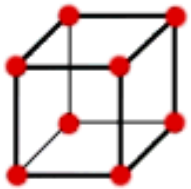
GMG-106 – Cristalografia Fundamental

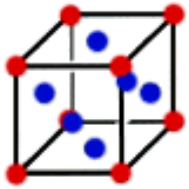
Celas Unitárias: exemplos e projeções

Celas Unitárias: representam a menor porção do retículo que mantêm as propriedades do retículo como um todo:

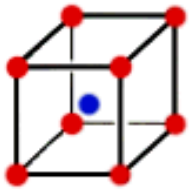
- As dimensões e orientação de suas arestas (a_0, b_0, c_0) definem os módulos e orientação dos vetores de translação fundamentais do retículo;
- O tipo de cela de Bravais define o padrão de translação característico do retículo.
- Seu conteúdo atômico resume as relações estequeométricas entre os diversos constituintes (átomos, íons, moléculas) da substância cristalina representada;
- Seus elementos de simetria e o tipo de cela de Bravais subjacente definem o Grupo Espacial do retículo;



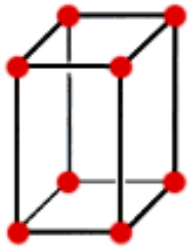
Simple cubic



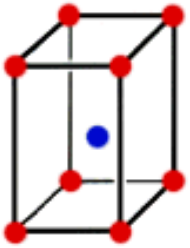
Face-centered cubic



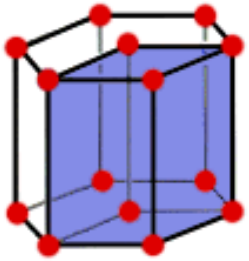
Body-centered cubic



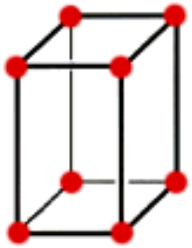
Simple tetragonal



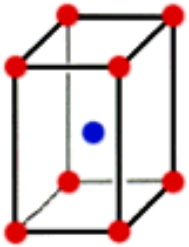
Body-centered tetragonal



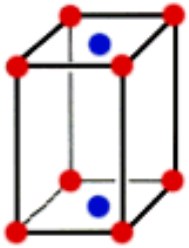
Hexagonal



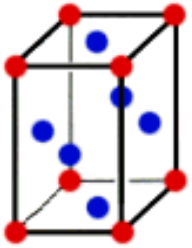
Simple orthorhombic



Body-centered orthorhombic

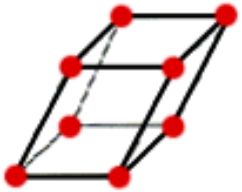


Base-centered orthorhombic

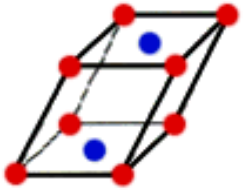


Face-centered orthorhombic

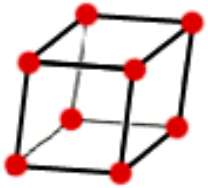
Rhombohedral



Simple Monoclinic



Base-centered monoclinic



Triclinic

- Necessidade de especificar a posição de pontos, direções ou planos na cela unitária
- 3 números (ou índices) baseados em geometria básica
- Determinados a partir da origem em um dos vértices da cela

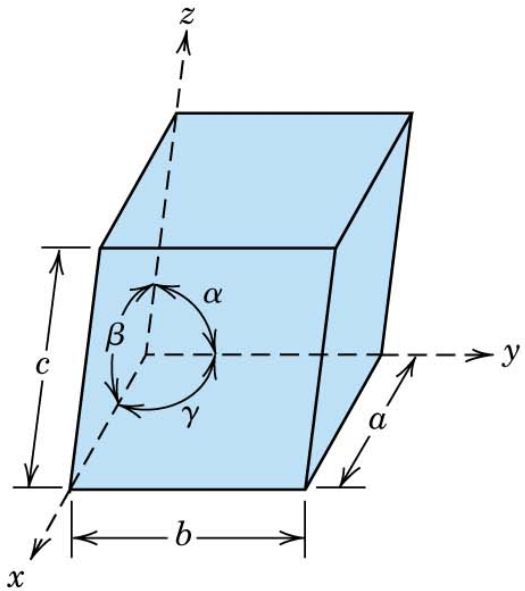


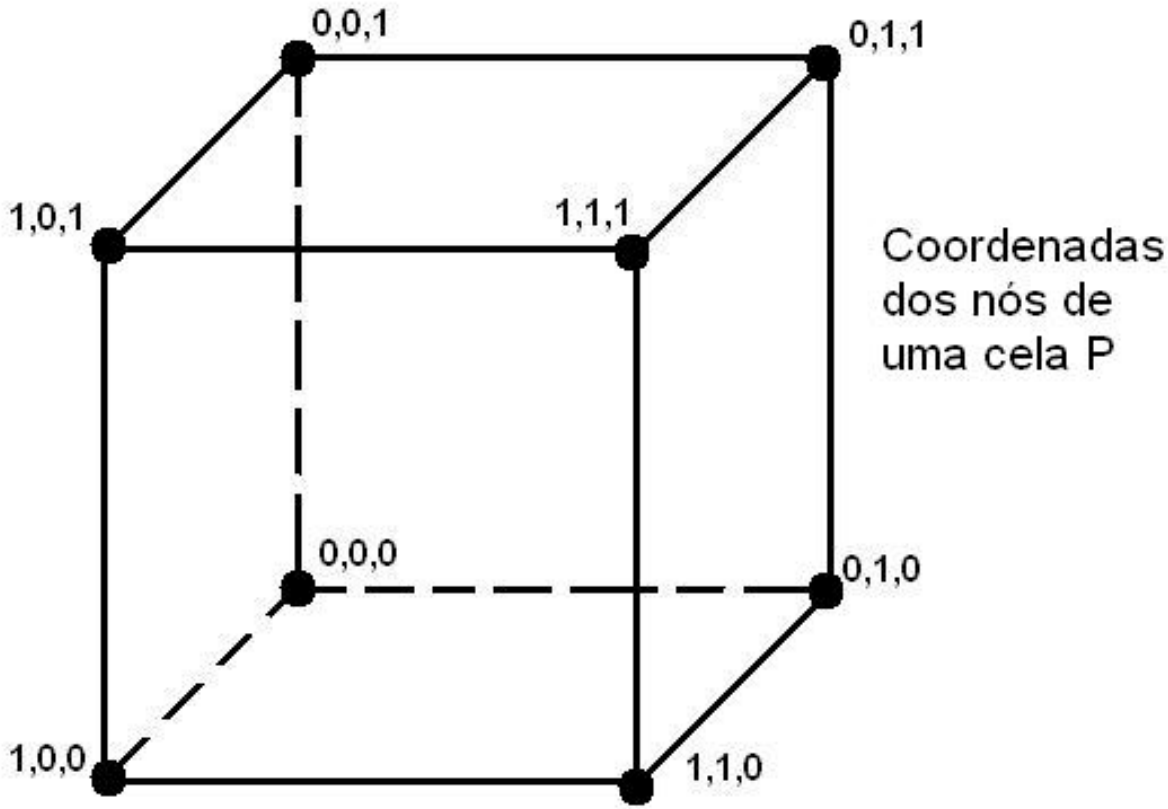
FIGURE 3.4 A unit cell with x, y, and z coordinate axes, showing axial lengths (a, b, and c) and interaxial angles (α, β, and γ).

Padrões de translação implícitos nas celas de Bravais:

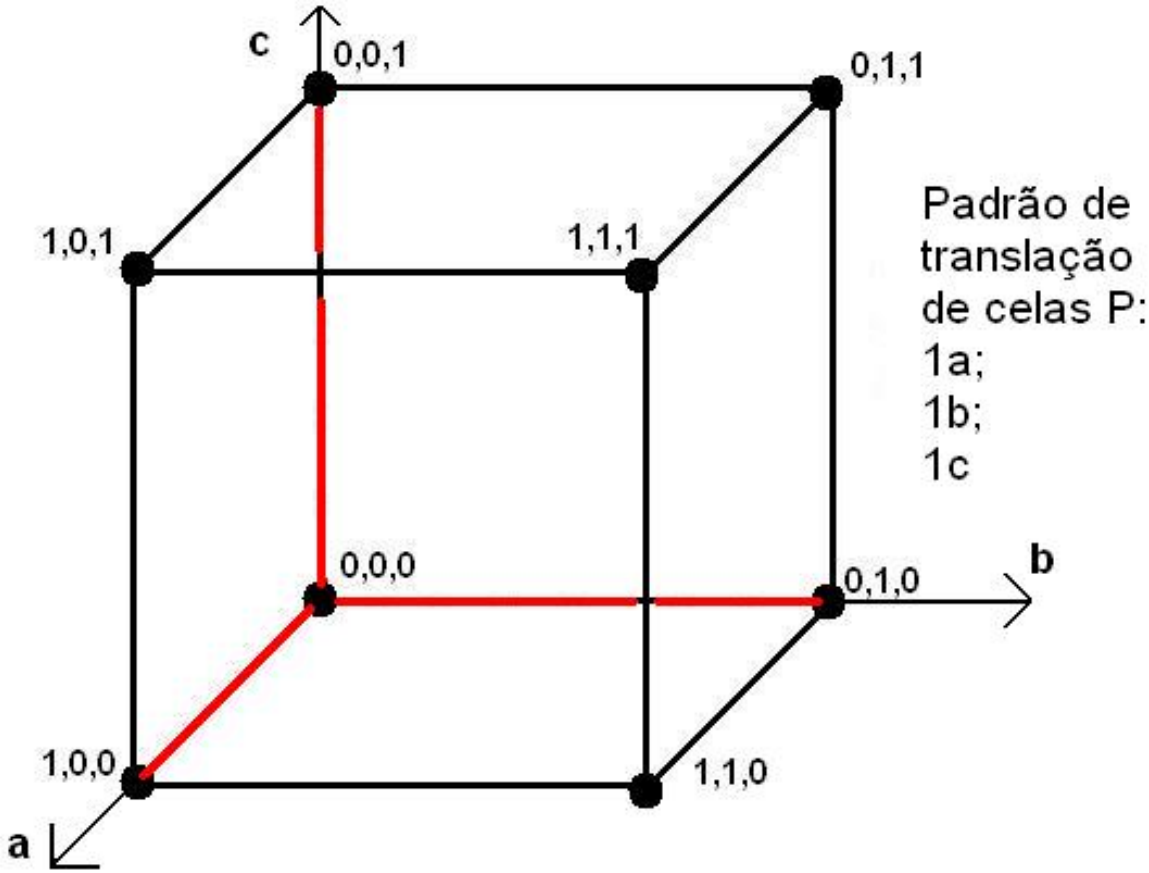
Celas P (primitivas) – translações apenas nas direções definidas pelas arestas, em unidades inteiras (= a_0, b_0, c_0) de translação. A partir de um dos vêrtices, as operações de translação sucessivas reconstituem os demais vêrtices da cela unitária e das demais celas do retículo.

Na representação de uma cela, por convenção, o nó de partida será sempre o nó **posterior – inferior – esquerdo**, que terá coordenadas **a**,**b**,**c** (ou **x**, **y**, **z**) = **0**; **0**; **0**. Os demais nós terão coordenadas conforme a distância em unidades de translação deste ponto de partida.

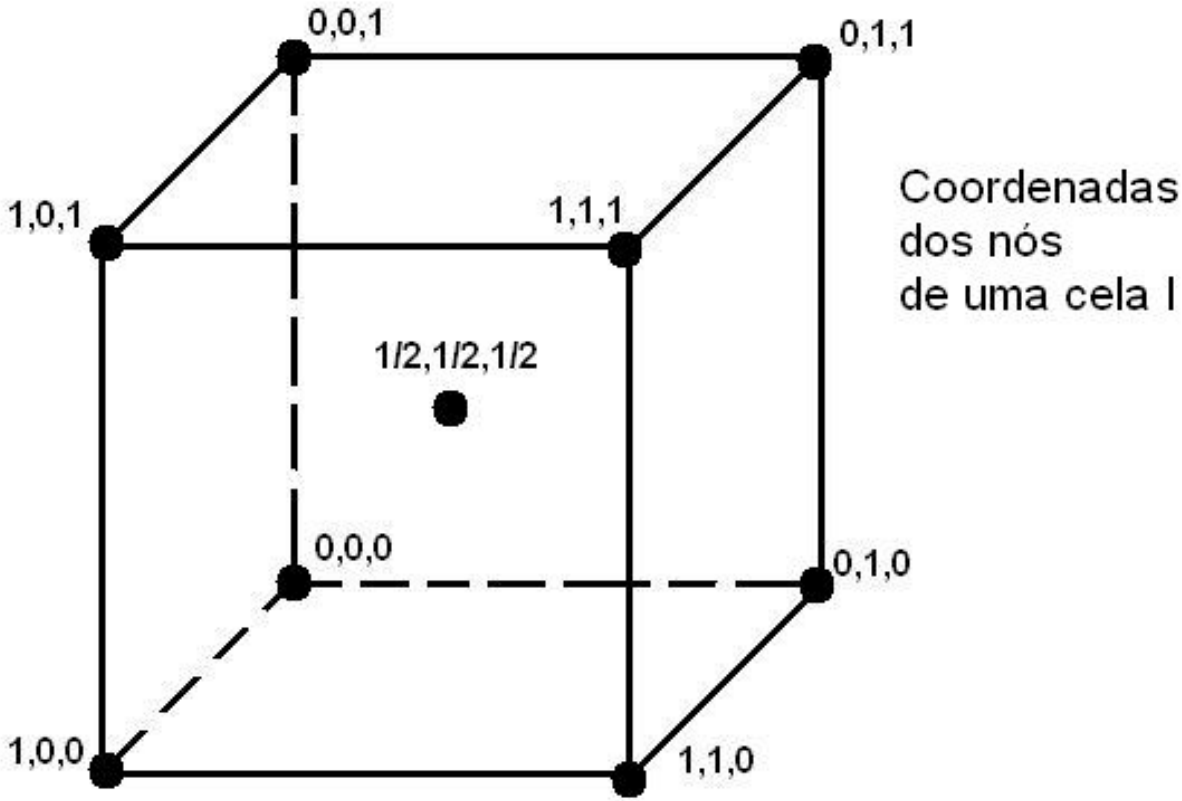
Cela genérica P: coordenadas dos nós (apenas nos vêrtices!)



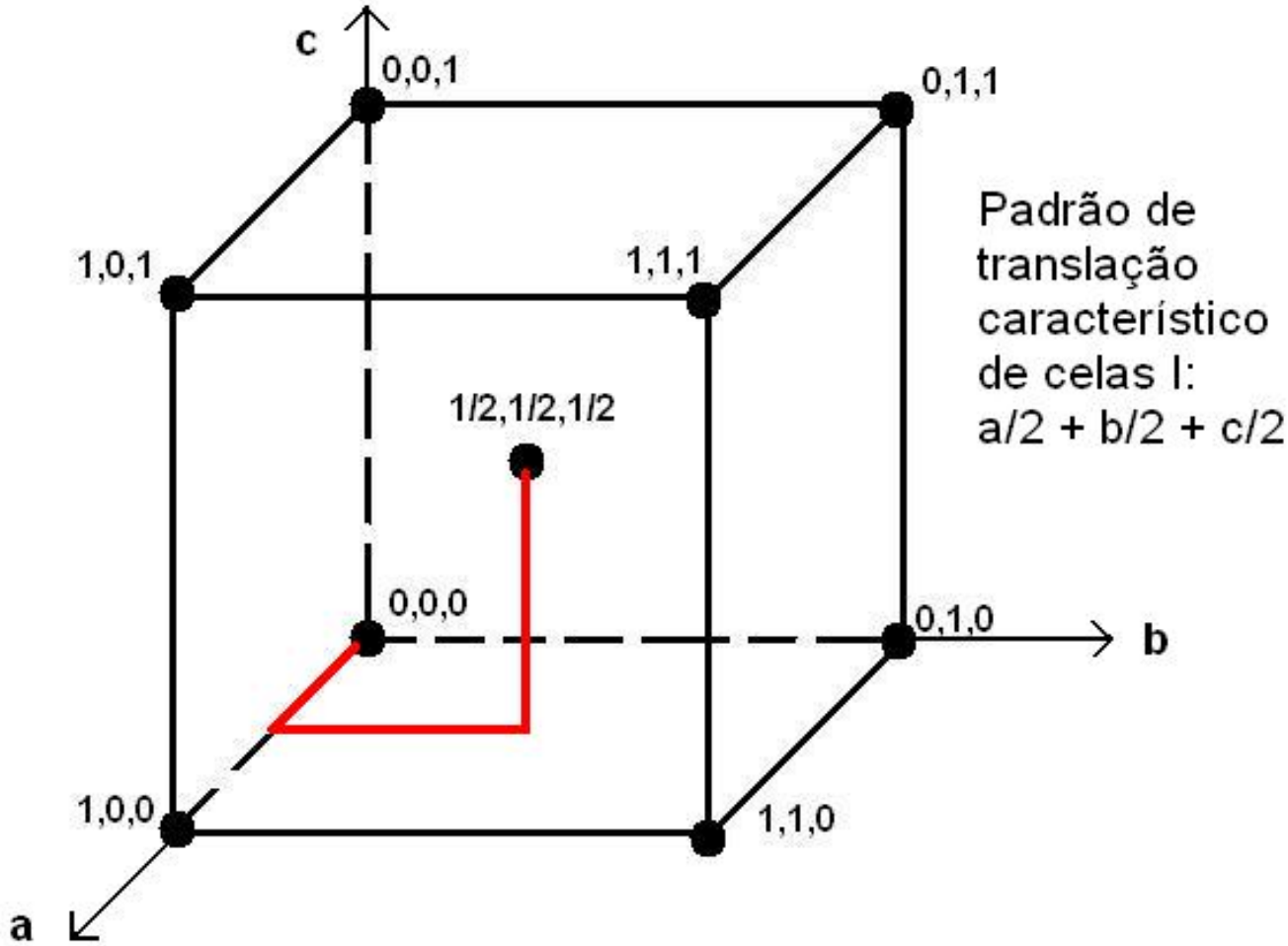
Cela genérica P - padrão de translação: 1a, 1b, 1c alternados



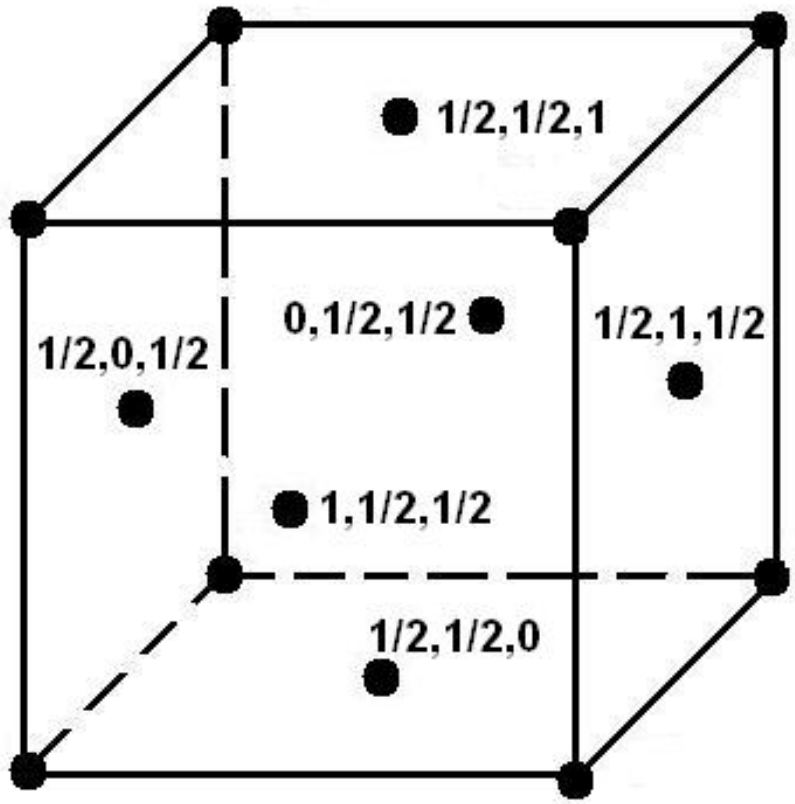
- Celas I (de corpo centrado) – coordenadas dos nós:



- Celas I: padrão de translação de P + (a/2 + b/2 + c/2)

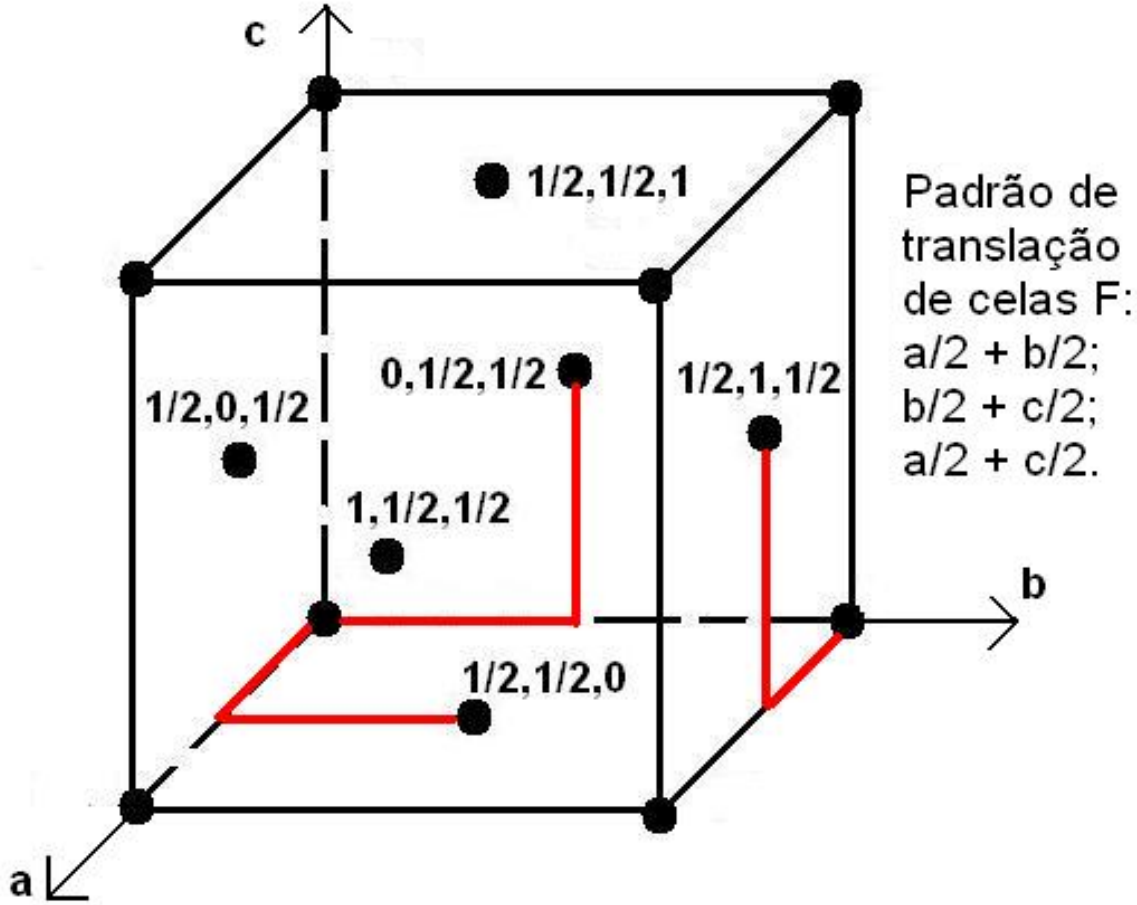


Celas F – coordenadas dos nós do centro das faces;



Coordenadas dos nós do centro das faces de uma cela F

- Cela F – além das translações da cela P, há translações combinadas de 1/2 unidade em duas direções por vez;



Padrão de translação de celas F:
a/2 + b/2;
b/2 + c/2;
a/2 + c/2.

Exemplo trabalhado - como reconstituir uma cela unitária:

Fe nativo (kamacita) – Fe

Grupo espacial: $Im3m = I4/m\bar{3}2/m$

Átomos de Fe em 0,0,0

1º passo: encontrar as posições atômicas equivalentes, considerando o padrão de translação inerente a qualquer cela unitária, qual seja: translações sucessivas de uma unidade nas direções definidas pelas arestas **a**, **b** e **c** (ou **x**, **y** e **z**);

Ex: translação em **a** a partir de 0,0,0 = 1,0,0

translação em **c** a partir de 0,0,0 = 0,0,1

translação em **c** a partir de 1,0,0 = 1,0,1

Realizando todas as translações de uma unidade nas três direções, estarão definidas as posições atômicas nos vêrtices da cela unitária (notar que, neste caso, por tratar-se de um mineral da classe dos elementos nativos metálicos, os nós coincidem com um único átomo)

Posições dos átomos de Fe nos vêrtices da cela: 0,0,0; 1,0,0; 0,1,0; 0,0,1; 1,1,0; 1,0,1; 0,1,1; e 1,1,1

2º passo: adicionalmente, deve ser considerado o padrão de translação característico da cela **I**, de corpo centrado:

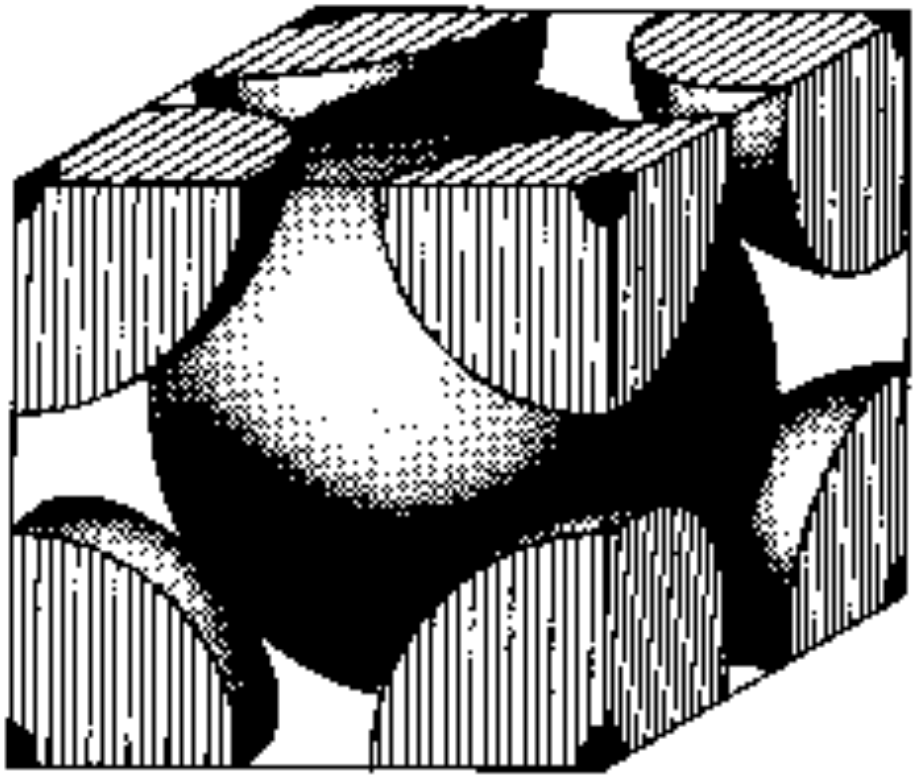
$$0,0,0 + a/2 + b/2 + c/2 = 1/2,1/2,1/2$$

Cela unitária do Fe metálico – perspectiva:

Conteúdo atômico
da cela:

$Z = 2$

8 x 1/8 (vêrtices) +
1 x 1 (centro)



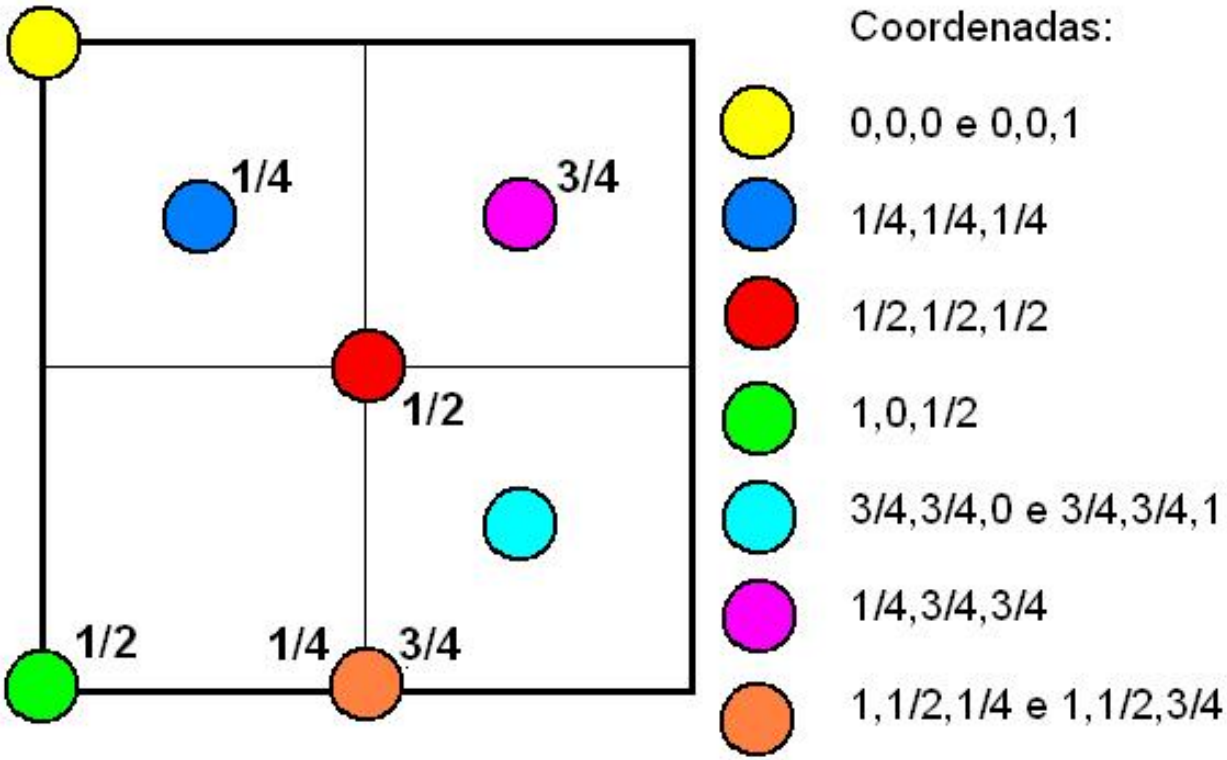
Body Centered Molecule

A projeção da cela unitária é feita, via de regra, ortogonal sobre o plano $(001)_0$, ou seja – o plano no qual as coordenadas em função de **c** (ou **z**) = 0.

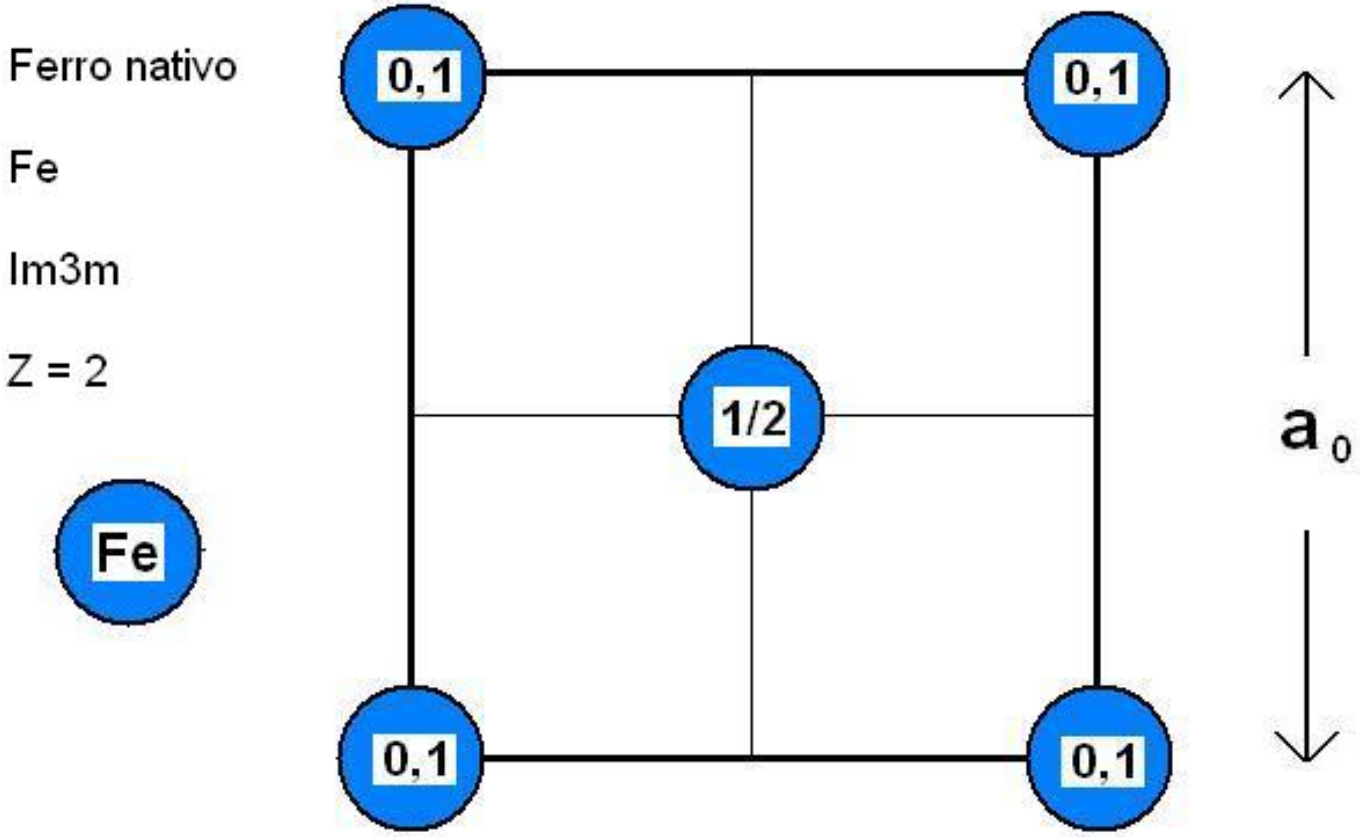
As posições dos átomos em função das coordenadas em **a** e **b** podem ser lidas diretamente da projeção; as posições em função de **c** (**z**) devem ser indicadas numéricamente, em termos da altura em relação ao plano $(001)_0$ (projeção cotada), expressa como fração da unidade de translação em **c** (1/2, 1/4, 3/4 etc, ou, respectivamente: 0,50; 0,25 e 0,75)

As cotas 0 e 1 (posições contidas nos planos $(001)_0$ e $(001)_1$) não precisam ser indicadas: sem a indicação da cota, entende-se que se trata de posições sobrepostas, com cotas 0 e 1.

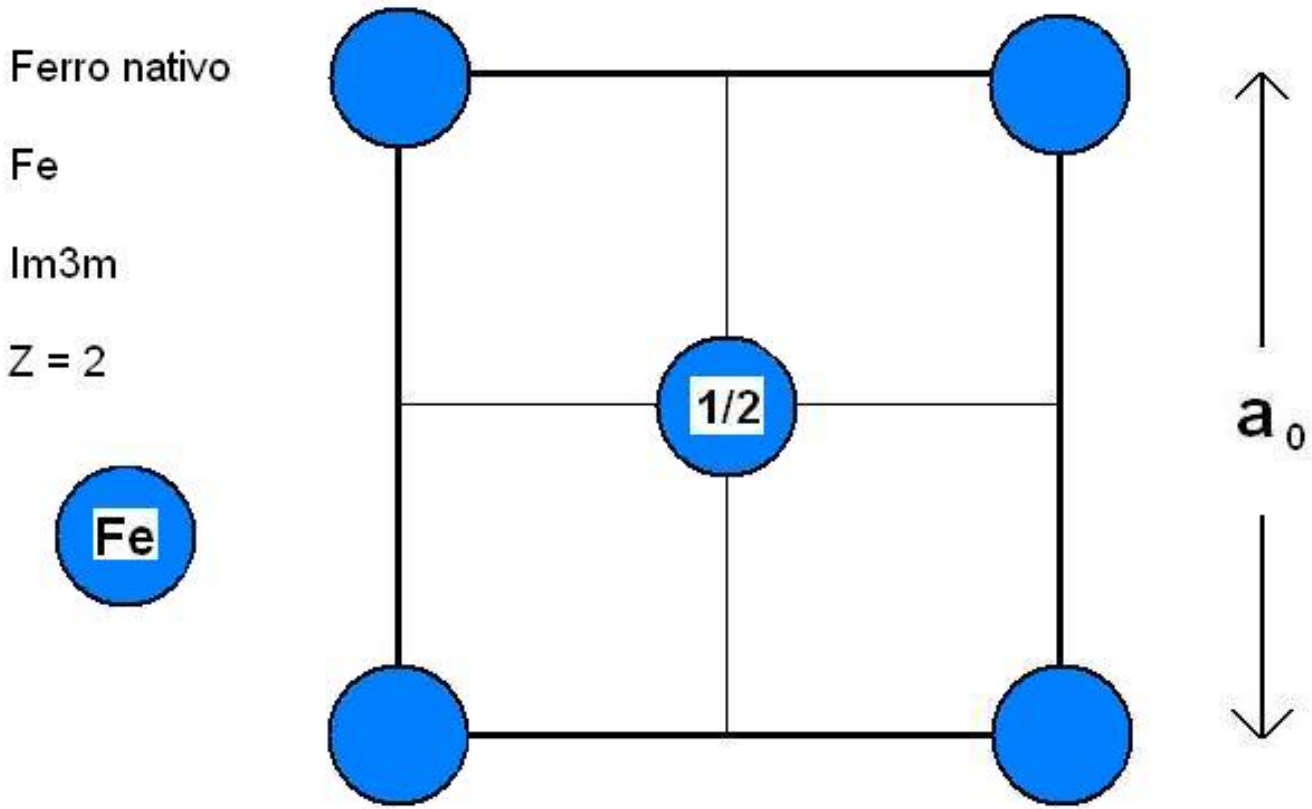
Exemplos da representação de posições atômicas em uma projeção cotada de cela unitária:



Projeção de cela unitária: ferro nativo (Fe):



Projeção da cela unitária do ferro nativo (Fe), sem a indicação das cotas 0 e 1:



2º Exemplo: ouro nativo (Au)

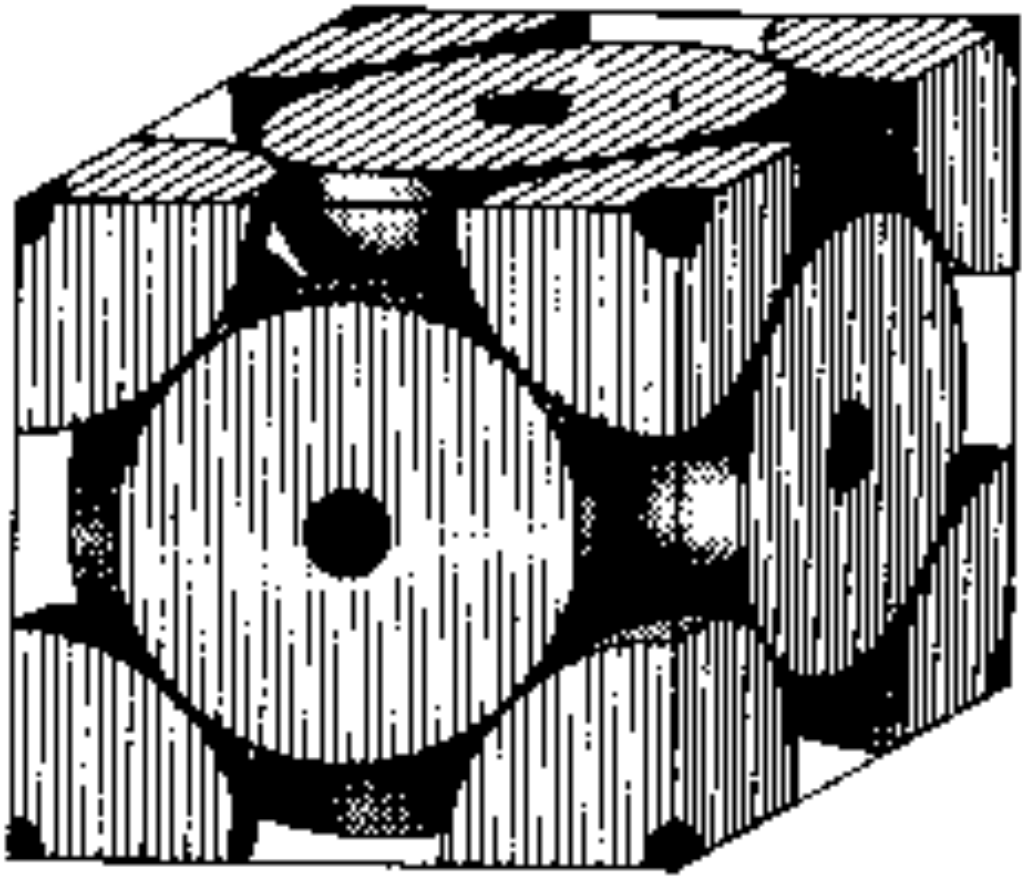
Grupo espacial: $Fm3m = F4/m\bar{3}2/m$

Átomos de Au em 0,0,0

1º passo: translações de uma unidade em **a**, **b** e **c**: posições simétricas a 0,0,0 nos vêrtices da cela (= cela P) = 0,0,0; 1,0,0; 0,1,0; 0;0;1; 1,0,1; 0,1,1; 1,1,0 e 1,1,1.

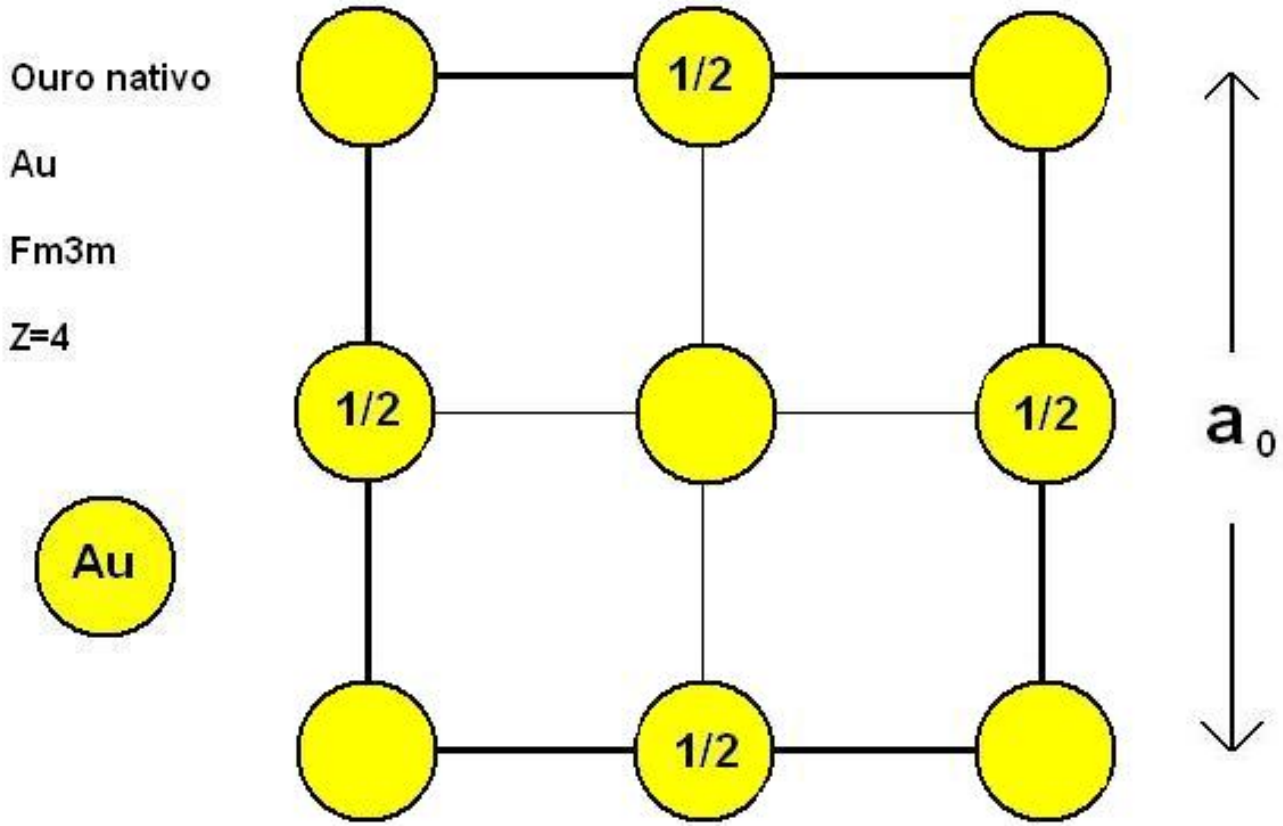
2º passo: translações combinadas de1/2 unidade em duas direções por vez: a/2 + b/2, a/2 + c/2 e b/2 + c/2, implícitas em celas F: 1/2,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2; 1/2,1/2,1; 1/2,1,1/2 e 1,1/2,1/2

Cela unitária do ouro – perspectiva:



Face Centered Molecule

Projeção da cela unitária do ouro:



3º Exemplo: diamante (C)

Grupo espacial: $Fd3m = F4/d\bar{3}2/m$

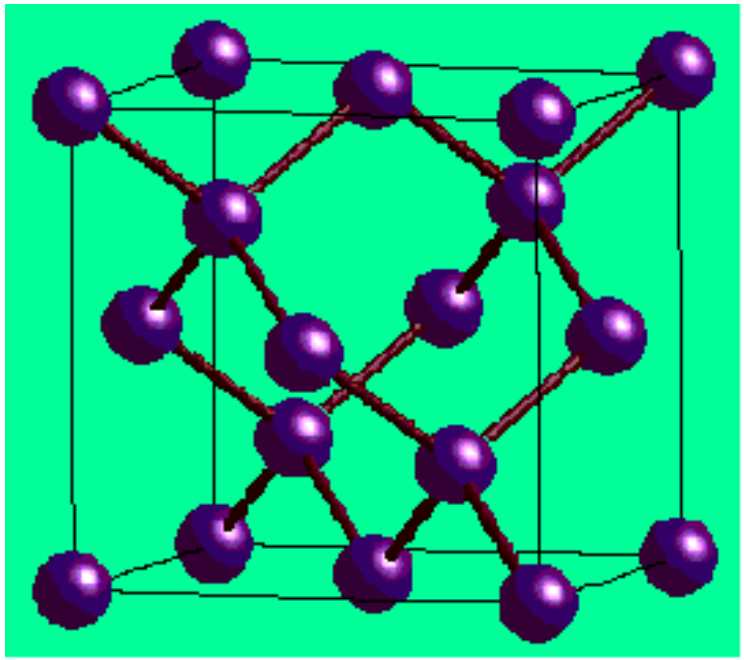
Átomos de C em 0,0,0 **e** 1/4,1/4,1/4

1º passo: translações de uma unidade em **a**, **b** e **c**: posições simétricas a 0,0,0 nos vêrtices da cela (= cela P) = 0,0,0; 1,0,0; 0,1,0; 0;0;1; 1,0,1; 0,1,1; 1,1,0 e 1,1,1

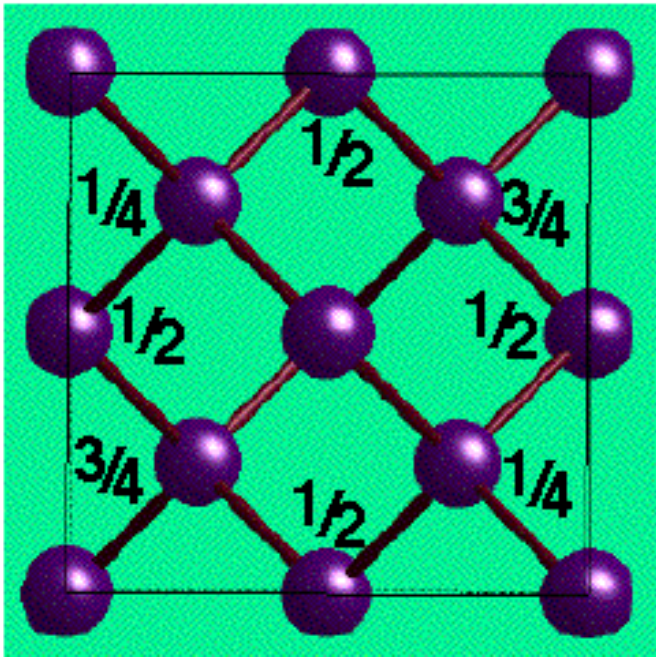
2º passo: translações combinadas de1/2 unidade em duas direções por vez: a/2 + b/2, a/2 + c/2 e b/2 + c/2, implícitas em celas F: 1/2,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2; 1/2,1/2,1; 1/2,1,1/2 e 1,1/2,1/2

adicionalmente: 1/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,1/4; 3/4,1/4,3/4 e 1/4,3/4,3/4

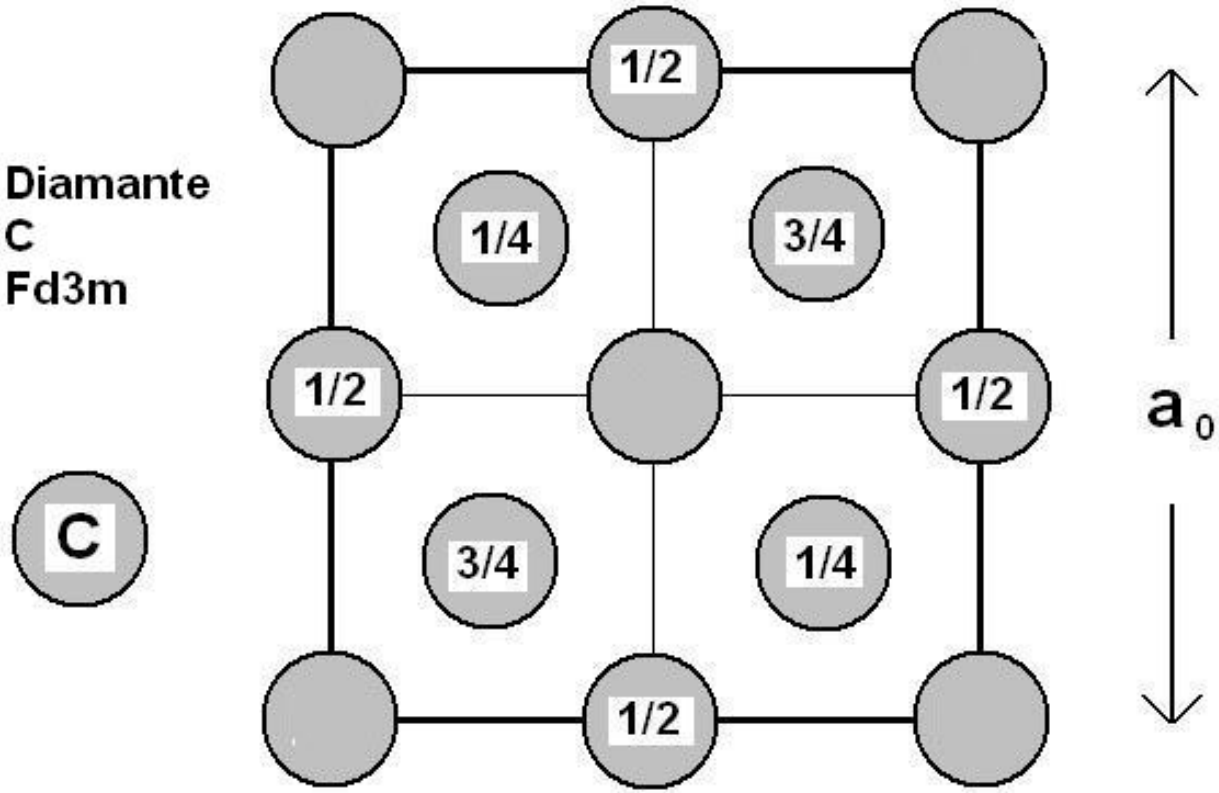
Estrutura do diamante – C – perspectiva e projeção:



Unit Cell



Exemplo de projeção da cela unitária: diamante, C, Fd3m, com átomos de C em (0,0,0) e (1/4,1/4,1/4)



4º Exemplo: esfalerita (ZnS) esfa<u>LER</u>ita!!!

Grupo espacial: $F\bar{4}3m$

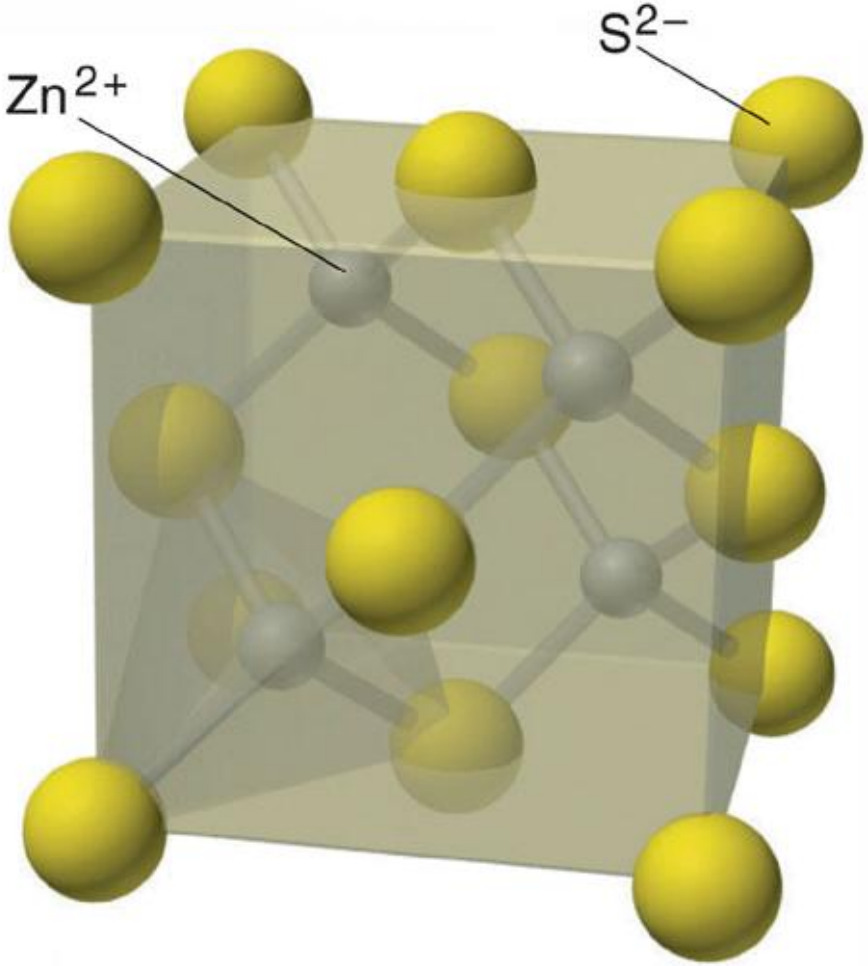
Átomos de S em 0,0,0 e de Zn em 1/4,1/4,1/4

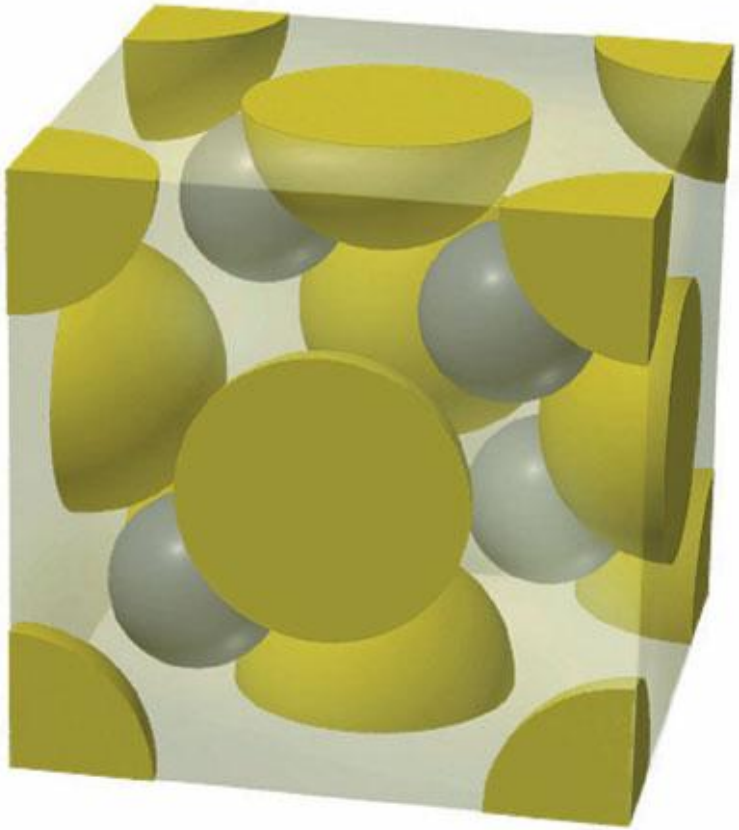
1º passo: translações de uma unidade em **a**, **b** e **c**: posições simétricas a 0,0,0 (Zn) nos vértices da cela (= cela P). Ou seja: S em 0,0,0; 1,0,0; 0,1,0; 0;0;1; 1,0,1; 0,1,1; 1,1,0 e 1,1,1.

2º passo: translações combinadas de1/2 unidade em duas direções por vez: a/2 + b/2, a/2 + c/2 e b/2 + c/2, implícitas em celas F: po seja: S em 1/2,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2; 1/2,1/2,1; 1/2,1,1/2 e 1,1/2,1/2 e, adicionalmente:

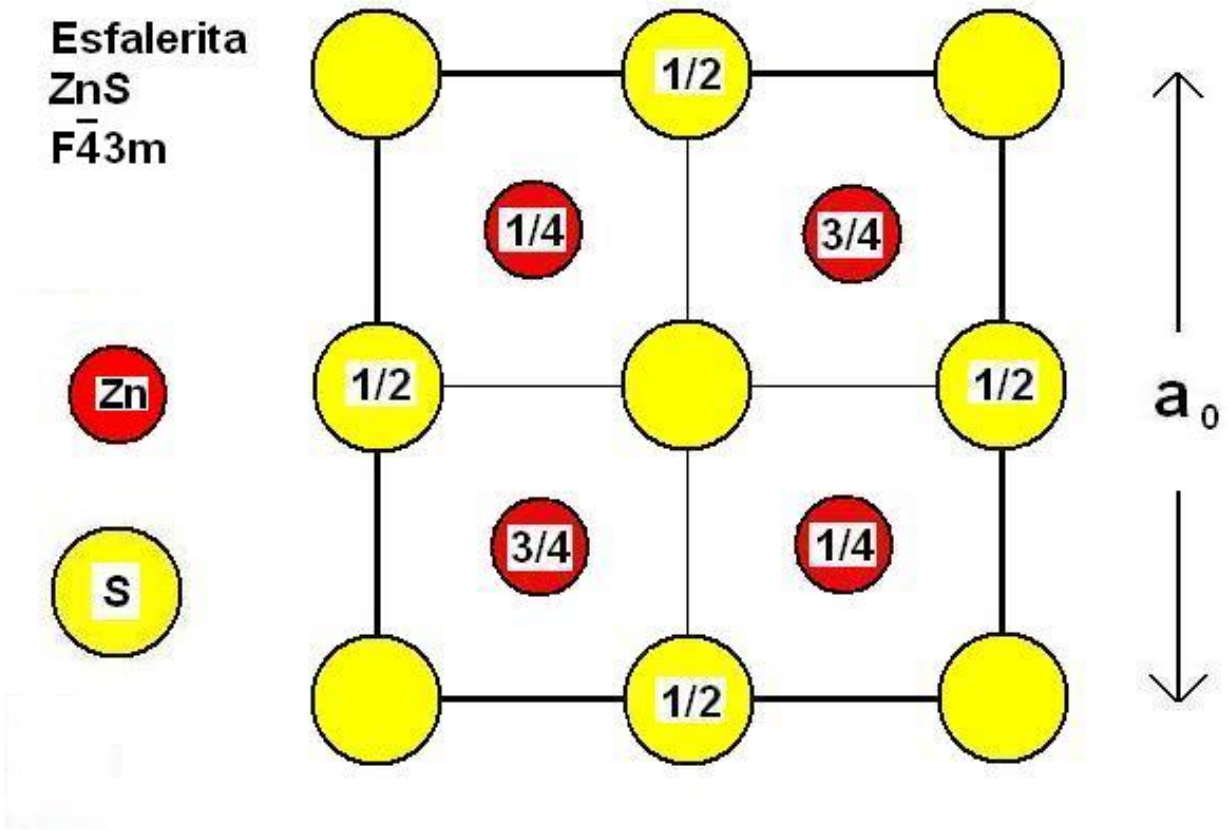
Zn em: 1/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,1/4; 3/4,1/4,3/4 e 1/4,3/4,3/4

Estrutura da esfalerita – ZnS – em perspectiva:





Exemplo de projeção da cela unitária: esfalerita, ZnS, $F\bar{4}3m$, com S em (0,0,0) e Zn em (1/4,1/4,1/4)



5º Exemplo: fluorita (CaF_2)

Grupo espacial: Fm3m = F4/m32/m

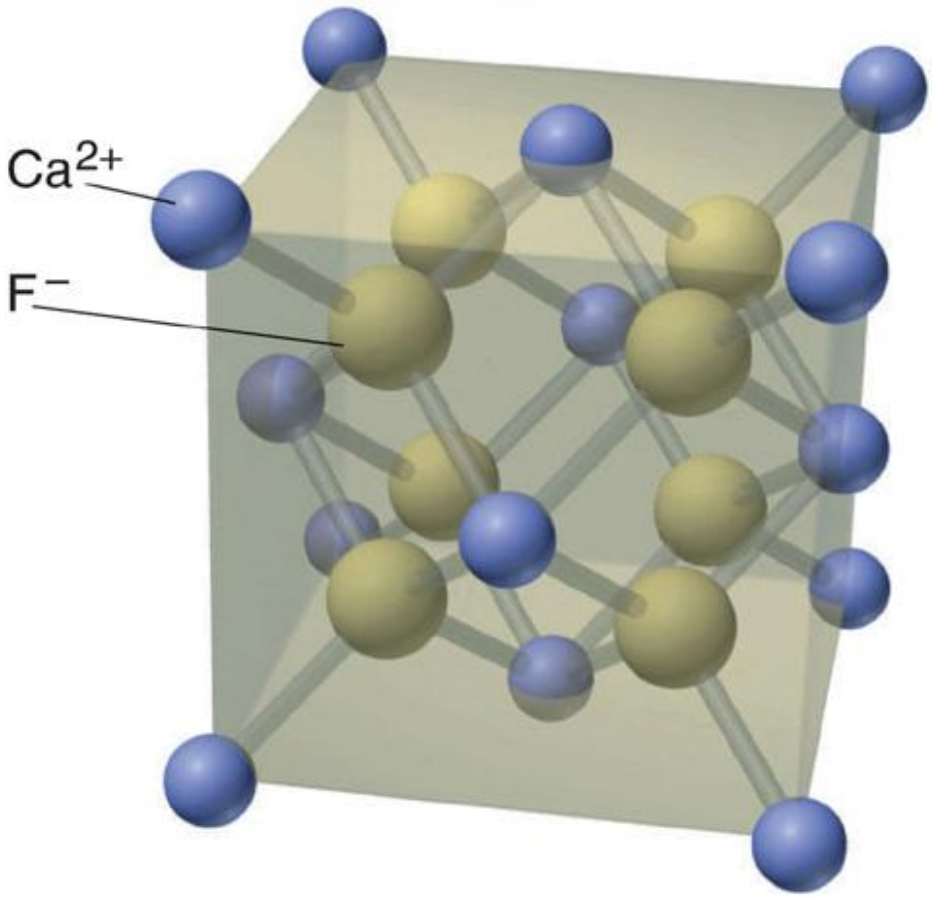
Átomos de Ca em 0,0,0 e de F em 1/4,1/4,1/4 e 3/4,1/4,1/4

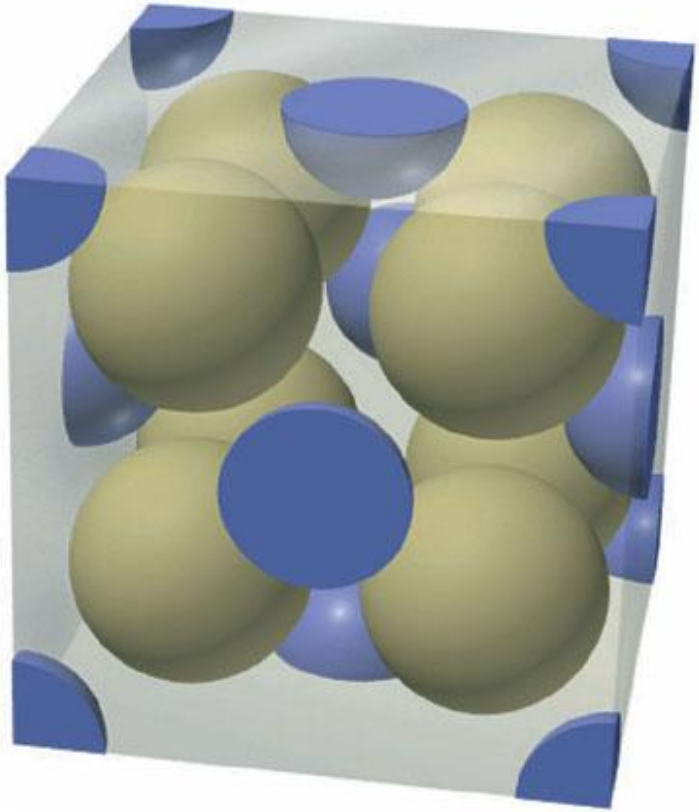
1º passo: translações de uma unidade em **a**, **b** e **c**: posições simétricas a 0,0,0 nos vêrtices da cela, ou seja: átomos de **Ca** em 0,0,0; 1,0,0; 0,1,0; 0;0;1; 1,0,1; 0,1,1; 1,1,0 e 1,1,1.

2º passo: translações combinadas de1/2 unidade em duas direções por vez: a/2 + b/2, a/2 + c/2 e b/2 + c/2, implícitas em celas F: átomos de **Ca** em 1/2,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2; 1/2,1/2,1; 1/2,1,1/2 e 1,1/2,1/2, e:

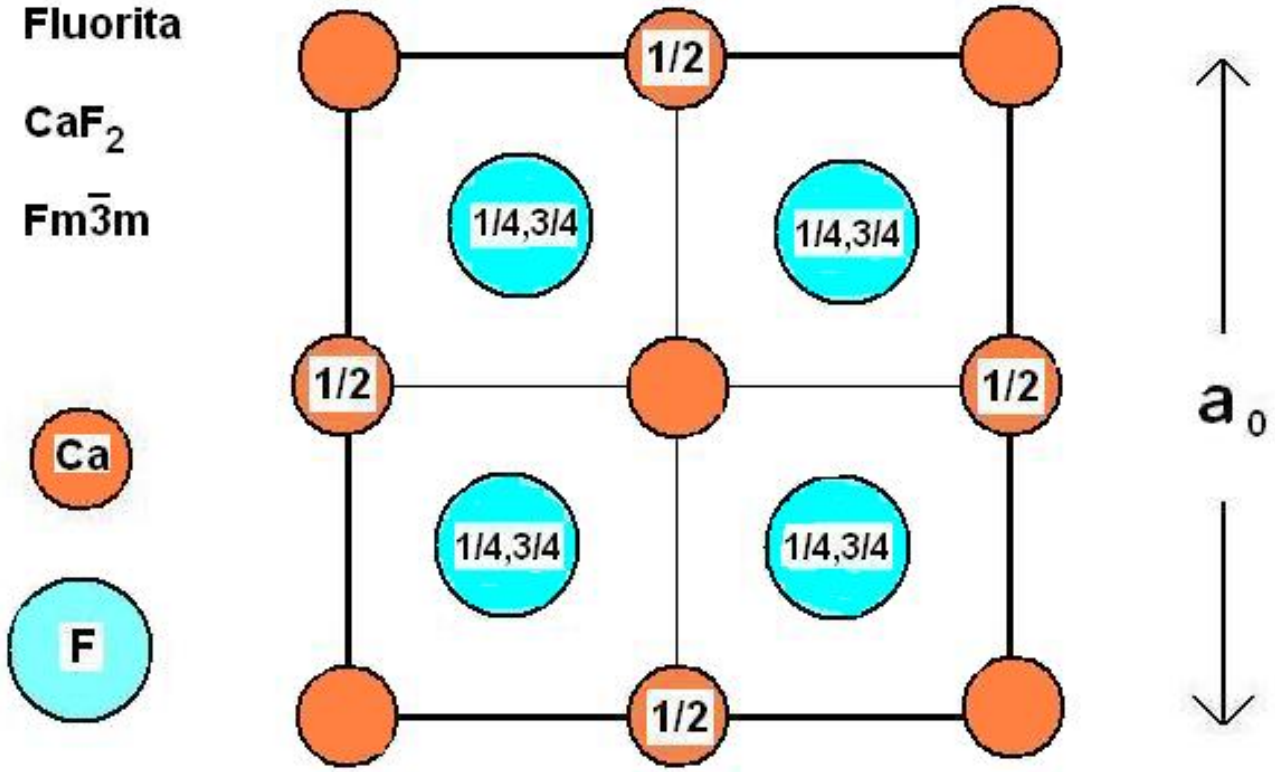
átomos de **F** em 1/4,1/4,1/4; 1/4,1/4,3/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,3/4,1/4; 1/4,3/4,1/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,1/4,1/4 e 3/4,3/4,3/4

Estrutura da fluorita - CaF_2 – em perspectiva:





Exemplo de projeção da cela unitária: fluorita, CaF_2, Fm3m, com Ca em (0,0,0) e F em (1/4,1/4,1/4) e (3/4,1/4,1/4)



GMG-106 – Cristalografia Fundamental