular à direcção “E” ou paralela a “O”, corresponde a um círculo cujo raio é igual a  $n_o$  e, portanto, chamada de secção circular.

Então, pode-se verificar que todo o raio que incide na indicatriz, passando pelo centro, na direcção de “E”, atravessa o cristal sem sofrer desvio ou mudança nas direcções de propagação e/ou de vibração. Isto ocorre porque o raio está incidindo na indicatriz perpendicularmente à secção circular, onde existem infinitas direcções de vibração, todas elas proporcionais a  $n_o$ . Portanto, segundo esta direcção (E), o raio de luz comporta-se como se estivesse atravessando um meio isotrópico pois, se incidir polarizado ou não, permanecerá desta mesma forma ao atravessar o cristal. A esta direcção, na qual o cristal se comporta como uma substância isotrópica e, portanto não está sujeita ao fenómeno da dupla refração, dá-se o nome de *eixo óptico*.

Os cristais que cristalizam nos sistemas trigonal, tetragonal e hexagonal, apresentam forte simetria ao redor do eixo “c”, (“c” é a direcção que apresenta um eixo de maior ordem do sistema cristalinos), sendo necessários dois parâmetros de célula para a sua descrição, uma na direcção, de “c” e, outra, perpendicular a ele ( $a = b \neq c$ ), daí os dois índices de refração. Nestes cristais existe apenas um único eixo óptico.

Como o eixo óptico é sempre perpendicular a uma secção circular, nos cristais uniaxiais a direcção do eixo óptico será sempre coincidente com o eixo cristalográfico “c”.

A diferença  $\Delta n = (n_e - n_o)$  é uma medida da birrefringência de um cristal [14]. Para os cristais uniaxiais, o sinal óptico é a relação entre os índices de refração dos raios extraordinário e ordinário. Assim, quando o índice de refração do raio extraordinário,  $n_e$ , for maior que o do raio ordinário,  $n_o$ , ou seja,  $\Delta n = (n_e - n_o) > 0$ , diz-se que o cristal tem um sinal óptico positivo. Nesta situação, a indicatriz será uma elipse de revolução alongada segundo a direcção do eixo óptico.

No caso contrário, quando o índice de refração do raio ordinário for maior que o do raio extraordinário,  $\Delta n = (n_e - n_o) < 0$ , o cristal terá o sinal óptico negativo e a sua indicatriz será achatada segundo a direcção do eixo óptico [37].

Na figura 3.8 estão representadas as indicatrizes ópticas de cristais birrefringentes uniaxiais, sendo a direcção do eixo óptico a direcção do eixo de revolução.

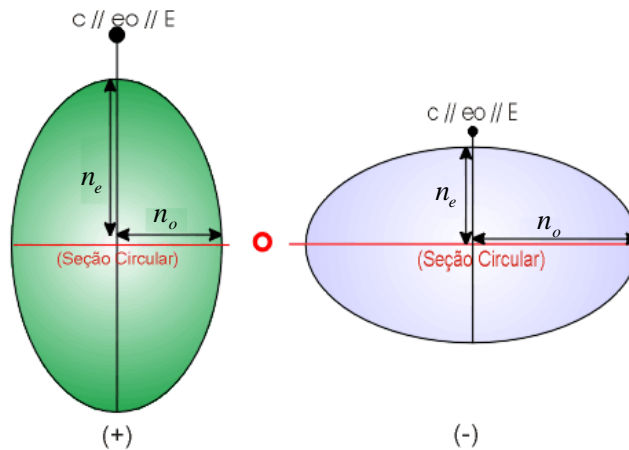


Figura 3.8 – Representação de indicatrizes uniaxiais de sinais ópticos positivos (+) e negativos (-) projectados numa das secções principais do elipsóide.

### 3.7.2.2. CRISTAIS BIAXIAIS

Tal como nos cristais anisotrópicos uniaxiais, nos cristais biaxiais nenhuma das direcções de propagação coincide com as direcções dos eixos ópticos, pelo que se observa o fenómeno de birrefringência.

Os materiais biaxiais têm um elipsóide de índices com os três semi-eixos principais diferentes entre si (elipsóide escaleno). O tensor dieléctrico em coordenadas principais tem três elementos distintos na diagonal:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} n_{\alpha}^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_{\beta}^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_{\gamma}^2 \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

e caracteriza-se por terem dois eixos ópticos distintos, daí a designação de biaxiais, ou seja, há duas direcções para os quais não existe dupla refração [28].

Pertencem a este grupo os materiais que cristalizam no sistema triclinico, monoclinico e ortorrômbico, uma vez que apresentam um grau de simetria ainda menor que os uniaxiais, sendo necessário três parâmetros de célula para caracterizá-los ( $a \neq b \neq c$ ) [36].

Os três eixos principais do elipsóide biaxial são denominados de “X”, “Y” e “Z”, cujos comprimentos são proporcionais, respectivamente, aos índices de refração dos raios  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$  e  $n_\gamma$ , também chamados de *direções de vibração ou privilegiadas* do cristal. Na figura 3.9 encontra-se representada uma indicatriz biaxial (tridimensional e segundo uma seção principal), onde  $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$ . Esta relação será sempre verificada nos cristais biaxiais, ao contrário dos cristais uniaxiais onde  $n_e$  pode ser maior ou menor do que  $n_o$ .

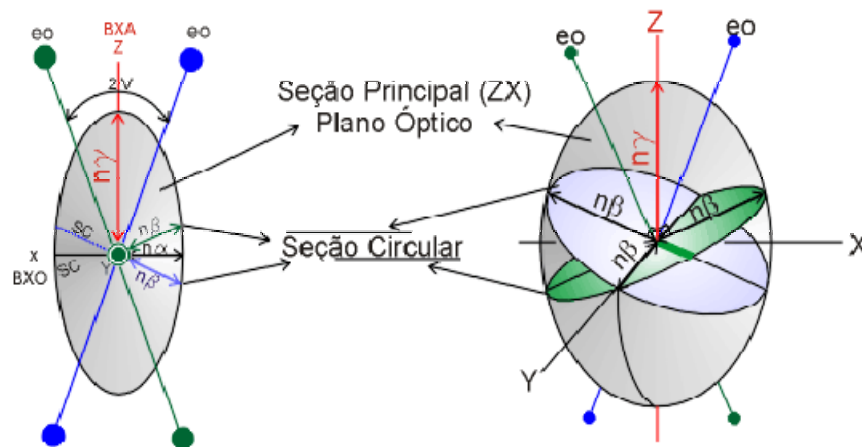


Figura 3.9 – Indicatriz biaxial mostrando as relações entre as direções “X”, “Y” e “Z” da elipse com os índices de refração  $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$ , que é sempre obedecida na óptica dos cristais biaxiais.

A indicatriz biaxial mostra três seções principais, XY; XZ, ZY, todas elas correspondentes a elipses, ver figura 3.10.

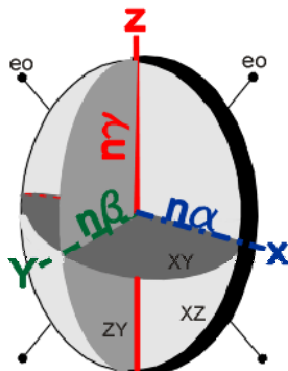


Figura 3.10 – Indicatriz biaxial, mostrando três seções principais da indicatriz e os índices de refração associados a cada uma delas.

Na secção  $XY$ , estão presentes os índices  $n_\alpha$  e  $n_\beta$ ; na secção  $XZ$ , os índices  $n_\alpha$  e  $n_\gamma$ ; e na  $ZY$  os índices  $n_\gamma$  e  $n_\beta$ .

Geometricamente pode-se observar na secção principal da indicatriz definida por  $XZ$ , (secção que contém as direcções de maior ( $Z$ ) e menor comprimento ( $X$ )) que existem duas secções circulares (cujos os raios são  $n_\beta$ ) que contém o eixo de comprimento intermédio ( $Y$ ).

Como perpendicularmente a uma secção circular há sempre um eixo óptico associado, as indicatrizes biaxiais possuem *dois eixos ópticos* e, todos os raios que se propagam segundo essas direcções, estarão submetidos, ao mesmo índice de refração  $n_\beta$ . Observe-se na figura 3.10, que os eixos ópticos estão contidos na secção principal  $XZ$ , designado por *plano óptico* e, o *ângulo agudo* que eles formam entre si, medido sobre este plano, recebe a designação de ângulo  $2V$ .

Tendo em conta que a relação  $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$  é sempre obedecida, o sinal óptico dos cristais é dado pela reacção entre o valor assumido pelo índice de refração intermédio ( $n_\beta$ ) em comparação com o maior ( $n_\gamma$ ) e com o menor ( $n_\alpha$ ).

Desta forma, quando

$$(n_\gamma - n_\beta) > n_\beta - n_\alpha \text{ - o cristal é biaxial positivo}$$

$$(n_\gamma - n_\beta) < n_\beta - n_\alpha \text{ - o cristal é biaxial negativo}$$

Dito de outra forma, se a bissetriz aguda do ângulo  $2V$  que formam os eixos ópticos coincidir com o eixo  $Z$ , a indicatriz é opticamente positiva, se coincidir com o eixo dos  $X$ , diz-se que é negativa. Isto acontece porque todo o eixo óptico é perpendicular a uma secção circular. No caso dos cristais biaxiais, a secção circular posiciona-se na indicatriz segundo a direcção de  $Y$  e o seu raio é proporcional a  $r_\beta$ .

Verificou-se anteriormente, que a disposição dos eixos ópticos na indicatriz óptica é função dos valores assumidos pelos diferentes índices de refração dos cristais. Como os eixos ópticos são perpendiculares às secções circulares que correspondem à direcção  $Y$  (ou raio igual a  $r_\beta$ ), normalmente diz-se que as posições dos eixos ópticos são controladas pelo índice de refração  $n_\beta$ .

Assim, a partir dos valores dos índices de refração do cristal e através da equação que define as relações geométricas numa elipse de revolução com três eixos, pode-se estabelecer as seguintes relações para o ângulo  $2V$  :

$$\cos^2 V_z = \frac{n\alpha^2(n\gamma^2 - n\beta^2)}{n\beta^2(n\gamma^2 - n\alpha^2)} \quad (3.16)$$

No plano  $XZ$  , o ângulo formado entre os dois eixos ópticos é dado por  $2V_z$  [37].