

Redes Cristalinas

José Guilherme Licio

Mestrando em Ensino de Física

GHTC - Grupo de História, Teoria e Ensino de Ciências

USP - Pós-Graduação Interunidades

Tópicos

- O que são redes cristalinas?
 - Revisão do fenômeno de difração
 - Difração em redes cristalinas
 - Uso do raio-X para determinar estruturas cristalinas
 - Lei de Bragg
-

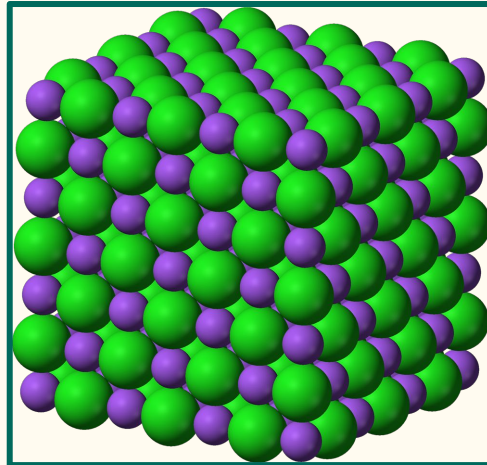
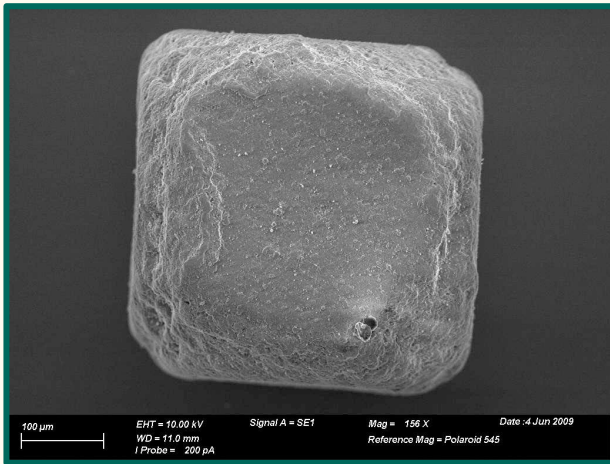
O que são redes
cristalinas?

Redes Cristalinas: Introdução

Cristal: estrutura que possui um alto ordenamento microscópico de seus constituintes (átomos, moléculas, íons..), formando uma rede cristalina que se estende a todas as direções.

Alguns cristais podem ser identificados mesmo macroscopicamente, devido à sua forma geométrica e orientações específicas de faces planas.

Nem todo cristal pode ser identificado macroscopicamente! Alguns materiais são cristalinos devido à rede cristalina microscópica, mas não se "parecem" com cristais.

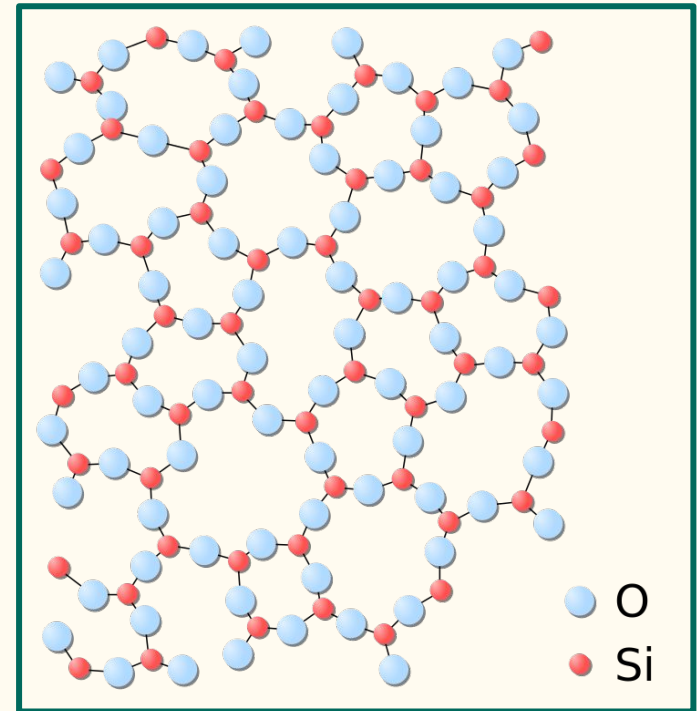


À esquerda, micrografia de um grão de sal. À direita, a rede cristalina associada aos átomos que formam o sal de cozinha (NaCl).

Fotografia de um diamante bruto incrustado numa pedra. A cristalinidade do material se estende ao nível macroscópico.

Redes Cristalinas: Introdução

Nem tudo o que é chamado vulgarmente de cristal é um cristal. Por exemplo: o vidro comum não é um cristal, pois não mantém a periodicidade estrutural em níveis microscópicos.



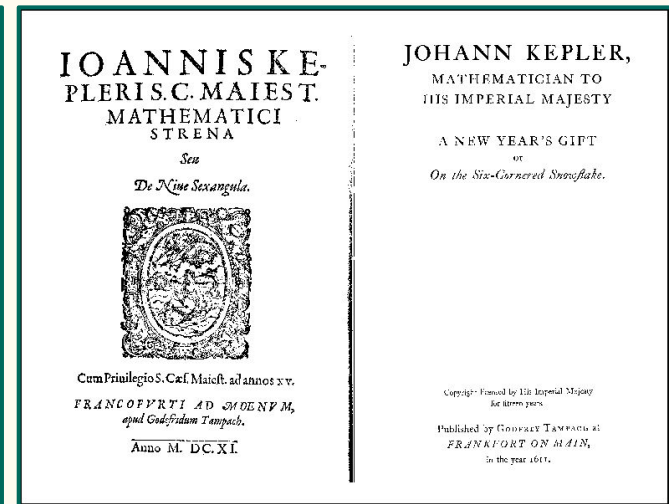
Sílica vítrea (SiO_2). Embora haja ordem em regiões muito pequenas, essa estrutura **não é cristalina**, pois a ordem não tem alcance longo.

Redes Cristalinas: “Histórico”

Desde muito tempo a humanidade pensa a respeito da permanência de padrões macroscópicos a níveis microscópicos nos materiais.

Um dos cristais conhecidos há mais tempo é o **floco de neve**, que possui uma estrutura hexagonal que reflete o ordenamento das moléculas de água no nível microscópico.

Filósofos e cientistas como Kepler, Hooke e Descartes dedicaram uma parte de suas pesquisas para o entendimento da formação de cristais.



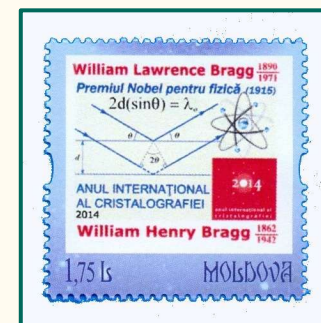
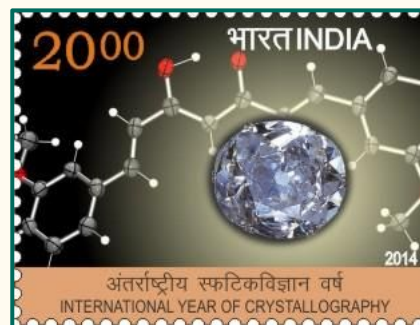
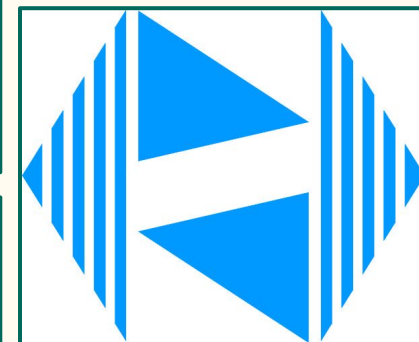
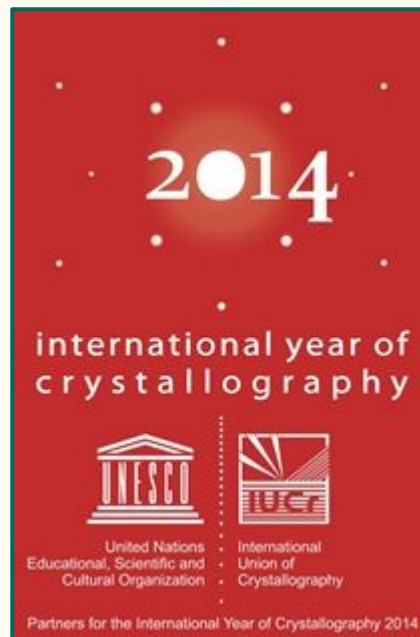
Cristalografia

Antigamente, o estudo de cristais era baseado em medir proporções geométricas macroscópicas.

Com a descoberta dos raios-X, foi possível estudar com mais profundidade as propriedades microscópicas de cristais.

A mecânica quântica também teve papel muito importante para explicar fenômenos em redes cristalinas que não poderiam ser explicados classicamente.

Atualmente, a cristalografia é uma das áreas de maior destaque na física, e as Nações Unidas declararam 2014 como o Ano Internacional da Cristalografia.



Cristalografia

Prêmios Nobel (Física) que foram dados a pesquisas que envolveram cristalografia ou áreas associadas:

1914 - Max Von Laue, "por sua descoberta da difração de raios-X por cristais".

1915 - Sir William Henry Bragg & William Lawrence Bragg, "pelos serviços prestados à análise de estruturas cristalinas por meio de raios-X".

1917 - Charles Glover Barkla, "pela descoberta da radiação de Röntgen característica dos elementos".

1920 - Charles Edouard Guillaume, "em reconhecimento ao serviço prestado para as medições precisas na física, por sua descoberta de anomalias em ligas de aço e níquel".

1937 - Clinton Joseph Davisson & George Paget Thomson, "pela descoberta experimental da difração de elétrons por cristais".

1991 - Pierre-Gilles de Gennes, "por descobrir que métodos desenvolvidos para estudar fenômenos de ordenamento em sistemas simples podem ser generalizados para formas complexas de matéria, em particular cristais líquidos e polímeros".

(...)

Redes de Bravais

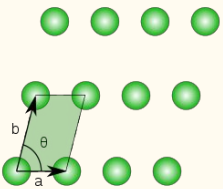
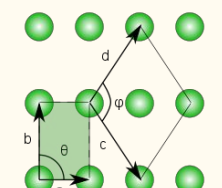
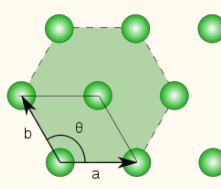
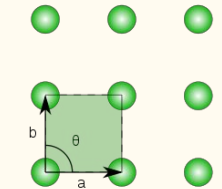
Redes cristalinas são caracterizadas por vetores que geram toda a rede a partir de uma base.

A rede gerada por esses vetores primitivos é chamada de **Rede de Bravais**.

Na rede de Bravais, qualquer ponto deve ser equivalente.

Os “pontos” da rede de Bravais podem ser átomos, íons, moléculas...

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

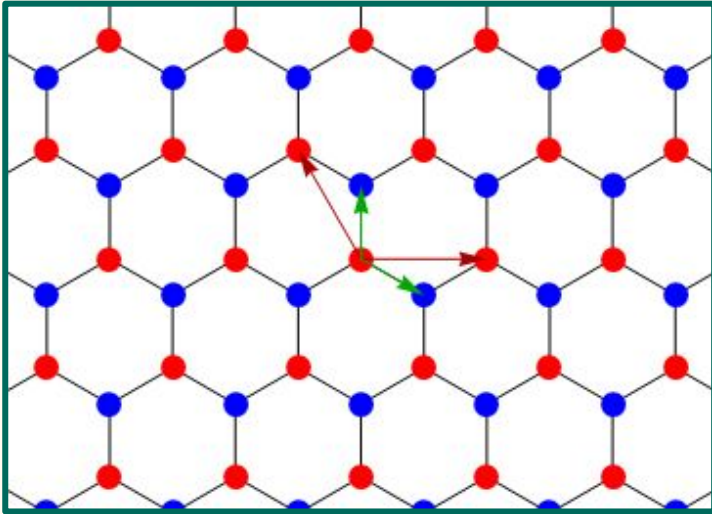
 <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>4</p>	 <p>5</p>
<p>$a \neq b , \theta \neq 90^\circ$</p> <p>m</p>	<p>$a \neq b , \theta = 90^\circ$ $c = d , \varphi \neq 90^\circ$</p> <p>o</p>	<p>$a = b , \theta = 120^\circ$</p> <p>h</p>	<p>$a = b , \theta = 90^\circ$</p> <p>t</p>

As cinco redes de Bravais em duas dimensões (1 - oblíqua, 2 - retangular, 3 - retangular centrada, 4 - hexagonal, 5 - quadrada). Toda a rede cristalina mostrada em cada caso pode ser gerada a partir dos dois vetores representados.

Crystal family	Lattice system	14 Bravais lattices				
		Primitive	Base-centered	Body-centered	Face-centered	Rhombohedrally-centered
triclinic						
monoclinic		$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 			
orthorhombic		$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	
tetragonal		$a \neq c$ 		$a \neq c$ 		
hexagonal	rhombohedral					$\gamma = 120^\circ$
	hexagonal	$\gamma = 120^\circ$ 				
cubic						

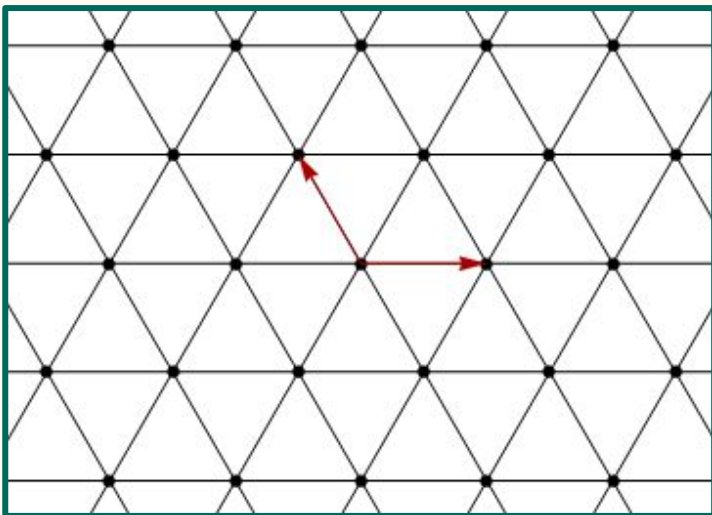
Em 3 dimensões, existem 14 redes de Bravais. É possível visualizá-las no artigo da Wikipedia (https://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice).

Exemplo de rede que não é de Bravais - e como transformá-la em rede de Bravais.



A rede em forma de favo de mel (acima), encontrada por exemplo no grafeno, não é uma Rede de Bravais.

Se estivermos num ponto vermelho, há um ponto da rede acima e dois abaixo. Mas se estivermos num ponto azul, então há dois acima e um abaixo. Numa rede de Bravais, todo ponto deve ser equivalente.



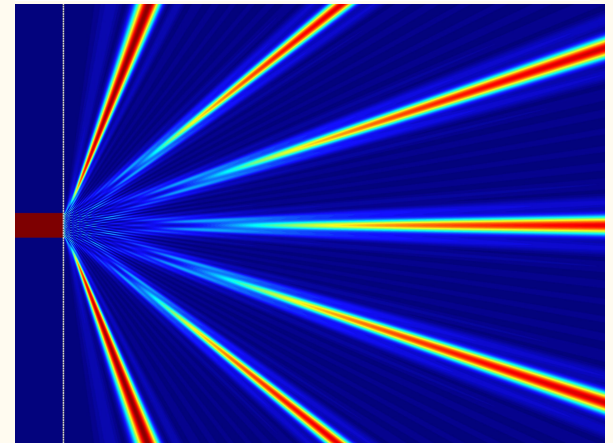
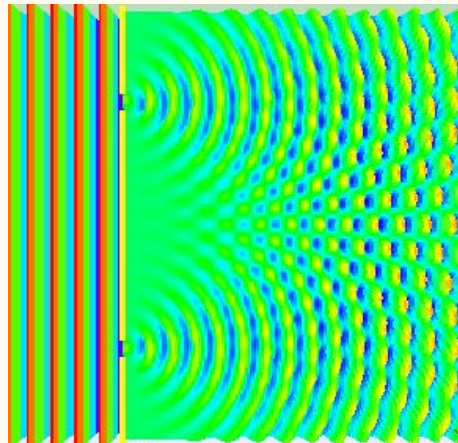
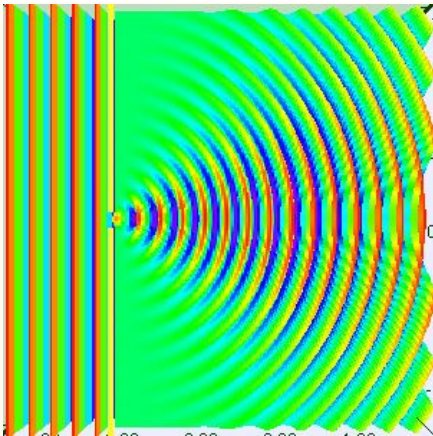
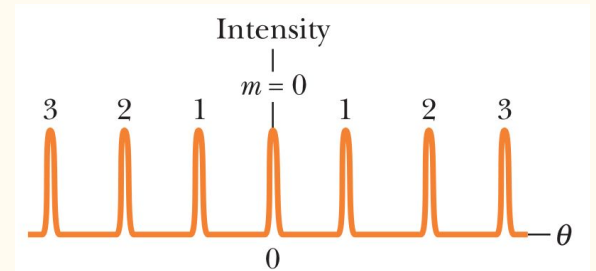
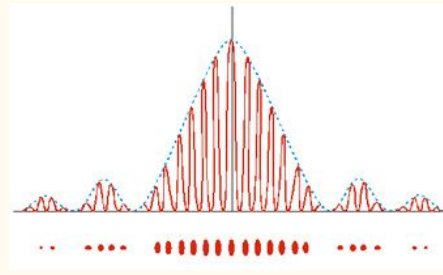
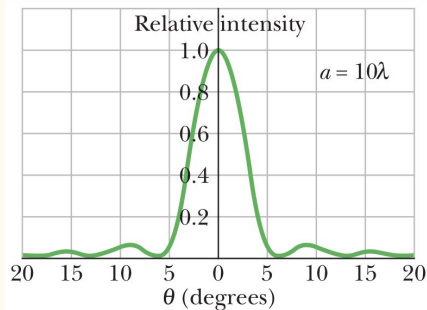
Para transformar em uma rede de Bravais, usamos os vetores pintados de vermelho na figura, e assim geramos uma rede hexagonal (abaixo), que é de Bravais.

Difração

Revisão do Fenômeno de Difração

Difração ocorre quando uma onda passa por um obstáculo (por exemplo, fendas ou fios) cujas dimensões sejam da ordem de grandeza do comprimento de onda incidente.

No caso da luz, vimos em aula como são os padrões gerados quando o obstáculo é uma fenda simples, uma fenda dupla e uma rede de difração.



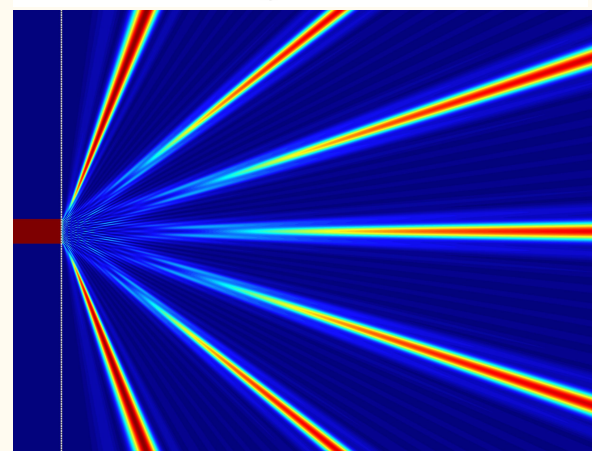
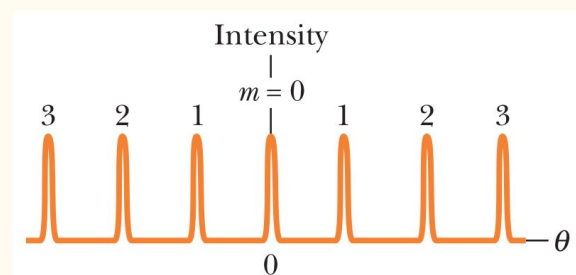
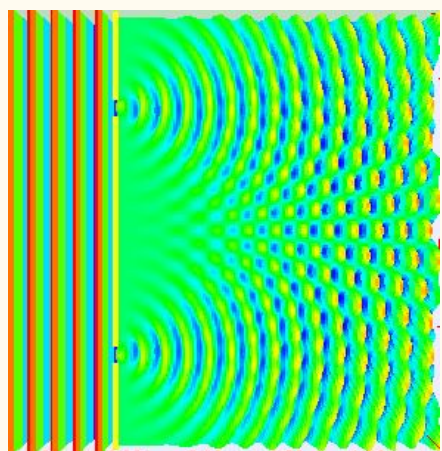
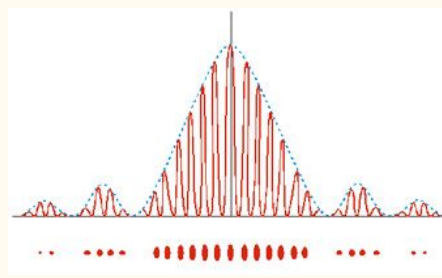
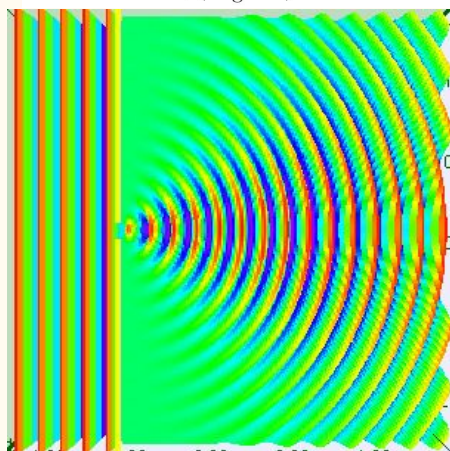
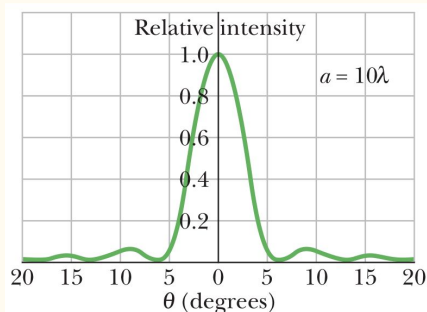
Revisão do Fenômeno de Difração

A relação entre o ângulo em que ocorrem os máximos de interferência, a distância entre fendas (ou tamanho da fenda, no caso da fenda simples) e o comprimento de onda é dada por:

$$a \sin(\theta) = m\lambda$$

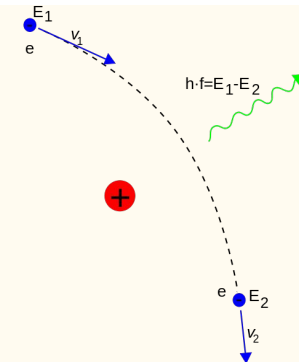
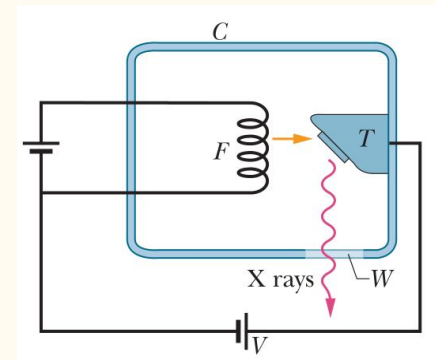
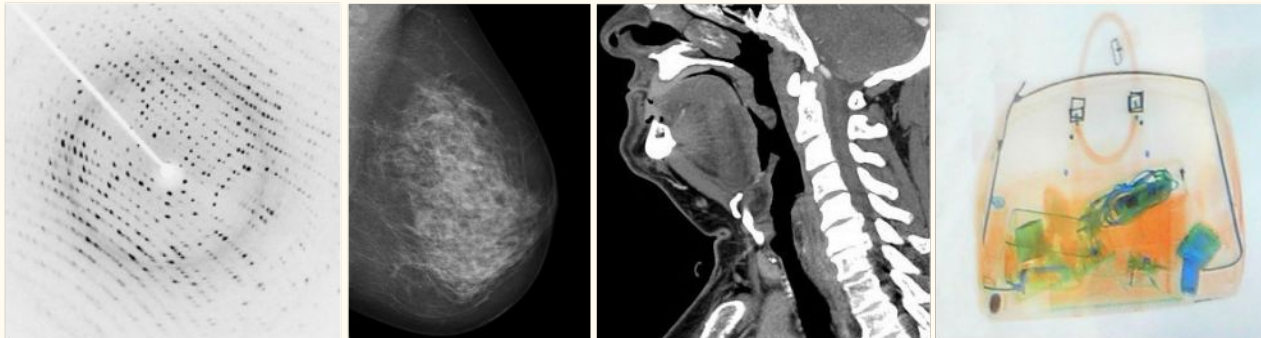
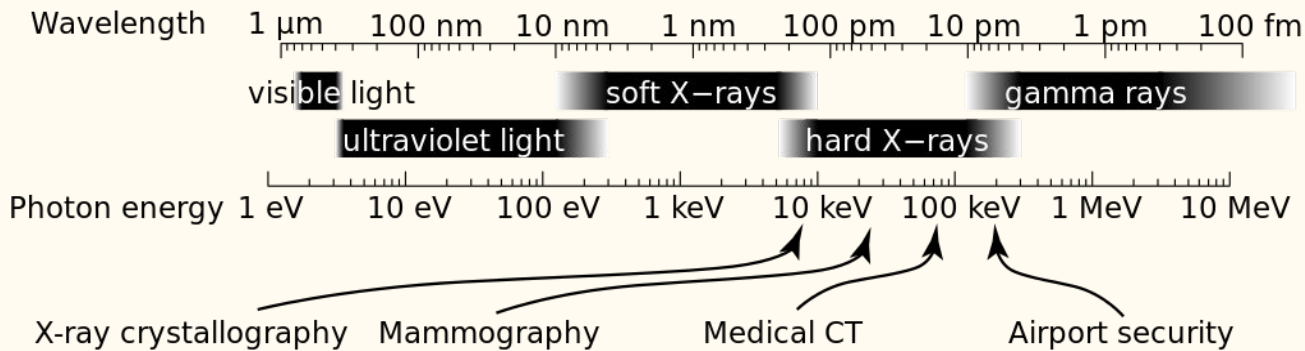
$$d \sin(\theta) = m\lambda$$

$$d \sin(\theta) = m\lambda$$



Difração de Raios-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas cujo comprimento é da ordem de décimos de nanômetros, e podem ser gerados bombardeando elétrons muito energéticos num alvo ou então desacelerando o elétron.



Difração de Raios-X

Uma rede de difração óptica não pode ser usada para se produzir difração de raios-X. Podemos verificar isso utilizando a equação usual:

$$d \sin(\theta) = m\lambda$$

Se tomarmos $\lambda = 1$ Angstrom (0.1nm), e $d=3000$ nm, o primeiro máximo ($m=1$) ocorre em $\theta = 0.0019^\circ$. Este valor pequeno torna o experimento impraticável.

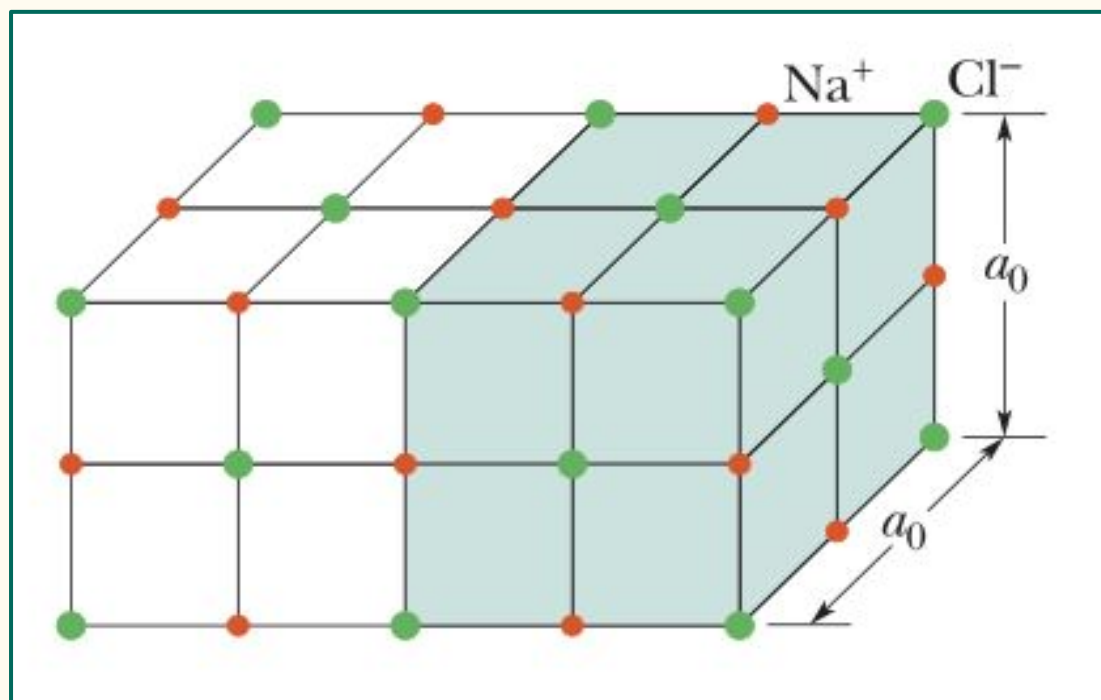
Para se fazer difração de raios-X, é necessário que a separação entre obstáculos seja da ordem de ângstroms.

Por causa disso, **redes cristalinas**, cujo espaçamento entre os elementos da rede é dessa ordem, podem ser usadas para difratar raios-X.

Raio-X: Uso para determinação de estruturas

Num arranjo periódico, por exemplo o do sal de cozinha, podemos dividir a rede em planos fictícios.

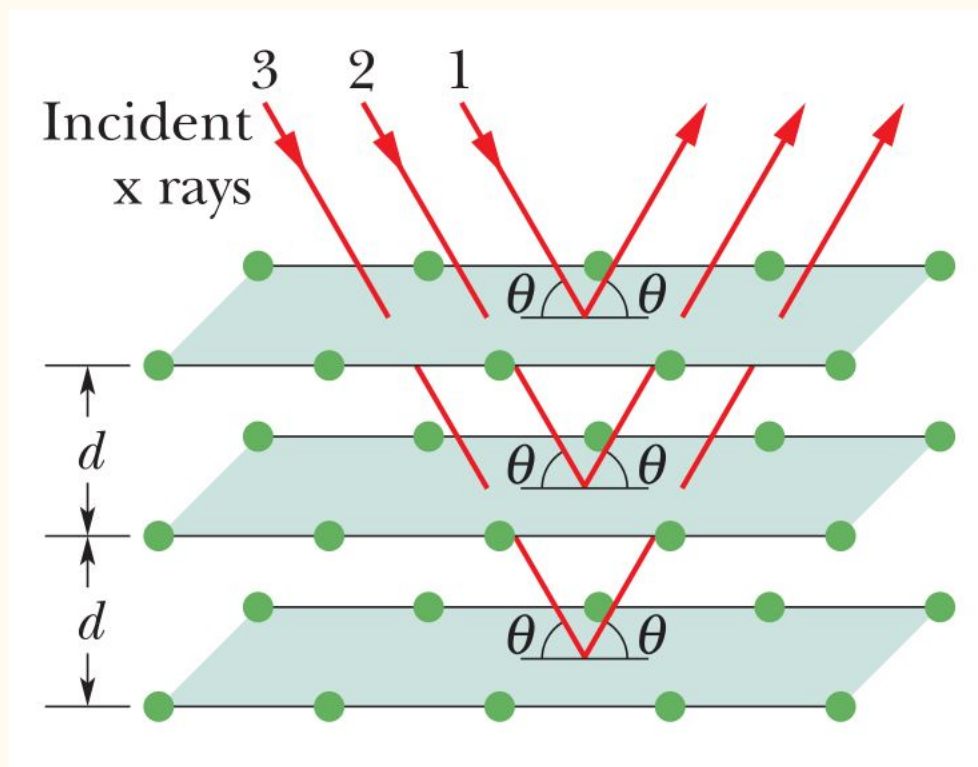
Quando um raio-X incide sobre essa rede, ele é espalhado para todas as direções. Cada elemento da rede atua como um obstáculo, e esse fenômeno caracteriza a difração.



Raio-X: Uso para determinação de estruturas

O cálculo dos máximos de difração pode ser feito como se cada um dos planos do cristal refletisse o raio-X. As reflexões pelos múltiplos planos geram diferenças de caminho óptico, que produzem padrões de interferência facilmente calculáveis.

Note que o raio-X não é refletido de fato. Isso é apenas um artifício geométrico para facilitar os cálculos! A difração dos raios pelo cristal é, na verdade, bastante complicada.



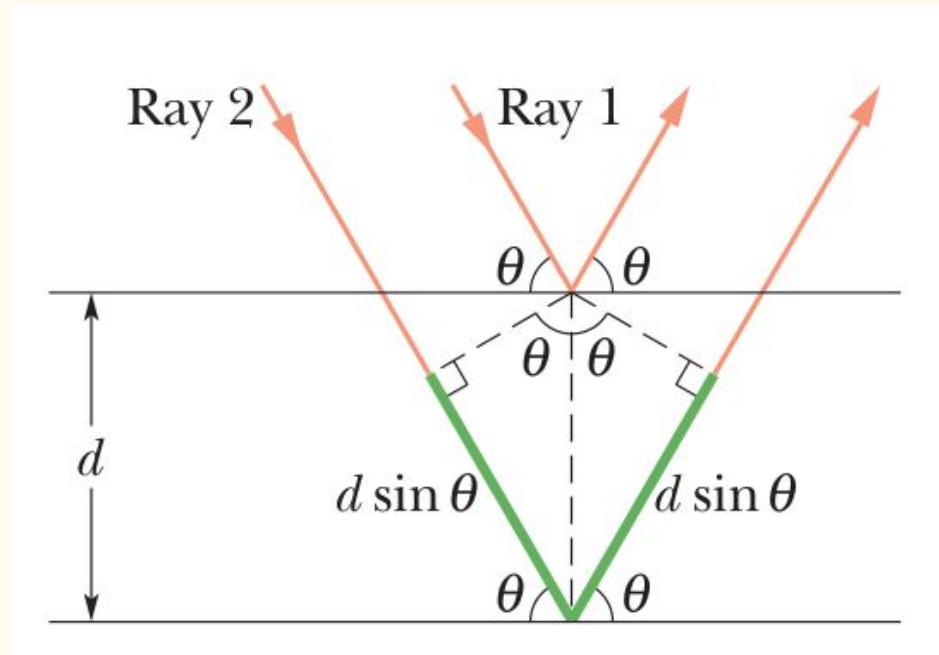
Raio-X: Uso para determinação de estruturas

Por esta geometria, vemos que a diferença total do caminho percorrido pelo raio 2 em relação ao raio 1 é dada por $2d\sin\theta$.

Pelo critério de máximos de interferência, a diferença de caminho deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda, para que haja uma interferência construtiva. Assim, temos que

$$2d\sin(\theta) = m\lambda$$

Esta relação é conhecida como **Lei de Bragg**.



Conclusões

Conclusões

As redes cristalinas - ou os cristais - são estruturas de muito interesse, tanto para o ser humano quanto para a ciência.

O fenômeno de difração é muito importante para o estudo da estrutura cristalina dos materiais, e por meio desses estudos muitos avanços foram possíveis no conhecimento científico.

A palavra “cristal” pode ter conotações vulgares que são bastante distintas do significado técnico. Por isso é importante tomar cuidado com os termos que são usados em certos contextos - no ensino de física, é especialmente importante salientar essas diferenças.

Perguntas

O que é um cristal?

Se quisermos estudar a estrutura cristalina de um material por meio de técnica de difração, em qual faixa do espectro eletromagnético deve estar a onda que incidiremos sobre o material? Por quê?

As Nações Unidas escolheram o ano de 2014 para ser o ano internacional da cristalografia. Se você tivesse que defender essa escolha, que argumentos usaria?

Referências

MARDER, M. P. Condensed Matter Physics, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2010.

KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, 8th ed. John Wiley & Sons, 2005.

ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. Solid State Physics. Harcourt, 1976.

RESNICK, R., HALLIDAY, D., WALKER, J. Fundamentals of Physics Extended, 10th ed. John Wiley & Sons, 2014.

Alguns marcos na pesquisa sobre flocos de neve: <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/earlyobs/earlyobs.htm>

Artigos da Wikipedia em inglês para visualização das imagens e informações adicionais resumidas:

https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure

https://en.wikipedia.org/wiki/Solid-state_physics

https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law

https://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous_solid

<https://en.wikipedia.org/wiki/Glass>

https://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice