Unidade 2 - Fundamentos

Reticulado Cristalino e Estrutura Cristalina

PMT3301

Fundamentos de Cristalografia e Difração

1º semestre de 2023

Introdução

Porque estudar cristalografia?

- As *propriedades* de um material podem estar relacionadas à sua *estrutura* *(em suas diversas escalas, incluindo a escala atômica...)* *e à* ***simetria*** *que apresenta, ou não...*
  - Propriedades similares à densidade, não relacionadas à simetria, são chamadas de ***não direcionais*** ;
  - Propriedades que podem revelar a simetria da estrutura cristalina do sólido são chamadas de ***direcionais.***
- Assim sendo, para entender muitas das propriedades dos materiais existentes *(...e também para eventualmente produzir novos materiais, com propriedades definidas "a priori"...)* é necessário entender como as espécies químicas que constituem os materiais (átomos, moléculas, íons...) estão organizadas.
- Compreender essa organização significa poder determinar onde as espécies químicas (átomos, íons, moléculas, ...) estão localizados no espaço (...poder descrever suas posições e as simetrias existentes...) → em outras palavras, *compreender a organização das espécies químicas em um sólido, se ele for cristalino, significa ser capaz de descrever sua* ***estrutura cristalina***.

- As propriedades de um material podem ser diferentes *(ou não...)* segundo a direção na qual elas são avaliadas.
  - Se uma determinada propriedade de um sólido independe da direção , esse sólido é ***isotrópico*** em relação a essa propriedade.
  - Se, no entanto, uma determinada propriedade de um sólido depende da direção , esse sólido é ***anisotrópico*** em relação a essa propriedade.
- Exemplo: cristais de halita (NaCl), que apresentam *simetria cúbica*, tem o mesmo índice de refração em todas as direções e, portanto, são *opticamente isotrópicos*. Todos os cristais que *não cúbicos* são *opticamente anisotrópicos*.
  - *Essa correlação não é surpreendente, pois o índice de refração depende da densidade atômica. Nos cristais cúbicos, a densidade atômica média é a mesma em todas as direções axiais, enquanto nos cristais de menor simetria algumas direções contém mais átomos que outras.*

Tilley, R.J.D. Cristalografia. 1ª ed. (2014). Cap. 4.

Exemplos de Anisotropia em Propriedades Físicas

- A anisotropia em propriedades físicas é uma observação comum (embora não universal) em cristais. Alguns exemplos de anisotropia em propriedades são apresentados a seguir.

Condutividade Térmica

For example, thermal expansion occurs equally in any $[uvw]$ and $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ direction, regardless of the symmetry of the crystal. Note that this does not mean that the thermal expansion is identical along all crystallographic directions simply that opposite directions behave in an identical fashion under the applied stimuli of heating and cooling.

Tilley, R.J.D. Crystals and Crystal Strucutures (2006). Cap. 4.

When a crystal of kyanite (Al_2OSiO_4) is scratched parallel to its length with a steel needle, a deep indentation will be made in it, while a scratch perpendicular to the crystal length will leave no mark (see Fig. 2.3). The *hardness* of this crystal is thus different in the two directions.

If one face of a gypsum crystal is covered with a thin layer of wax and a heated metal tip is then applied to that face, the melting front in the wax layer will be ellipsoidal rather than circular (Fig. 2.4), showing that the thermal conductivity is greater in direction III than in direction I. *Such behavior – different values of a physical property in different directions – is called anisotropy*

If the melting front had been circular, as it is, for example, on a piece of glass, it would imply that the thermal conductivity is the same in all directions. *Such behavior – the same value of a physical property in all directions – is called isotropy*

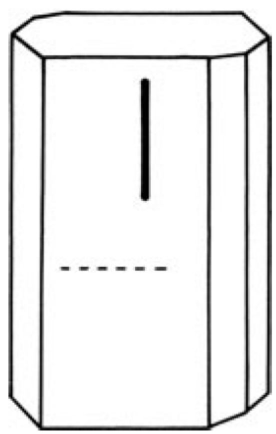


Fig. 2.3

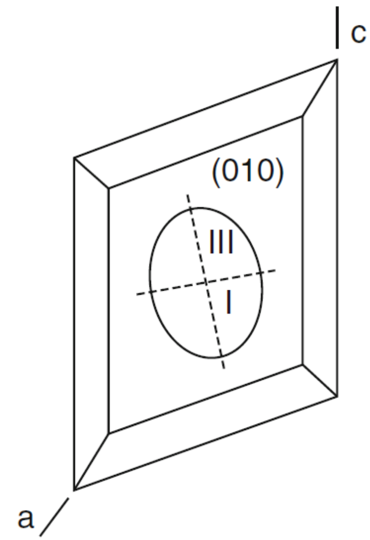


Fig. 2.4

Dureza e Condutividade Térmica

Fig. 2.3 A crystal of kyanite, with a scratch illustrating the anisotropy of its hardness

Fig. 2.4 A crystal of gypsum covered with wax showing the melting front. The ellipse is an isotherm, and shows the anisotropy of the thermal conductivity

W. Borchardt-Ott, *Crystallography*, 3rd ed., DOI 10.1007/978-3-642-16452-1_2,

Piroeletricidade

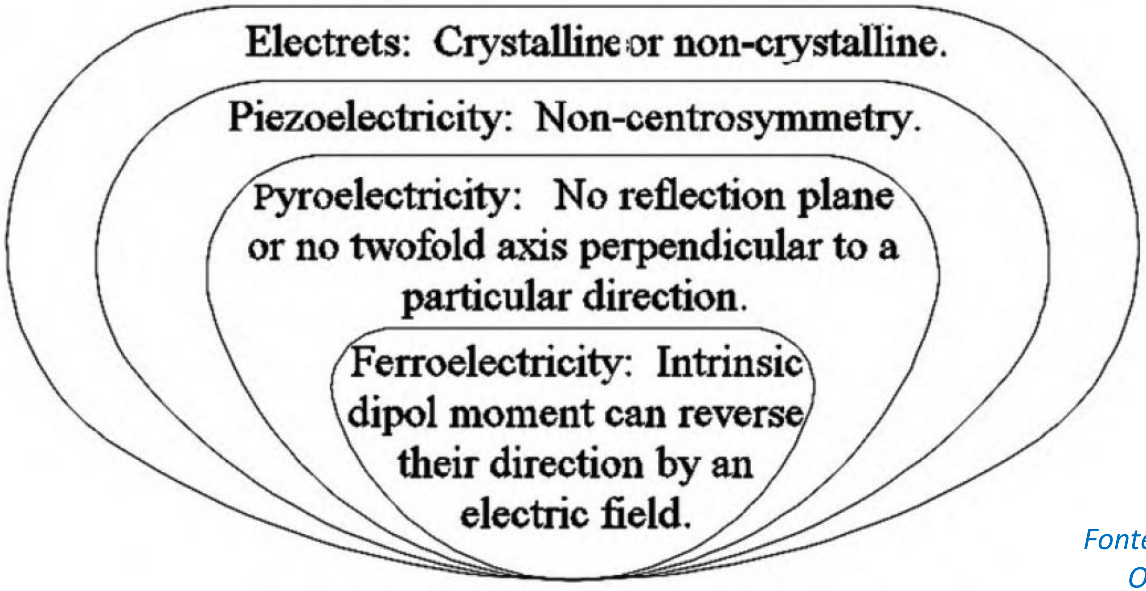
Pyroelectricity (from the two Greek words *pyr* meaning fire, and electricity) is a property of certain crystals which are naturally electrically polarized and as a result contain large electric fields.[1] Pyroelectricity can be described as the ability of certain materials to generate a temporary voltage when they are heated or cooled.[2][3] The change in temperature modifies the positions of the atoms slightly within the crystal structure, such that the polarization of the material changes. This polarization change gives rise to a voltage across the crystal. If the temperature stays constant at its new value, the pyroelectric voltage gradually disappears due to leakage current. The leakage can be due to electrons moving through the crystal, ions moving through the air, or current leaking through a voltmeter attached across the crystal.[3][4]

Explanation [edit]

Pyroelectric charge in minerals develops on the opposite faces of asymmetric crystals. The direction in which the propagation of the charge tends is usually constant throughout a pyroelectric material, but, in some materials, this direction can be changed by a nearby electric field. These materials are said to exhibit ferroelectricity. All known pyroelectric materials are also piezoelectric. Despite being pyroelectric, novel materials such as boron aluminum nitride (BAlN) and boron gallium nitride (BGaN) have zero piezoelectric response for strain along the c-axis at certain compositions,[5] the two properties being closely related. However, note that some piezoelectric materials have a crystal symmetry that does not allow pyroelectricity.

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Pyroelectricity

Pyroelectric Materials as Infrared Detectors



Fonte: Khalifeh, S. Polymers in Organic Electronins (2020)

Figure 3.11. A simple method to distinguish ferroelectricity, piezoelectricity, and pyroelectricity by the nature of crystalline materials. [Adapted, by permission, from Kwang J. Kim and Satoshi Tadokoro, **Electroactive Polymers for Robotic Applications: Artificial Muscles and Sensors**, © *Springer-Verlag London Limited*, 2007.]

Pyroelectric materials [edit]

Although artificial pyroelectric materials have been engineered, the effect was first discovered in minerals such as tourmaline. The pyroelectric effect is also present in bone and tendon.[18]

The most important example is gallium nitride, a semiconductor.[19] The large electric fields in this material are detrimental in light emitting diodes (LEDs), but useful for the production of power transistors.[citation needed]

Progress has been made in creating artificial pyroelectric materials, usually in the form of a thin film, using gallium nitride (GaN), caesium nitrate ($CsNO_3$), polyvinyl fluorides, derivatives of phenylpyridine, and cobalt phthalocyanine. Lithium tantalate ($LiTaO_3$) is a crystal exhibiting both piezoelectric and pyroelectric properties, which has been used to create small-scale nuclear fusion ("pyroelectric fusion").[20] Recently, pyroelectric and piezoelectric properties have been discovered in doped hafnium oxide (HfO_2), which is a standard material in CMOS manufacturing.[21]

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Pyroelectricity

Pleocroísmo

Figure 2.2 shows a cordierite crystal and the colors that an observer would see when the crystal is viewed from the given directions. The colors that appear depend on the optical absorption of the crystal in that particular direction. For example, if it absorbs all spectral colors from white light except blue, the crystal will appear blue to the observer. When, as in this case, the absorption differs in the three directions, the crystal is said to exhibit *pleochroism*.

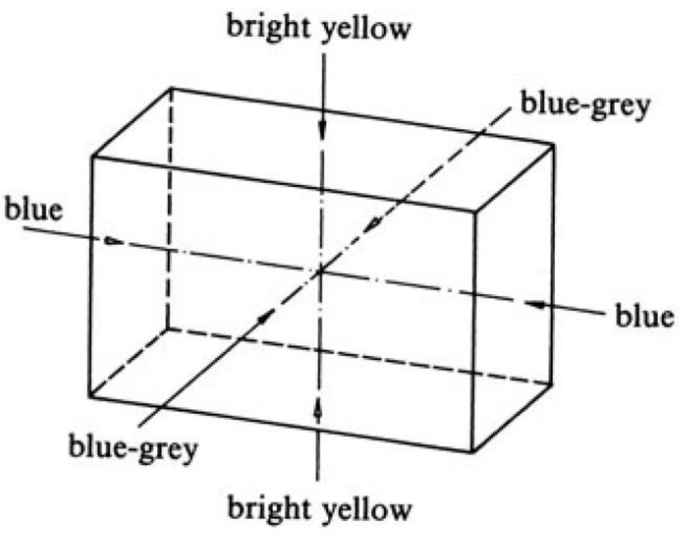
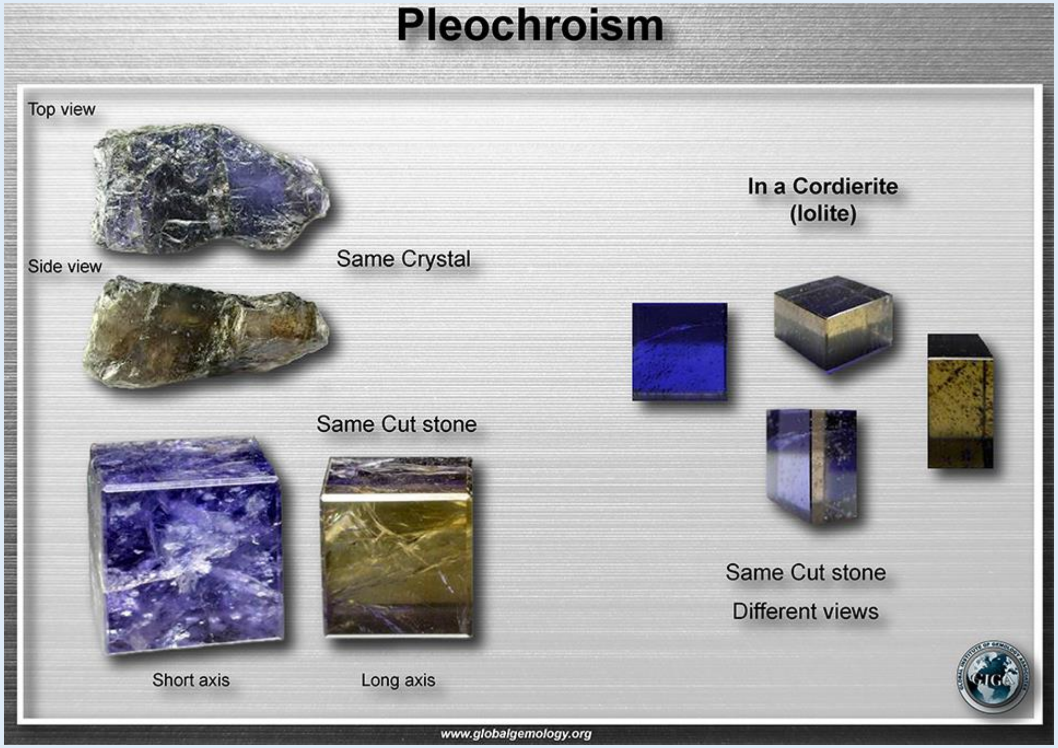


Fig. 2.2
Pleochroism as shown by a crystal of cordierite



http://www.globalgemologytools.org/dichroscope.html

Fonte do vídeo: https://www.youtube.com/watch?v=M1JxZST-EVg

Reticulados 1D e 2D

Reticulado = “Lattice” → Definições

*Um reticulado pode ser definido com um arranjo de pontos de dimensão **n** no qual cada ponto tem vizinhança idêntica.*

*Lattice can be defined as **n** dimensional array of points, each of which has identical surroundings.*

https://rcub.ac.in/econtent/ug/bsc/6sem/BSc%20Sem%20VI%20Physics%20Solid%20state%20physics.pdf

Um reticulado geralmente é definido como um arranjo regular discreto porém infinito de pontos (posições do reticulado) em um espaço vetorial.

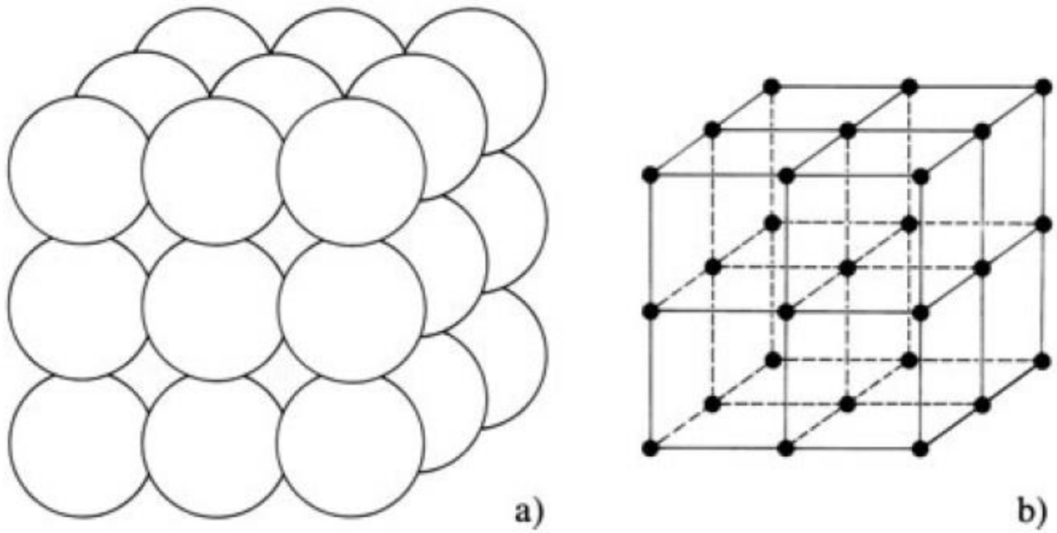
A lattice is in general defined as a discrete but infinite regular arrangement of points (point sites) in a vector space.

https://www.physics-in-a-nutshell.com/article/4/lattice-basis-and-crystal

RETICULADO

! *Um reticulado no espaço é um arranjo tridimensional periódico de pontos → e isso é um conceito matemático !*

Three-dimensional periodic arrangement of the atoms in a crystal of α-polonium (**a**) and the space lattice of the crystal (**b**)



O conceito de ***reticulado espacial*** *será desenvolvido a seguir, a partir dos conceitos de reticulado linear ("line lattice", 1D) e reticulado plano ("place lattice", 2D), para finalmente chegar ao reticulado tridimensional ("space or point lattice", 3D).*

Imagem: Borchardt-Ott, W. Crystallography, 3rd Ed., Springer-Verlag, Berlin (2011), pg. 10.

Reticulado 1D – *"Line Lattice"*

- Na figura ① é representado um arranjo linear de pontos.
- Se nos movermos ao longo dessa linha do ponto 0 segundo um vetor $\vec{a}$ chegaremos ao ponto 1.Por um movimento similar, partindo de 0 segundo um vetor $\overrightarrow{2a}$ chegaremos ao ponto 2, e assim sucessivamente...
- Por meio desta operação, chamada de *translação de rede*, um *reticulado linear de pontos* é gerado.
- *Todos os pontos desse reticulado linear são equivalentes por translação*.
- $|\vec{a}| = a_0$ é chamado *parâmetro de rede*, e essa constante sozinha define completamente esse reticulado unidimensional (1D).

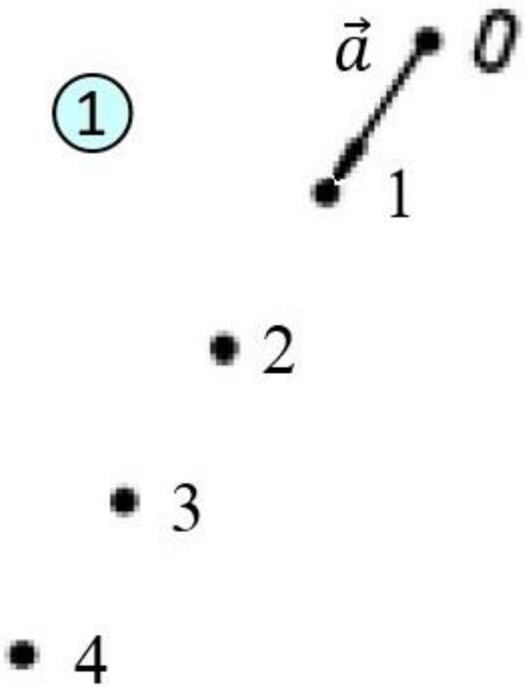
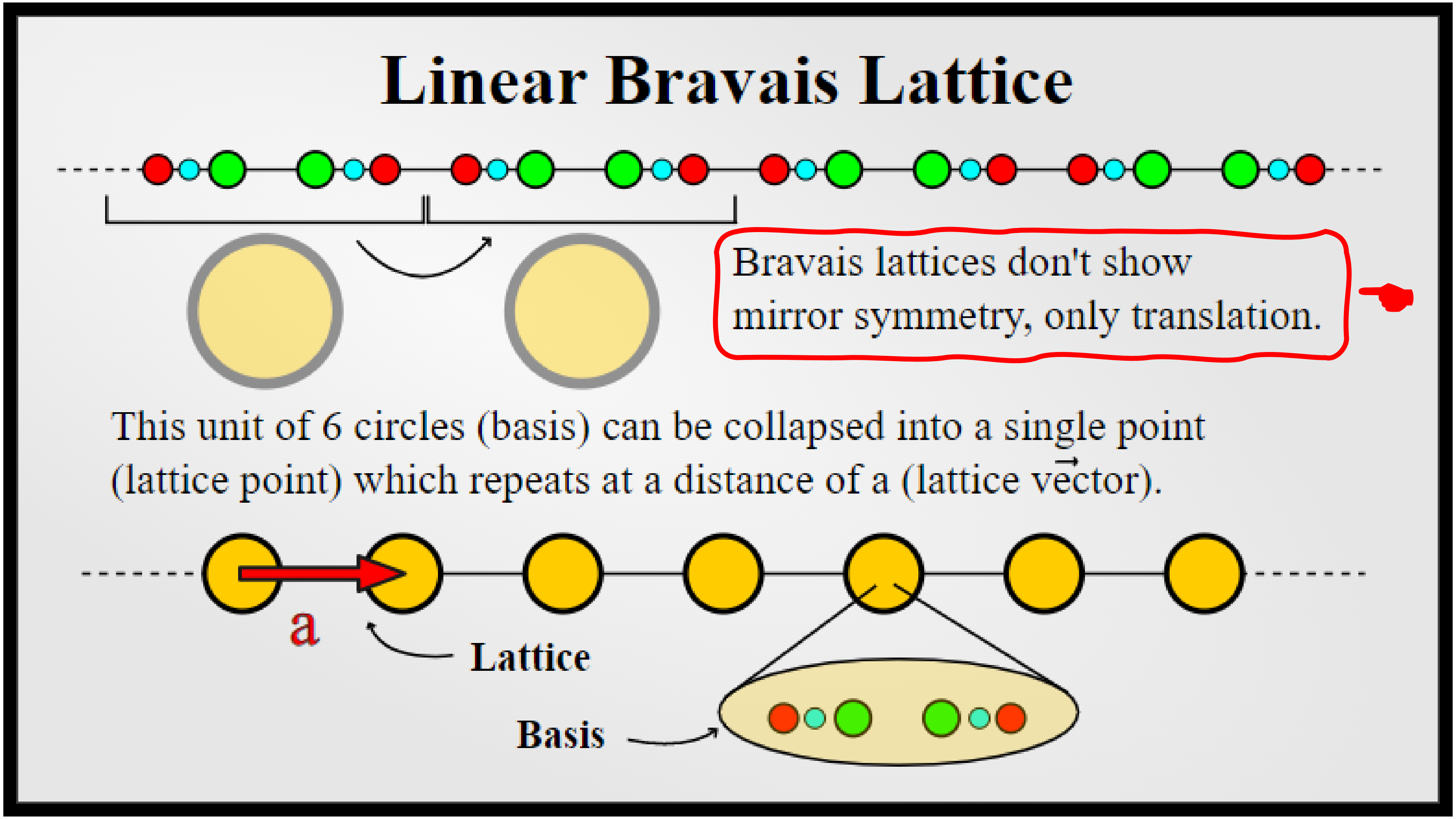


Imagem: Borchardt-Ott, W. Crystallography, 3rd Ed., Springer-Verlag, Berlin (2011).

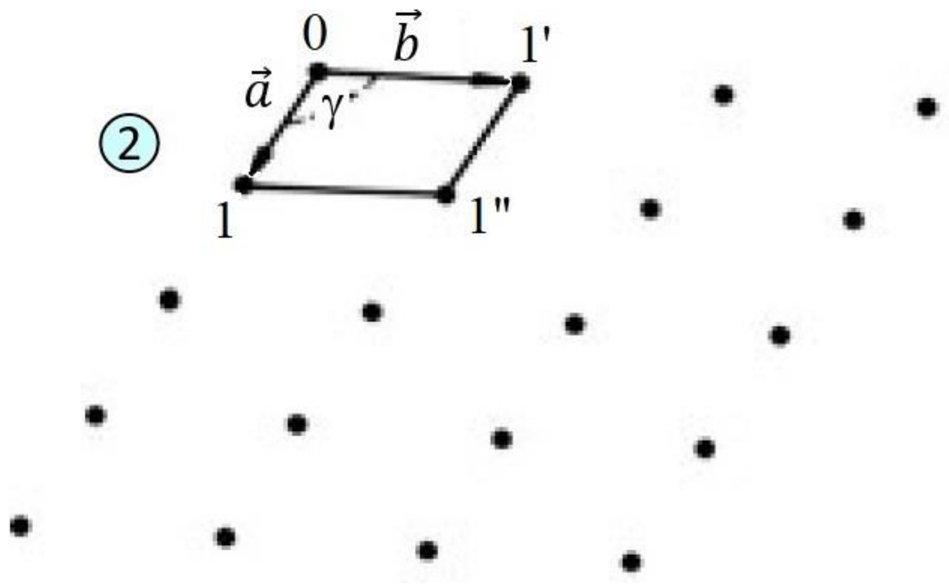


Observação: os conceitos de simetria especular (“mirror simetry”) foi apresentado na Unidade 1; o de “base” (“basis”, também chamada de “motif”, “motivo”) e o de um reticulado de Bravais serão apresentados um pouco mais adiante nesta mesma aula...

https://msestudent.com/what-are-bravais-lattices-definition-types-examples/

Reticulado 2D – *"Plane Lattice"* ou *"Plane Net"*

- Na figura ② é representado um arranjo planar de pontos.
- Se no arranjo linear de pontos representado em ① é permitido que se opere uma translação $\vec{b}$ (não paralela a $\vec{a}$) a partir da origem O chegaremos ao ponto 1'. Por um movimento similar, partindo de 1' segundo um vetor $\vec{a}$ chegaremos ao ponto 1", e assim sucessivamente...

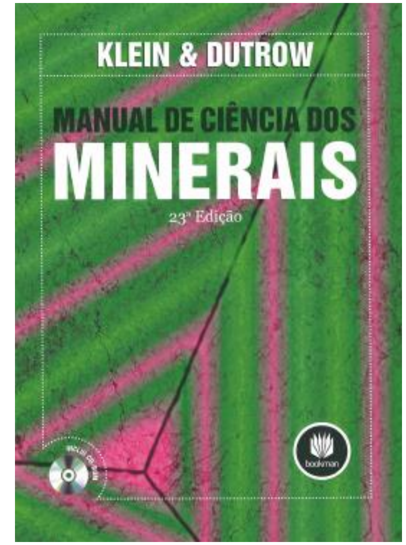


- O resultado é um ***reticulado plano*** (*"plane lattice"* ou *"plane net"*).

*...vamos fazer um **EXERCÍCIO** → que tal tentar desenhar um reticulado plano?*

Pegue uma folha de papel e desenhe um arranjo de pontos, o que vier à cabeça... será que esse arranjo terá as características necessárias para ser considerado um reticulado plano ("plane lattice") ?

...ao tentar fazer o exercício, não esqueça :



Reticulado (ou retículo) cristalino

tem um conjunto de características bem claro...

Um **retículo cristalino** é um padrão imaginário de pontos (ou nós) no qual cada ponto (ou nó) tem um ambiente idêntico àquele de qualquer outro ponto (ou nó) do padrão. Um retículo cristalino não tem uma origem específica, podendo ser deslocado paralelamente a si mesmo.

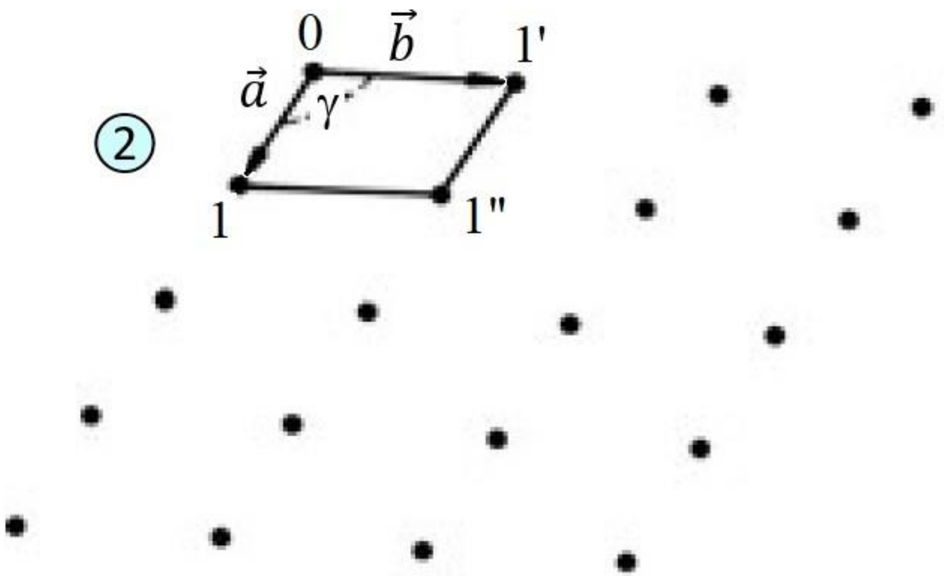
Klein, C.; Dutrow, B. Manual de Ciência dos Minerais. 23ª Ed. Bookman. Porto Alegre. 2012. Cap.7.

... continue depois de tentar fazer o exercício...

A resolução de todos os exercícios desta unidade se encontra em um arquivo separado na página da disciplina.

Reticulado 2D – *"Plane Lattice"* ou *"Plane Net"*

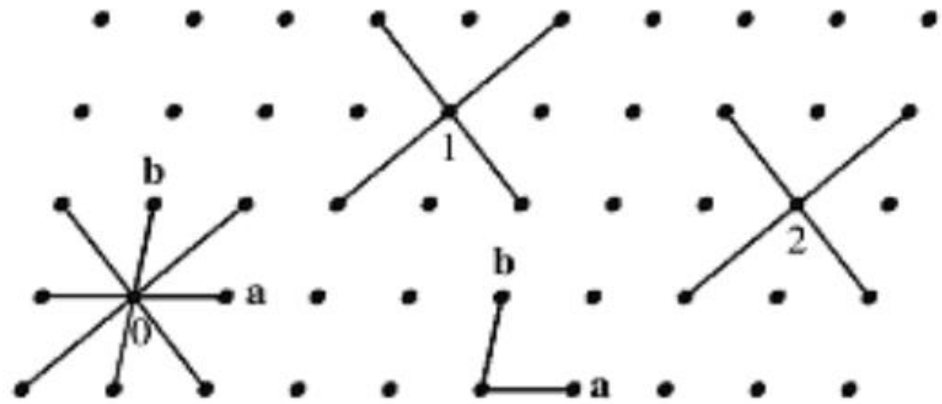
- Na figura (2) é representado um arranjo planar de pontos.
- Se no arranjo linear de pontos representado em (1) é permitido que se opere uma translação $\vec{b}$ (não paralela a $\vec{a}$) a partir da origem O chegaremos ao ponto 1'. Por um movimento similar, partindo de 1' segundo um vetor $\vec{a}$ chegaremos ao ponto 1", e assim sucessivamente...



- O resultado é um ***reticulado plano*** (*"plane lattice"* ou *"plane net"*).
- O reticulado bidimensional (2D) pode ser reconstruído a partir de *três parâmetros de rede* : a magnitude dos dois vetores $|\vec{a}| = a_0$ e $|\vec{b}| = b_0$, e o ângulo γ entre eles.
- Os três parâmetros de rede definem a **cela** (ou célula) **unitária** (*"unit cell"*).
- ...lembrar: o padrão bidimensional (*"plane lattice"* ou *"plane net"*) como definido é uma criação abstrata ...

... consequências da definição do reticulado plano (2D) ...

- Se um ponto qualquer do reticulado for movido por um translação arbitrária (uma combinação qualquer dos vetores $\vec{a}$ e $\vec{b}$), ele coincidirá com um outro ponto da rede → olhando o reticulado antes e depois da translação você não conseguirá dizer se ela ocorreu... e isso significa dizer que todos os pontos do reticulado são *equivalentes*.



- *...você pode escolher qualquer ponto do reticulado como origem, o reticulado plano ao seu redor será equivalente...*

- Um reticulado plano **(*)** pode ser definido da seguinte maneira :

$$\boxed{\tau = \{t \mid t = u\vec{a} + v\vec{b}\,, (u, v)\ inteiros\}}$$

- Essa expressão pode ser lida da seguinte maneira: o reticulado é representado por τ , que é o conjunto de vetores t definidos com base na combinação linear $u\vec{a} + v\vec{b}$, sendo que u e v são números inteiros.

(*) como veremos mais adiante, essa definição com **m** *e* **n** *inteiros vale para reticulados* ***primitivos****... no caso de um reticulado* ***centrado****, os coeficientes tanto podem ser números inteiros, como números racionais (a/b, com* a *e* b *inteiros).*

Figura: de Graef, M. ; McHenry, M.M. Structure of Materials. Cambridge U. Press, Cambridge, 2007, pg. 63

Tipos de Reticulados Planos

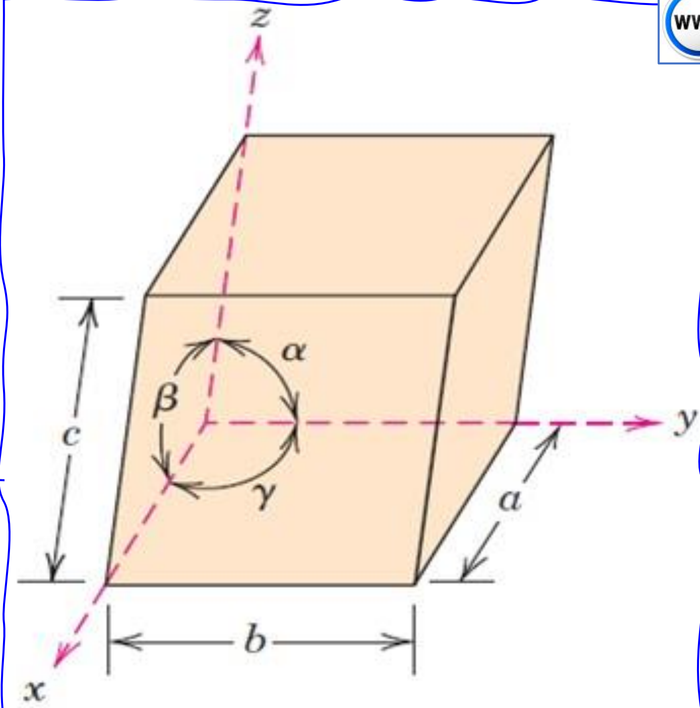
Tipos de Reticulados Planos

- Existem apenas ***cinco*** reticulados planos.
- As ***celas unitárias*** que possuem apenas um ponto do reticulado são chamadas ***primitivas*** (ou simples) e sua representação contém a letra ***p***.
- Elas são, em geral, desenhadas com um ponto do reticulado em cada vértice.
- As celas unitárias primitivas são quatro:
  - Oblíqua
  - Retangular
  - Quadrada
  - Hexagonal
- O quinto reticulado plano fundamental contém um ponto em cada vértice e um ponto no centro da cela unitária.
- Dentro dessa cela unitária existem dois pontos do reticulado; ela é chamada de ***centrada***, e a sua representação contém a letra ***c***.

...relembremos a definição de CELA UNITÁRIA...

Geometricamente uma célula unitária pode ser representada por um paralelepípedo.

- A geometria da célula unitária é univocamente descrita em termos de seis parâmetros:
- o comprimento das três arestas do paralelepípedo (**a**, **b, c**) e os três ângulos entre as arestas (**α**, **β, γ**). Esses parâmetros são chamados **PARÂMETROS DE REDE**.



Definições de Oxford Languages ·

u·nit cell

/ˈyo͞onət sel/

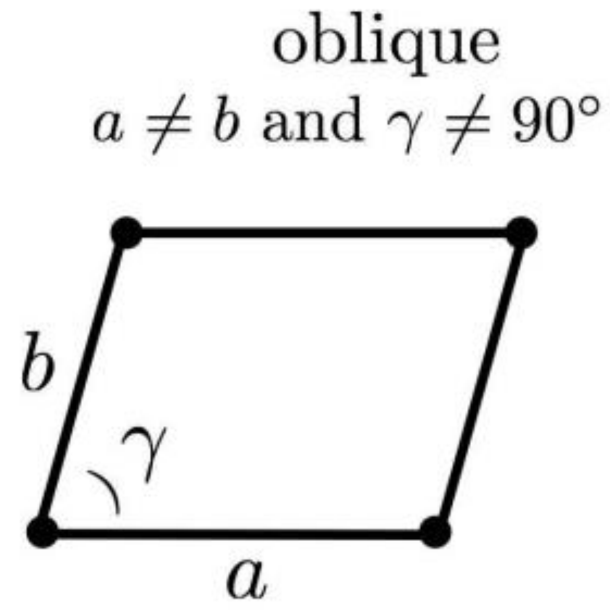
noun CRYSTALLOGRAPHY

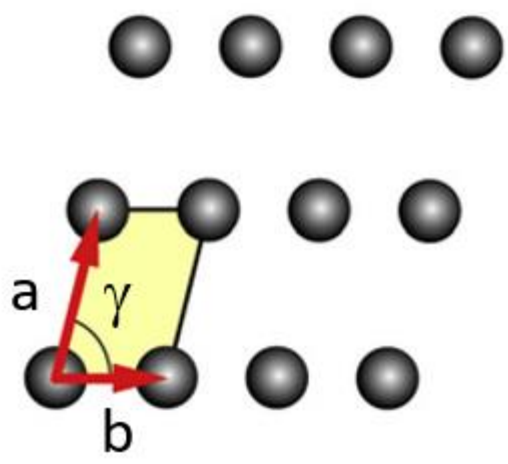
the smallest group of atoms of a substance that has the overall symmetry of a crystal of that substance, and from which the entire lattice can be built up by repetition in three dimensions.

...”repetition” → translacional !

Tipos de Reticulado Plano: Oblíquo

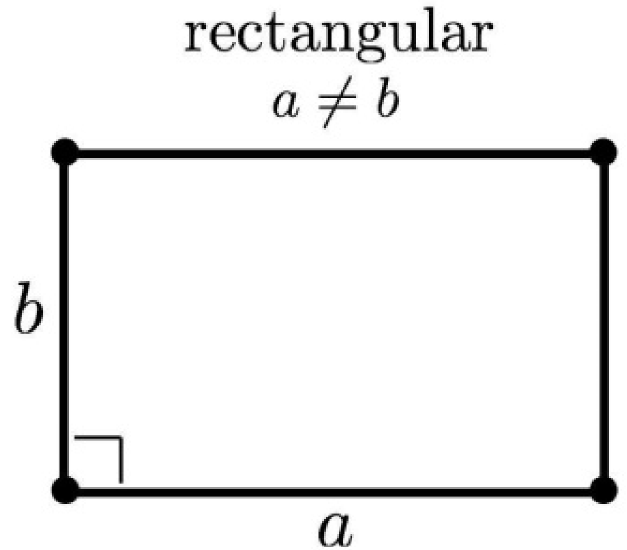
- Se os parâmetros de rede a, b e γ forem totalmente arbitrários (ou seja, puderem ter qualquer valor), teremos um reticulado chamado ***oblíquo***.
- Esse reticulado apresenta *baixa simetria* → apresenta um *eixo de simetria de ordem 2* (centro de inversão = após rotação de 180º a rede retornará a uma posição equivalente à posição original).
- Na literatura é chamado de *mp*.

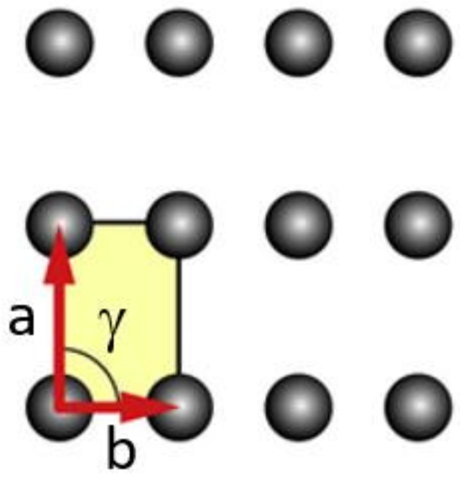




Tipos de Reticulado Plano: Retangular

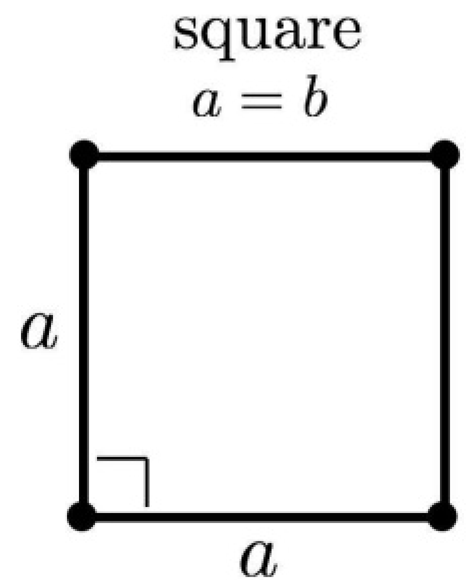
- Se os parâmetros de rede a, b e γ forem definidos como $a \neq b$, e $\gamma = 90^o$, teremos um reticulado chamado ***retangular***.
- Esse reticulado também apresenta *baixa simetria* , porém é mais simétrico que o reticulado oblíquo.
- Ele apresenta igualmente um *eixo de simetria de ordem 2*, e também possui *planos de simetria* → *isso pode ser facilmente verificado se a imagem da rede for colocada diante de um espelho – não será observada diferença entre a imagem original e a imagem no espelho. Isso não ocorre no caso do reticulado oblíquo: se a imagem no espelho "aponta" para a direita, a imagem no espelho "apontará" para a esquerda...*
- Na literatura é chamado de *op*.

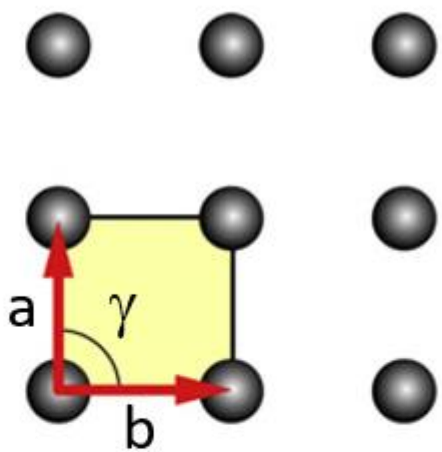




Tipos de Reticulado Plano: Quadrado

- Se $a = b$, e $\gamma = 90^o$, teremos um reticulado chamado ***quadrado***.
- Esse reticulado apresenta *maior simetria do que os anteriores*.
- Ele apresenta *eixo de simetria de ordem 4*, (rotação de 90º em torno de qualquer eixo passando por um ponto qualquer do reticulado o deixa invariante).
- Também possui *planos de simetria (o que pode ser verificado da mesma forma que foi apresentada no caso da rede retangular).*
- Na literatura é chamado de *tp*.





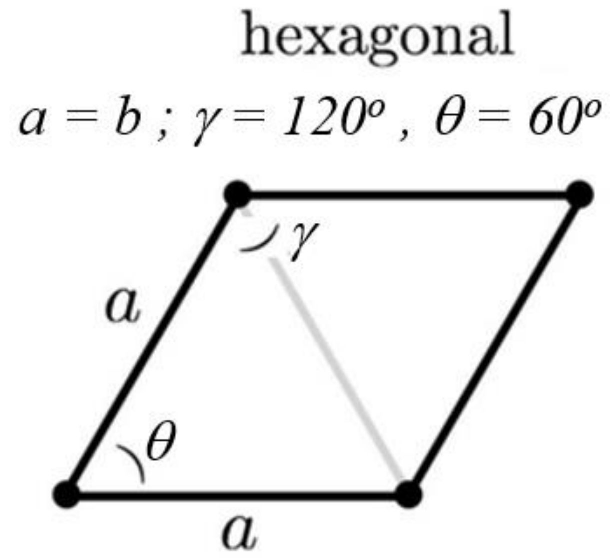
Tipos de Reticulado Plano: Hexagonal

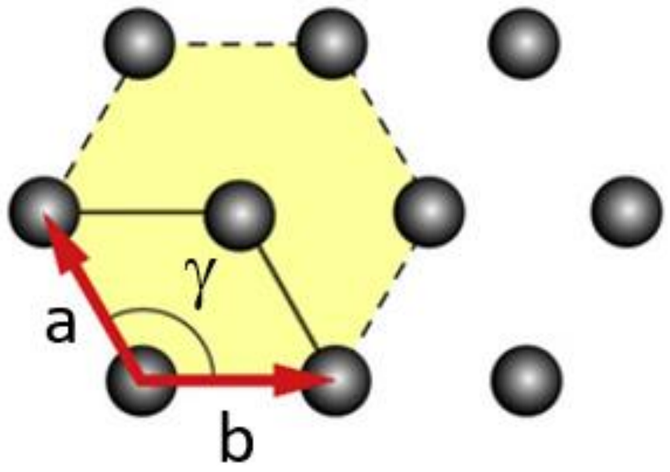
- O reticulado ***hexagonal*** pode ser definido de duas formas, equivalentes (o que muda é onde definimos o ângulo γ...) :

  $a = b$, e $\theta = 60^o$, ou

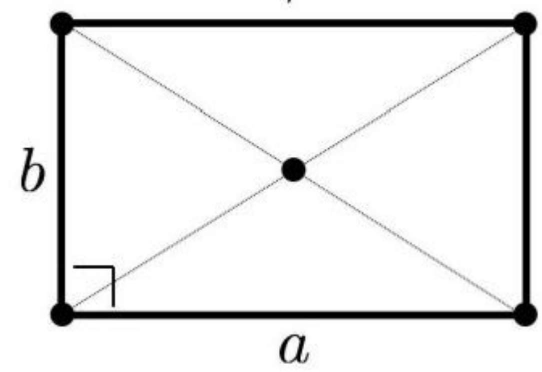
  $a = b$, e $\gamma = 120^o$.

- Ele apresenta *eixo de simetria de ordem 6*, *(rotação de 60º em torno de qualquer eixo passando por um ponto qualquer do reticulado o deixa invariante).*
- Também possui *planos de simetria (o que pode ser verificado da mesma forma que foi apresentada no caso da rede retangular).*
- Na literatura é chamado de *hp*.



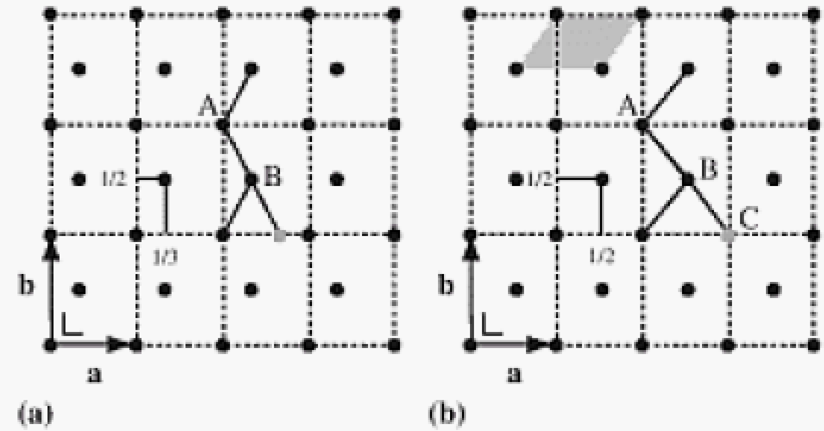


Tipos de Reticulado Plano: Retangular Centrado



- Os quatro reticulados anteriores contém pontos somente em vértices, e são chamados de reticulados *primitivos*.
- Os reticulados *primitivos* contém *apenas um ponto da rede em sua cela unitária*.
- O quinto reticulado plano contém um ponto em cada vértice e um no centro da cela unitária → contém, portanto, *dois pontos da rede em sua cela unitária*.
- Celas unitárias desse tipo são chamadas de *celas centradas*, e são indicadas pela letra *c* .
- Como o reticulado é retangular, na literatura é chamado de *oc*.

Fig. 3.8. (a) Adding the point $\mathbf{r}_B = \mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/2$ to each unit cell of a rectangular net does not produce a new net, since all points are no longer identical; (b) adding the point $\mathbf{r}_B = (\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, produces the centered rectangular net. A primitive cell for this net is shown in gray.

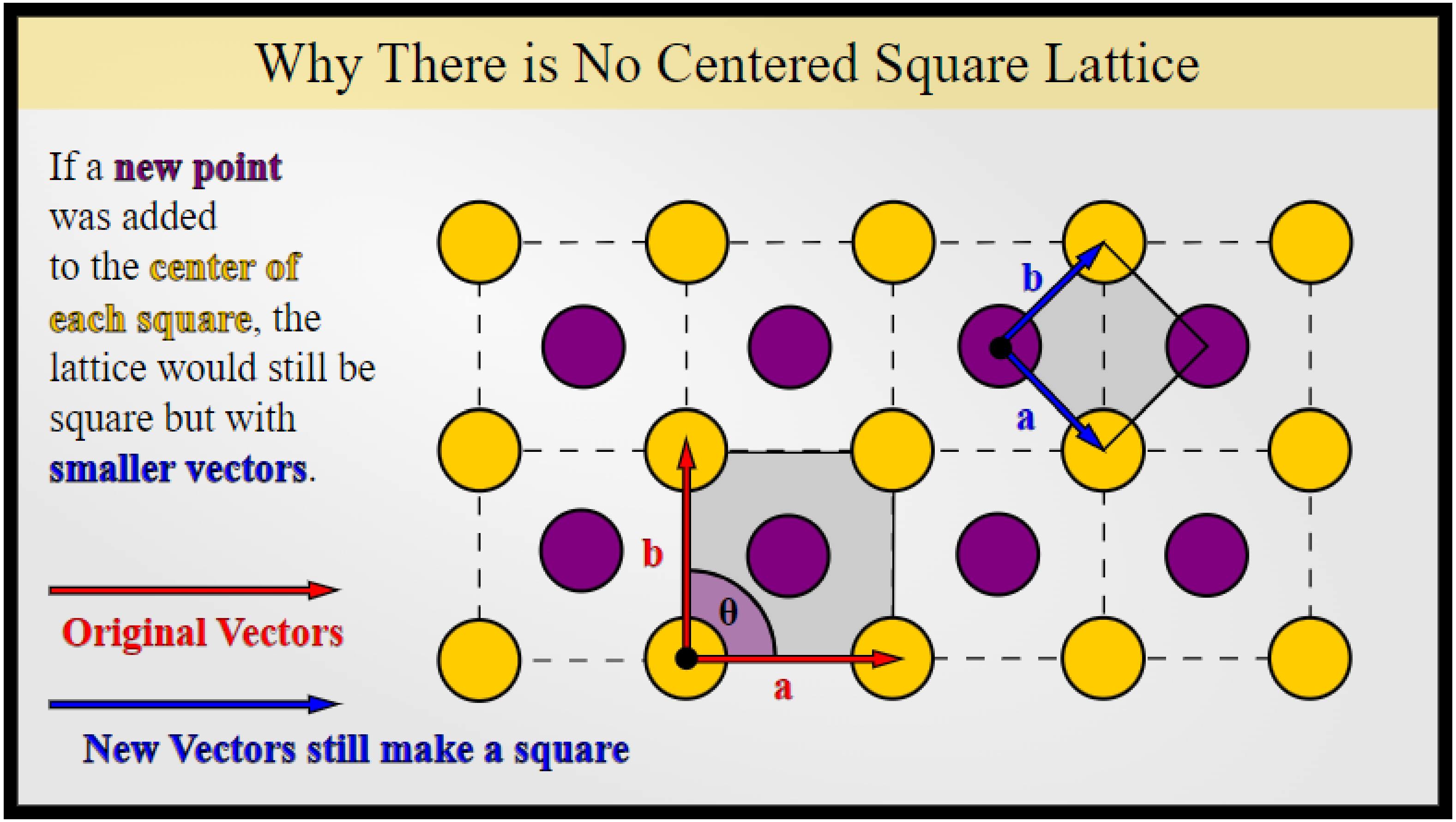


The attentive reader might say: "*Wait a minute! This is not a new net, because I can select a smaller, primitive unit cell (in gray in Fig. 3.8(b)) which fully defines this net. Furthermore, this primitive cell indicates that this net is an oblique net, not a rectangular one!*" This is absolutely correct. We could indeed use the primitive cell to describe the complete net. However, this primitive oblique cell does not reveal that the net actually has a higher symmetry! Indeed, looking at the primitive unit cell in a mirror, we see that the mirror image is not the same as the original cell. The mirror image of the rectangular cell with a node at its center *is* the same as the original, so it makes sense to use this non-primitive cell to describe the net.

Fonte: de Graef, M.; McHenry, M.E. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Simmetry. 2007. Cap. 3, pg. 71.

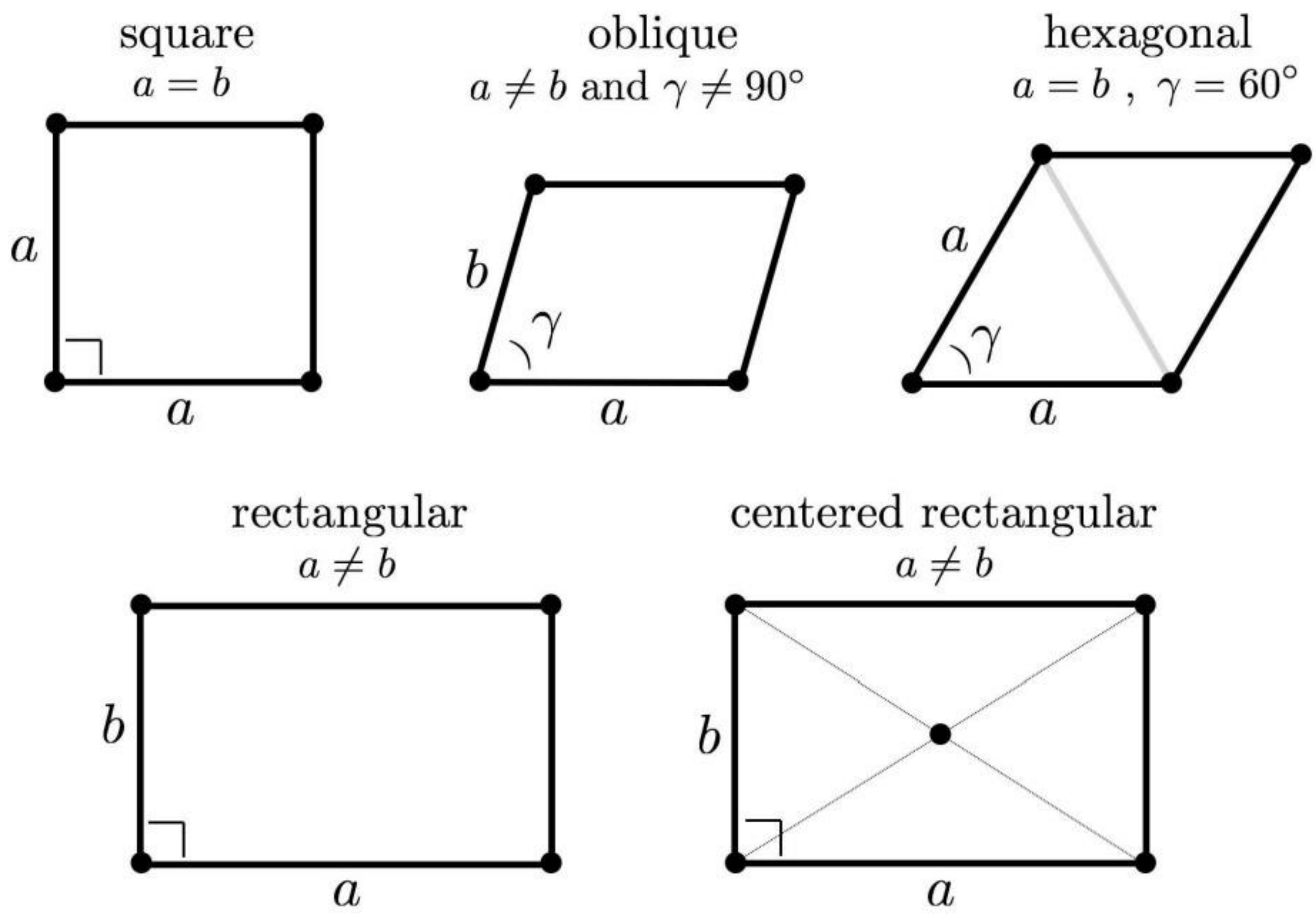
...porque não um reticulado quadrado centrado ??

*...a **simetria seria a mesma**, somente os parâmetros de rede seriam diferentes → então se escolhe o reticulado primitivo.*



https://msestudent.com/what-are-bravais-lattices-definition-types-examples/

...resumindo: são 5 reticulados planos...

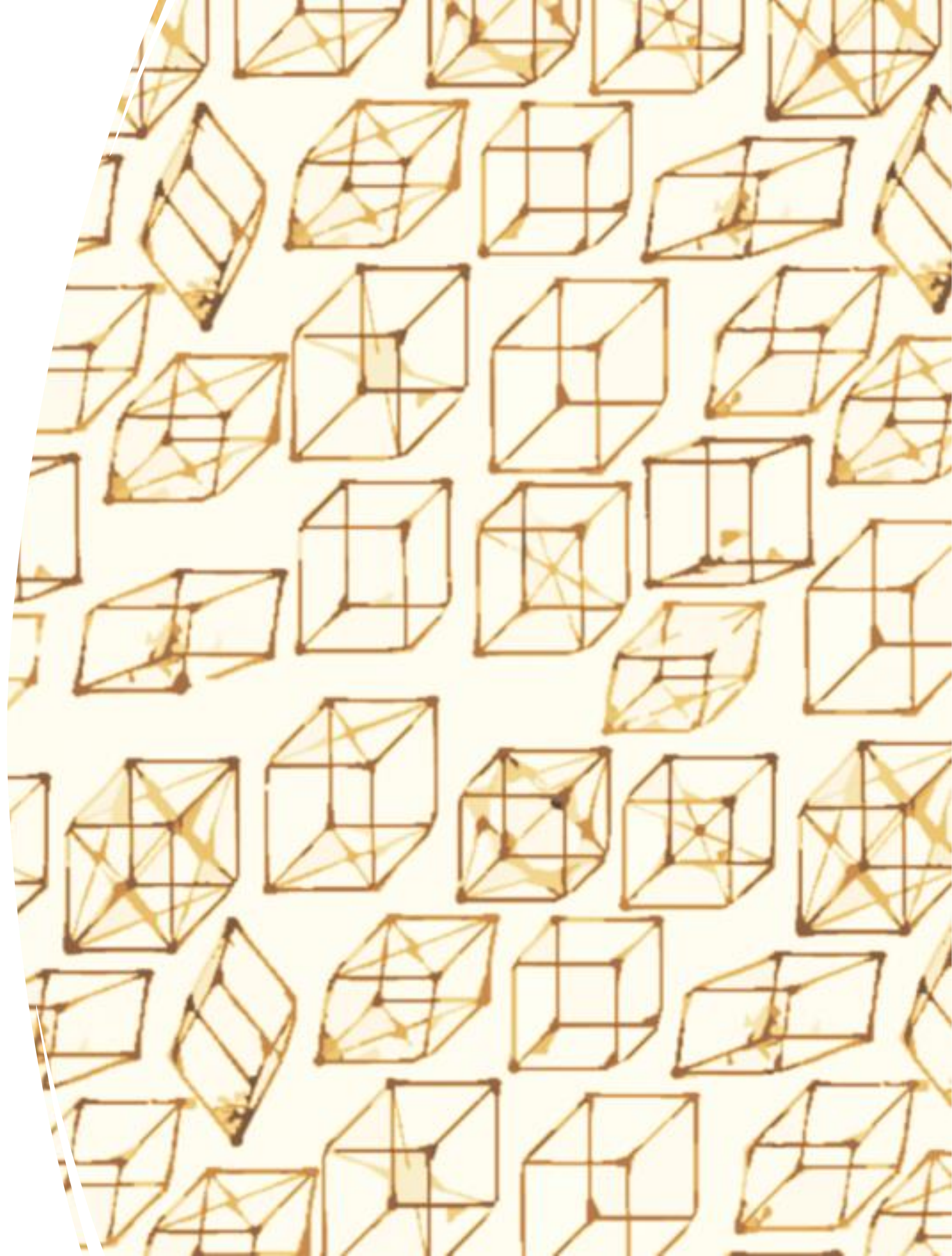


The five two-dimensional Bravais lattices.

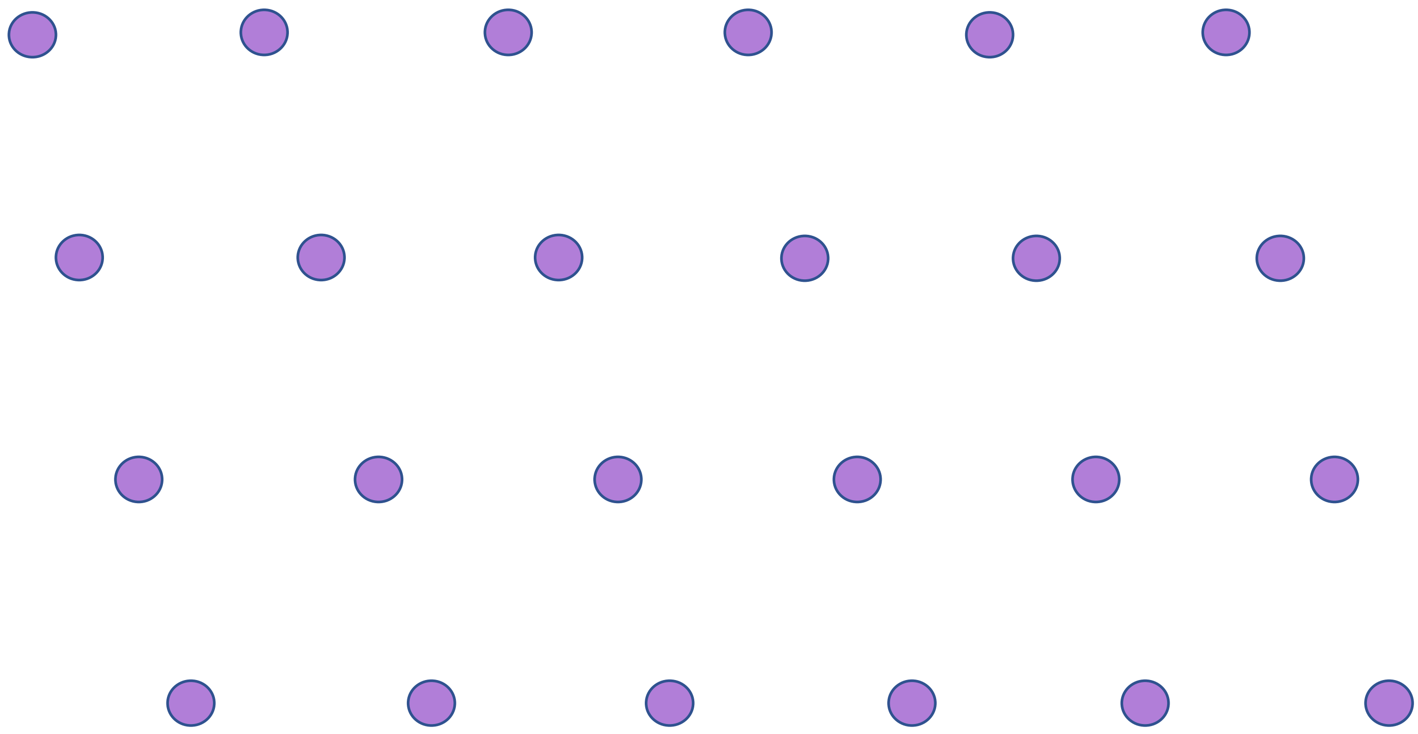
...dos quais quatro são primitivos, e um é centrado (retangular centrado, que também pode ser representado por um reticulado primitivo, o romboédrico...)

…tudo muito bom, tudo muito bem… definimos os reticulados planos, mas ...

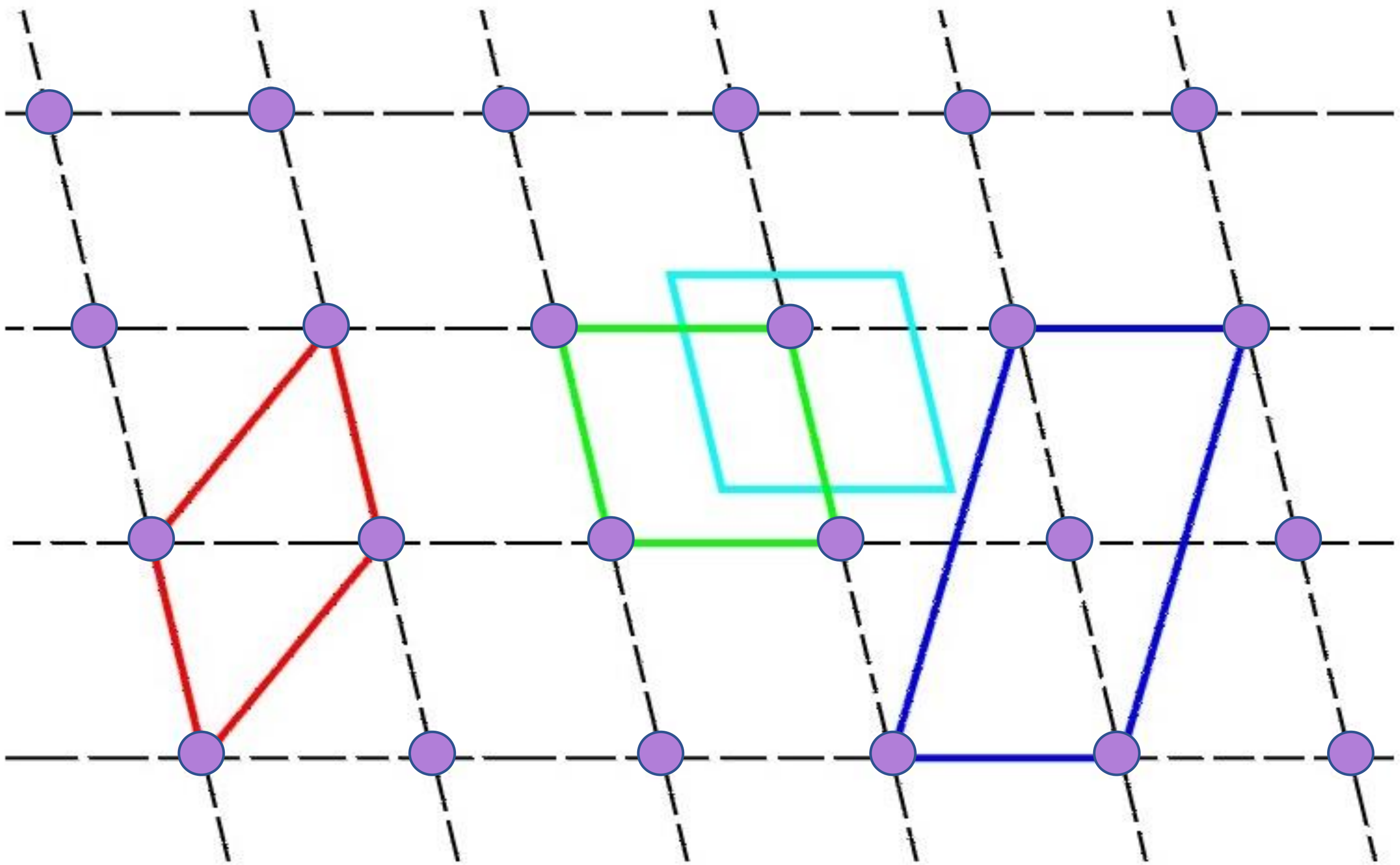
- *dado um reticulado (“lattice”), existe uma única cela unitária que se “encaixa” nele?*
- *e se houver mais de uma opção possível, qual é a “melhor”?*



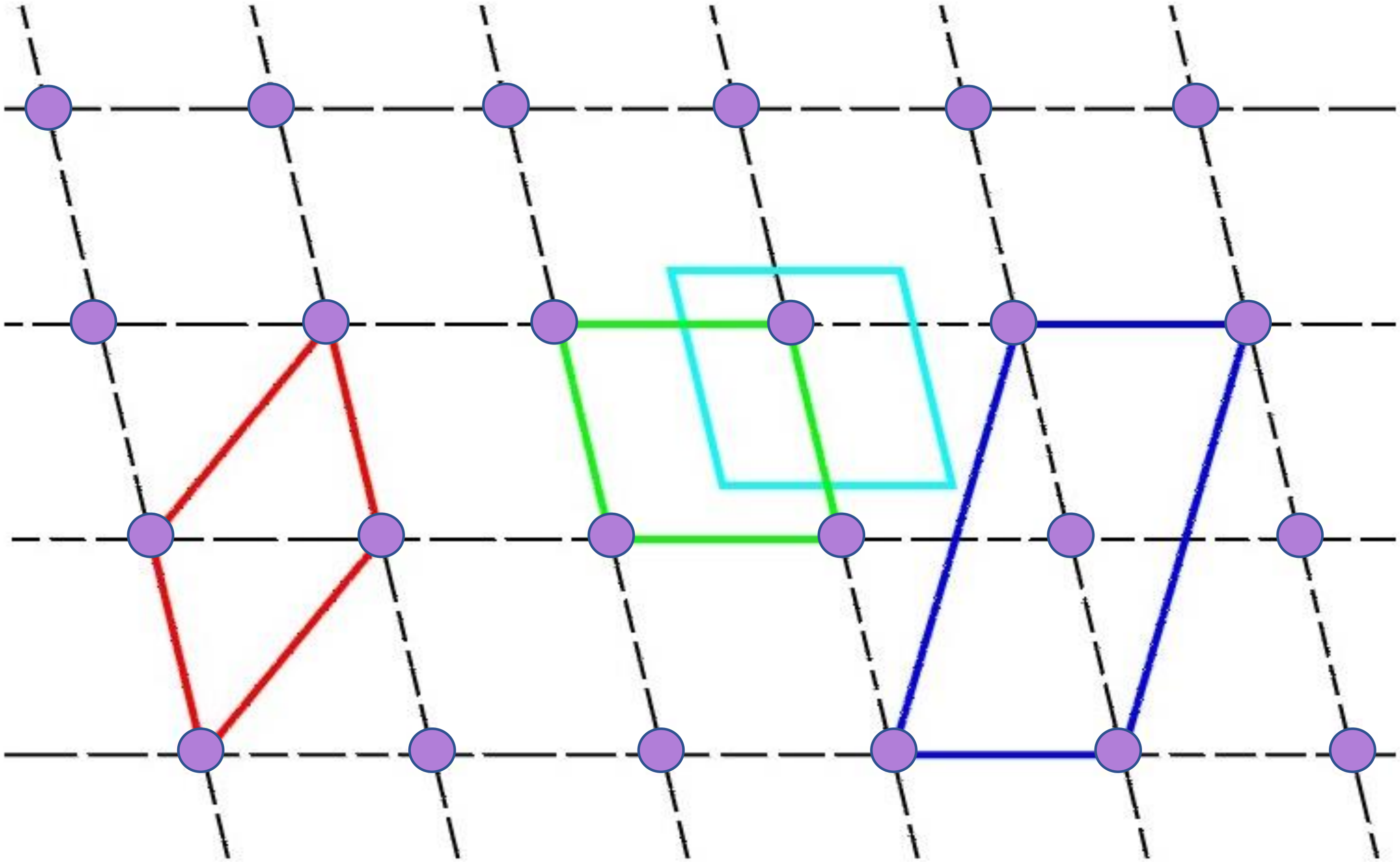
- Vamos exemplificar alguns critérios de escolha considerando o padrão de pontos abaixo...



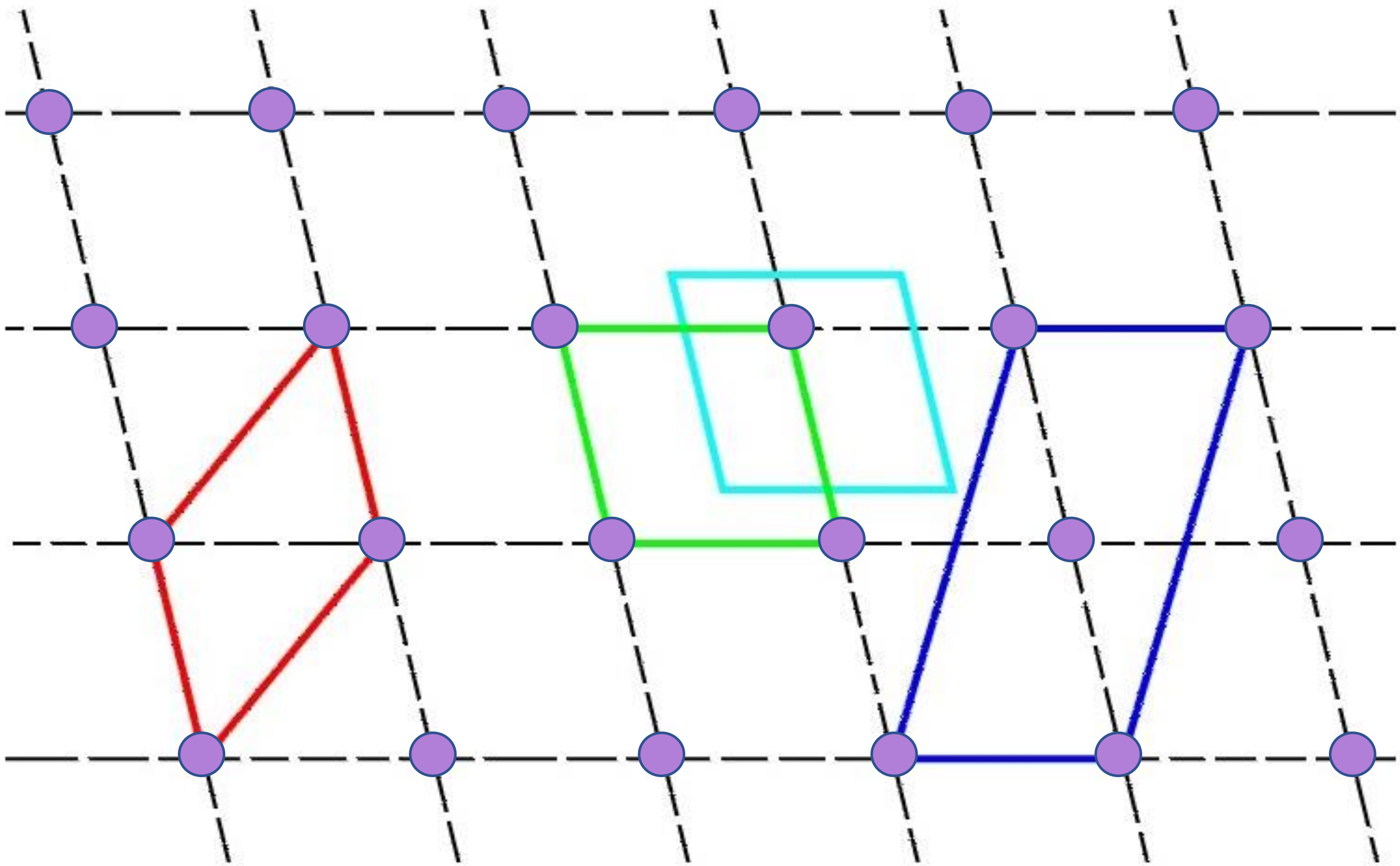
- A esse padrão de pontos mais de uma cela unitária poderia ser proposta – na figura, quatro são propostas... mas qual seria a melhor?



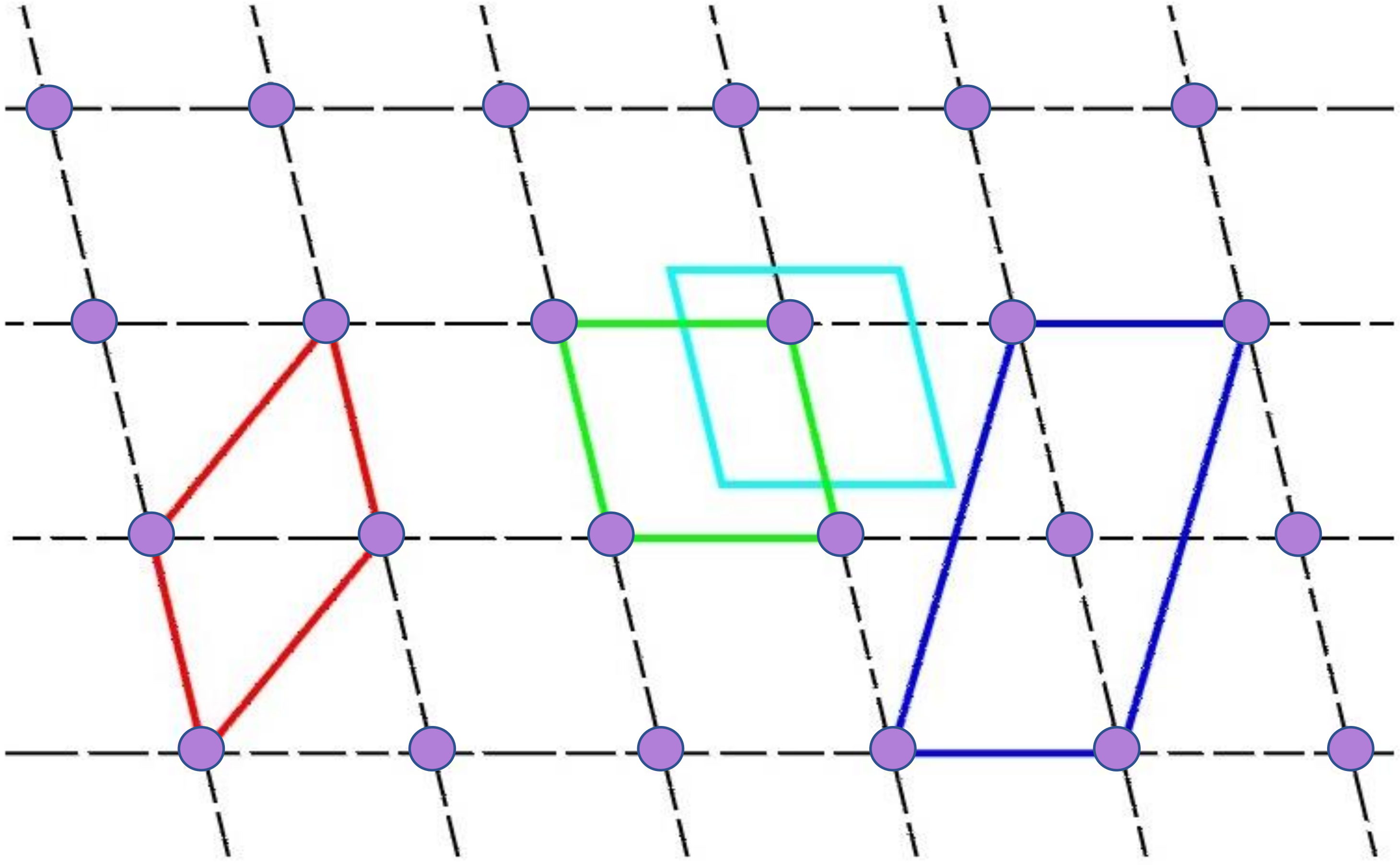
- As linhas pontilhadas indicam um reticulado construído assumindo que a cela desenhada em ***verde*** como sendo a melhor. Vamos ver as razões dessa escolha...
- As celas em ***verde*** e ***ciano*** são idênticas, salvo pelo fato de que a verde tem seus vértices coincidentes com posições dos pontos, o que é conveniente para descrever as suas posições → elas diferem, portanto, em relação aos pontos que podem ser usados como origem → *sempre que possível, é bom escolher um ponto do reticulado como origem*...



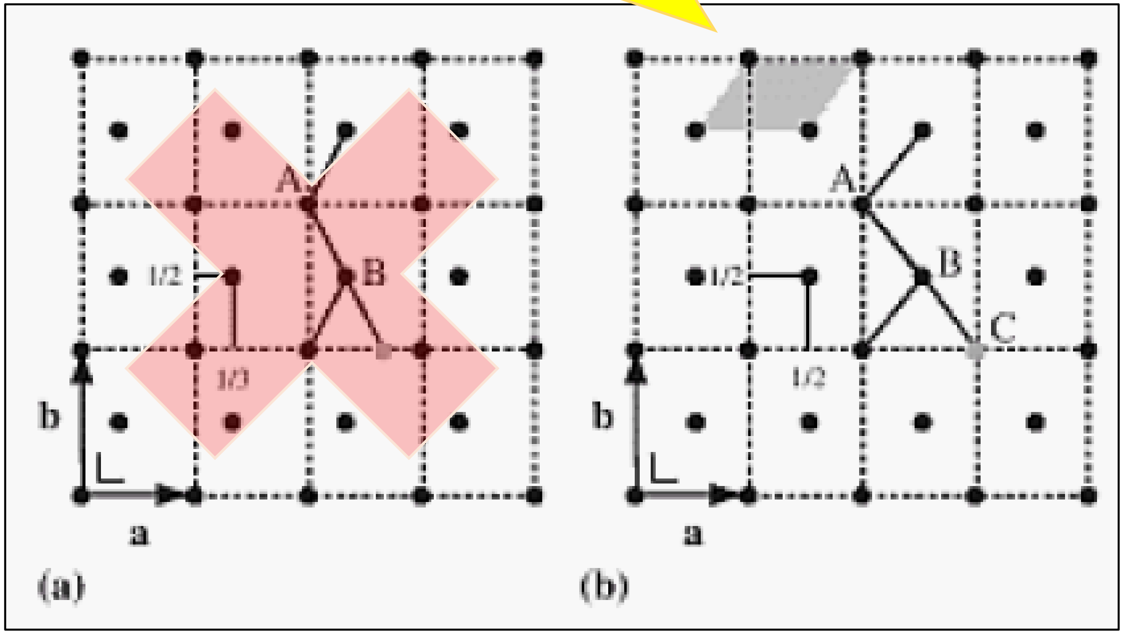
- As celas em ***verde*** e ***vermelho*** tem a mesma área, mesmo número de pontos e simetrias equivalentes, mas a cela em **vermelho** tem ângulos internos maiores do que aqueles observados na cela em **verde**...
- Quando os ângulos da cela não são limitados pela simetria, os cristalógrafos usualmente escolhem as celas cujos ângulos internos sejam mais próximos de 90° - que é razão pela qual a **verde** é preferida em relação à **vermelha**.



- A cela desenhada em ***azul*** não é uma cela primitiva, e tem dois pontos do reticulado no seu interior (todas as outras desenhadas na figura tem um único ponto).
- Os cristalógrafos preferem escolher celas primitivas (seja em reticulados 2D, seja em 3D). Celas centradas como a ***azul*** são escolhidas quando estas descrevem melhor a simetria do reticulado do que celas primitivas, mas como esse não é o caso no reticulado abaixo, a cela em ***verde*** continua sendo a melhor.



- It is always possible to define a primitive unit cell, for every possible net (this is also true for 3-D lattices).
- If a non-primitive cell can be found, that describes the symmetry of the net (lattice), then that cell should be used to describe the net (lattice). Since the surroundings of every node must be identical, we can only add new nodes at locations that are *centered* in the middle between the original lattice sites.



Fonte: de Graef, M.; McHenry, M.E. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Simmetry. 2007. Cap. 3, pg. 71.

Indexação de Pontos num Reticulado Plano

Indexação dos Pontos em um Reticulado Plano

- Em duas dimensões, se um ponto qualquer da rede for escolhida como origem, a posição de qualquer outro ponto pode ser definida pelo vetor P(uv):

$$P(uv) = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$$

em que os vetores **a** e **b** definem a cela unitária, e u e v são números inteiros.

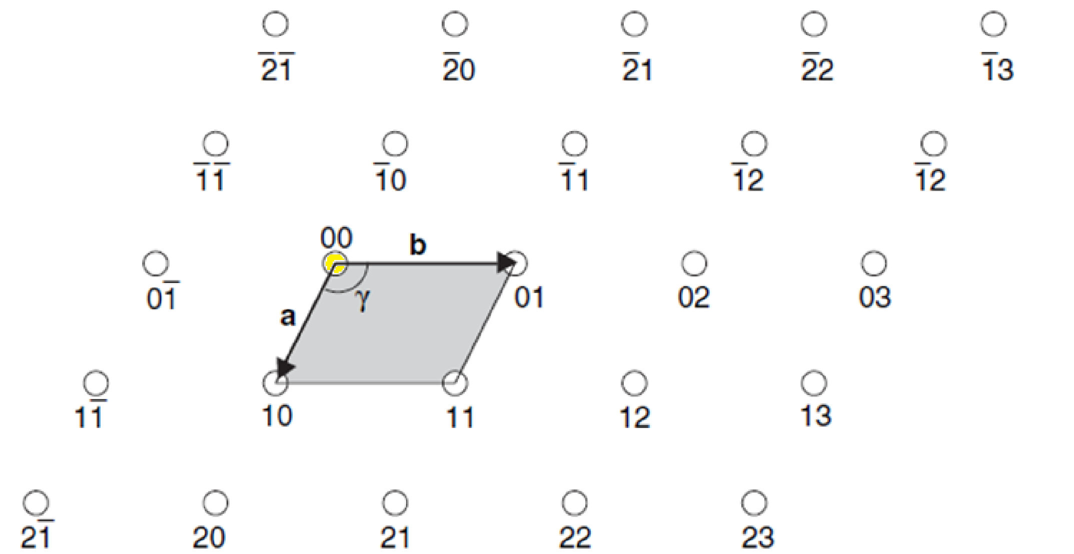
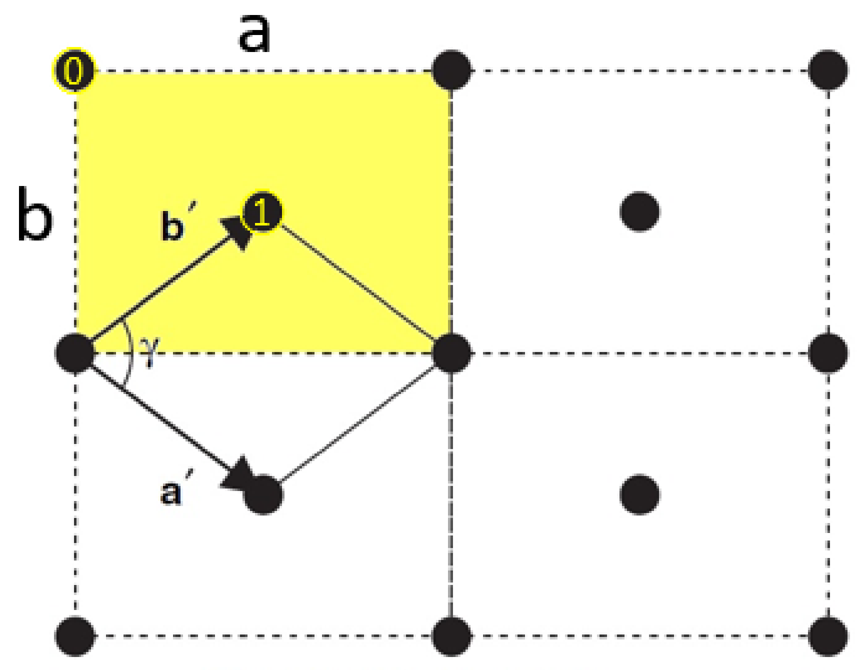


Figure 2.1 Part of an infinite lattice: the numbers are the indices, *u*, *v*, of each lattice point. The unit cell is shaded. Note that the points are exaggerated in size and do not represent atoms

- Os pontos de um *reticulado primitivo* podem ser *indexados* de acordo com a figura acima, com u e v sendo *números inteiros*.
- *Isso não é possível no reticulado centrado oc* , como veremos no próximo slide.

Texto adaptado de Tilley, R.J.D. Cristalografia. 1ª ed. Oficina de Textos. São Paulo (2014). Cap. 2

- Por exemplo, considerando como vetores-base os vetores a e b da cela unitária retangular centrada, as coordenadas do ponto ⓪ da rede serão (0,0), enquanto as coordenadas do ponto ① serão (½,½) (u e v não são inteiros, no caso do ponto ①...).
- *Em Cristalografia, é melhor escolher uma base que contenha a simetria do reticulado em vez se ater a um formalismo rígido...*



- Assim sendo, pode ser útil utilizar celas unitárias centradas, que possam melhor representar a simetria do reticulado...
- *Nesse caso, os coeficientes u,v de cada vetor podem ser tanto números inteiros, quanto números racionais* → um número racional é um número a/b, onde a e b são números inteiros.

Texto adaptado de Tilley, R.J.D. Cristalografia. 1ª ed. Oficina de Textos. São Paulo (2014). Cap. 2

Reticulado e Estrutura

... vamos diferenciar reticulado (rede) de estrutura ...

PARA ISSO, VAMOS FAZER UM EXERCÍCIO...

- Considere um padrão bidimensional, um conjunto de pontos que represente um reticulado (= *"lattice"*) → qualquer conjunto periódico de pontos serve, o que você desejar, invente um...
- A seguir crie uma "unidade elementar" *("motivo", "motif" ou "base")* – *um desenho qualquer, uma estrela, um quadrado, um círculo, algo mais complexo, o que você quiser...*
- "Decore" o reticulado que você criou com o seu *"motivo"* → coloque uma dessas "unidades elementares" sobre cada ponto do reticulado.

... continue depois de
tentar fazer
o exercício...

...um texto para fixar os conceitos...

2.2 Two-dimensional patterns and lattices

Consider the pattern of Fig. 2.1 (a), which is made up of the letter **R** repeated indefinitely. What does **R** represent? Anything you like—a 'two-dimensional molecule', a cluster of atoms or whatever. Representing the 'molecule' as an **R**, an *asymmetric* shape, is in effect representing an *asymmetric* molecule. We shall discuss the different types or elements of symmetry in detail in Section 2.3 below, but for the moment our general everyday knowledge is enough. For example, consider the symmetry of the letters **R M S. R** is asymmetrical. **M** consists of two equal sides, each of which is a reflection or mirror image of the other, there is a **mirror line** of symmetry down the centre indicated by the letter m, thus **M** ←m . There is no mirror line in the **S**, but if it is rotated 180° about a point in its centre, an identical **S** appears; there is a **two-fold rotation axis** usually called a **diad axis** at the centre of the **S**. This is represented by a little lens-shape at the axis of rotation: **S** .

In Fig. 2.1(a) **R**, the repeating 'unit of pattern' is called the **motif**. These motifs may be considered to be situated at or near the intersections of an (imaginary) grid. The grid is called the **lattice** and the intersections are called **lattice points**.

Let us now draw this underlying lattice in Fig. 2.1(a). First we have to decide where to place each lattice point in relation to each motif: anywhere will do—above, below, to one side, in the 'middle' of the motif—the only requirement is that the *same* position with respect to the motif is chosen every time. We shall choose a position a little below the motif, as shown in Fig. 2.1(b). Now there are an infinite number of ways in which the lattice points may be 'joined up' (i.e. an infinite number of ways of drawing a lattice

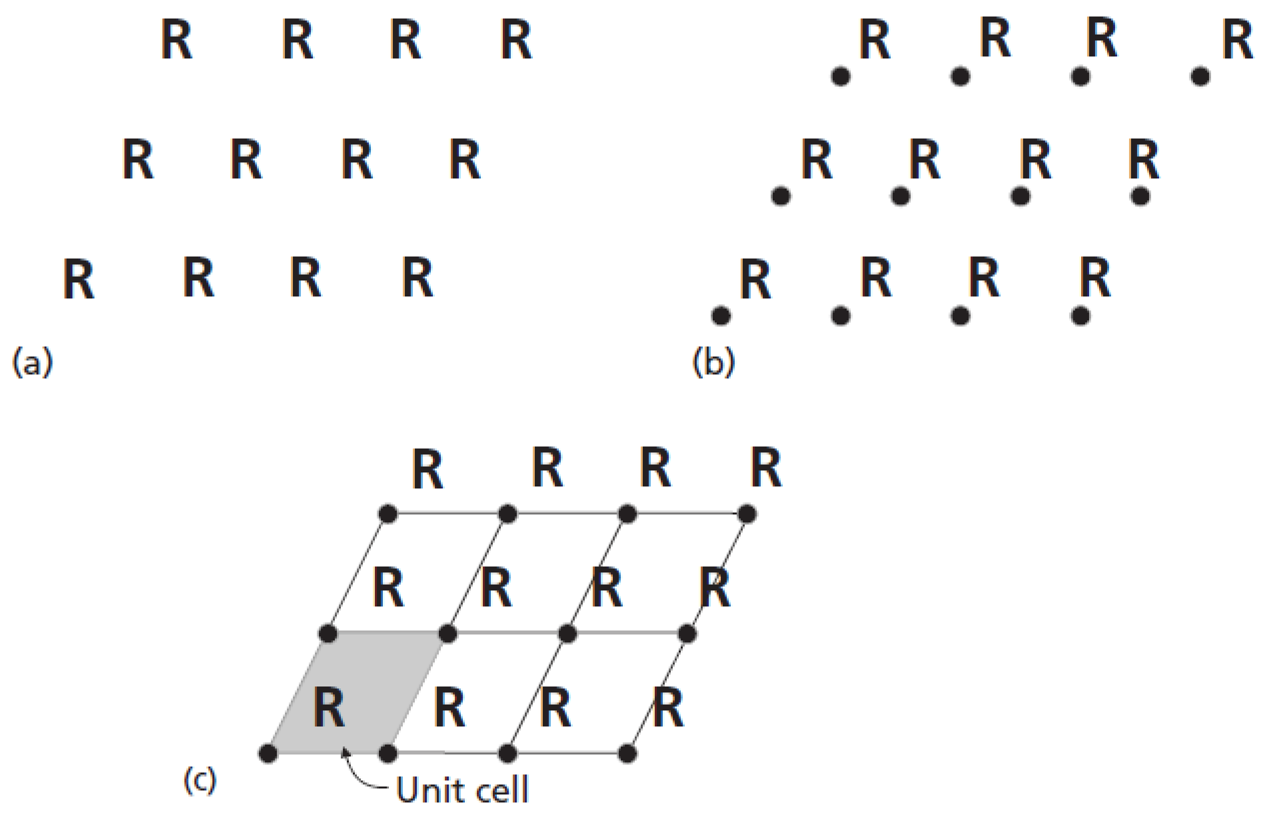


Fig. 2.1. (a) A pattern with the motif **R**, (b) with the lattice points indicated and (c) the lattice and a unit cell outlined. (Drawn by K. M. Crennell.)

or grid of lines through lattice points). In practice, a grid is usually chosen which 'joins up' adjacent lattice points to give the lattice as shown in Fig. 2.1(c), and a unit cell of the lattice may also be outlined. Clearly, if we know (1) the size and shape of the unit cell and (2) the motif which each lattice point represents, including its orientation with respect to the lattice point, we can draw the whole pattern or build up the whole structure indefinitely. The unit cell of the lattice and the motif therefore define the whole pattern or structure. This is very simple: but observe an importance consequence. Each motif is identical and, for an infinitely extended pattern, the environment (i.e. the spatial distribution of the surrounding motifs, and their orientation) around each motif is identical. This provides us with the definition of a lattice (which applies equally in two and three dimensions): *a lattice is an array of points in space in which the environment of each point is identical.* Again it should be stressed that by environment we mean the spatial distribution and orientation of the surrounding points.

Hammond, C. The Basics of Crystallography and Diffraction. 4th Ed. IUCr/Oxford U. Press. Oxford (UK).2015. Cap. 2.

*...extrapole o que o texto diz para três dimensões, e você terá a **estrutura de um sólido cristalino**...*

...uma boa definição...

Estrutura Cristalina

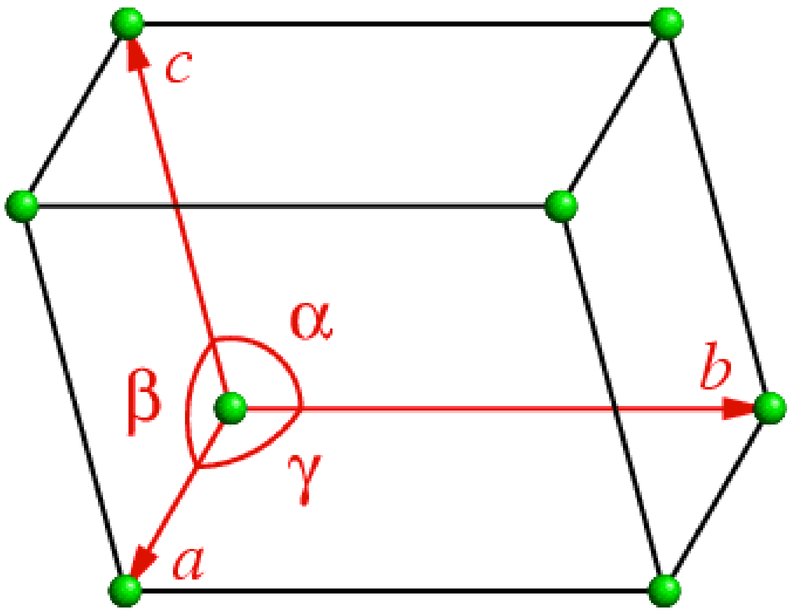
A crystal structure is a time-invariant, three-dimensional arrangement of atoms or molecules on a lattice.

de Graef, M.; McHenry, M.E. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Simmetry. Cambridge U. Press, Cambridge (UK), 2007. Cap.3.*

Reticulados Espaciais (3D)

Vetor de Translação

- Em um reticulado bidimensional, três parâmetros de rede são suficientes para definir um paralelogramo – a cela unitária – que representa o reticulado e que, por operações de translação, é capaz de preencher completamente o plano.



- No caso de um *reticulado tridimensional*, a cela unitária é um sólido que necessita de *seis parâmetros de rede* para ser definido :

→ três dimensões (a, b e c) ao longo dos três vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$.

→ três ângulos **α**, **β** e **γ** → **α** entre $\vec{b}$ e $\vec{c}$; **β** entre $\vec{a}$ e $\vec{c}$; **γ** entre $\vec{a}$ e $\vec{b}$.

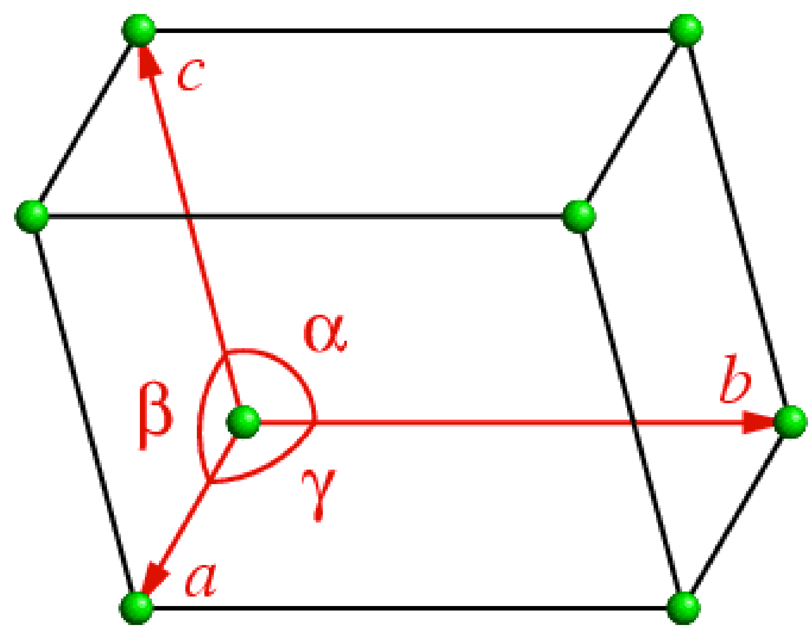
Figura: http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/symm1/trans1.htm

- Um reticulado tridimensional primitivo pode ser definido por meio de uma coleção de ***vetores de translação τ*** *(que contém um infinito número de elementos)* definida por:

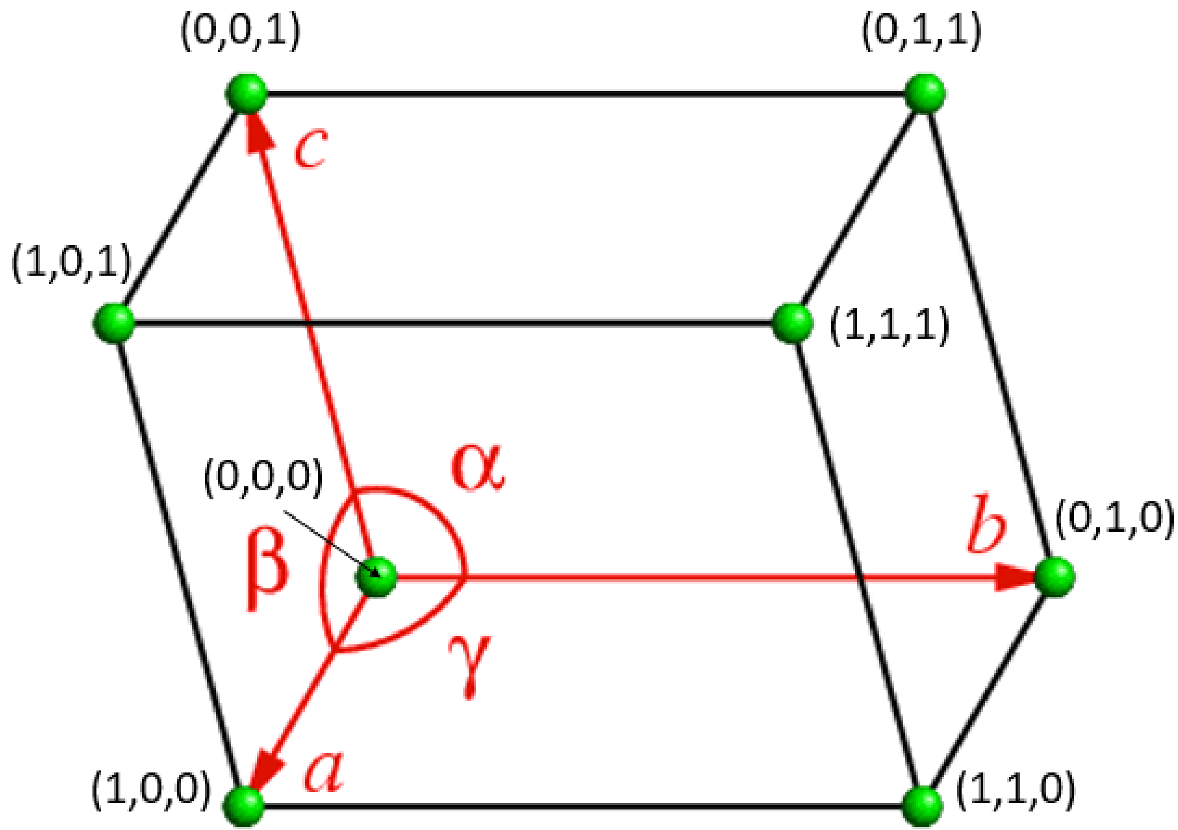
$$\tau = \{t | t = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}\,,(u,v,w)\ inteiros\}$$

- Dessa forma, cada ponto de um ***reticulado tridimensional primitivo*** pode ser definido por uma combinação linear do tipo $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, com u, v e w sendo *números inteiros*, e é indexado da seguinte forma: (u, v, w) .

Obs.: *se o reticulado não for primitivo,* (u, v, w) *podem ser tanto números inteiros, quanto números racionais, de forma análoga ao já mencionado para reticulados planos...*



Indexação dos Vértices de uma Cela Unitária 3D



***IMPORTANTE**: uma forma de apresentação da indexação de um ponto em um reticulado tridimensional é essa : (u, v, w) → não esquecer as vírgulas, pois a representação sem elas – ou seja, três números entre parêntesis – é a representação de um plano cristalográfico, como veremos mais adiante neste curso...*

Reticulados Cristalinos Tridimensionais

- Os *reticulados cúbicos tridimensionais* são construídos com base nos reticulados planos → essa construção é feita "empilhando" esses reticulados planos uns sobre os outros.

- ...ao lado um exemplo, no qual se "empilha" um reticulado plano quadrado, que tem parâmetro de rede **a**.

- Se a esse reticulado for sobreposto, a uma distância a, um outro reticulado quadrado plano, teremos como resultado um reticulado tridimensional do sistema **cúbico**.

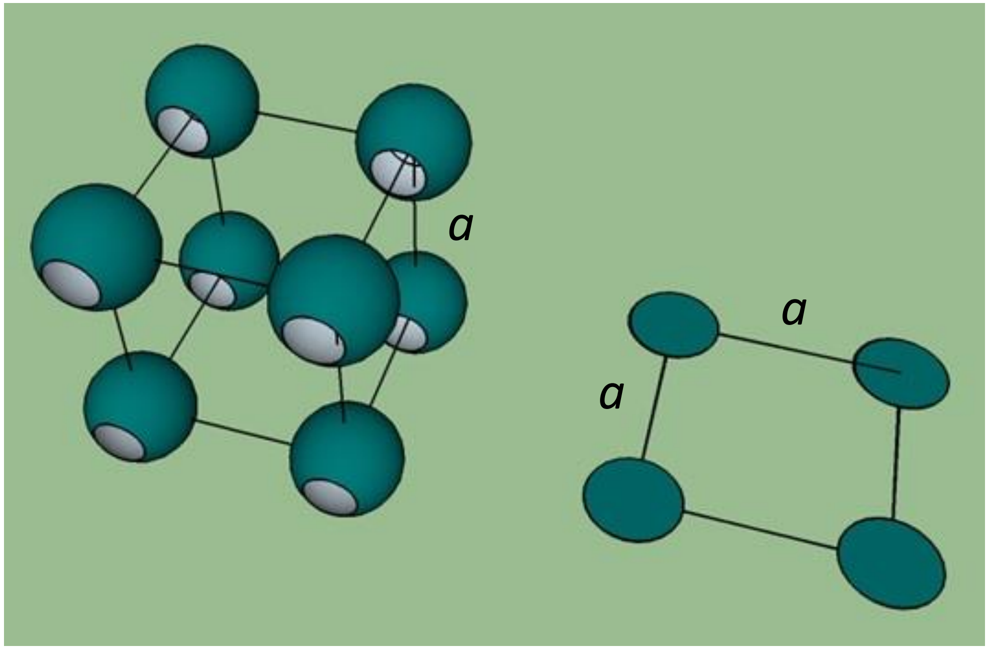


Imagem: figura criada pelo Prof. Dr. Mateus B.S. Dias

*...de forma análoga, são definidos os outros **sistemas cristalinos tridimensionais**, que serão descritos a seguir...*

Sistemas Cristalinos

- Os reticulados tridimensionais podem ser agrupados em *sete sistemas cristalinos*, de acordo com a sua simetria.

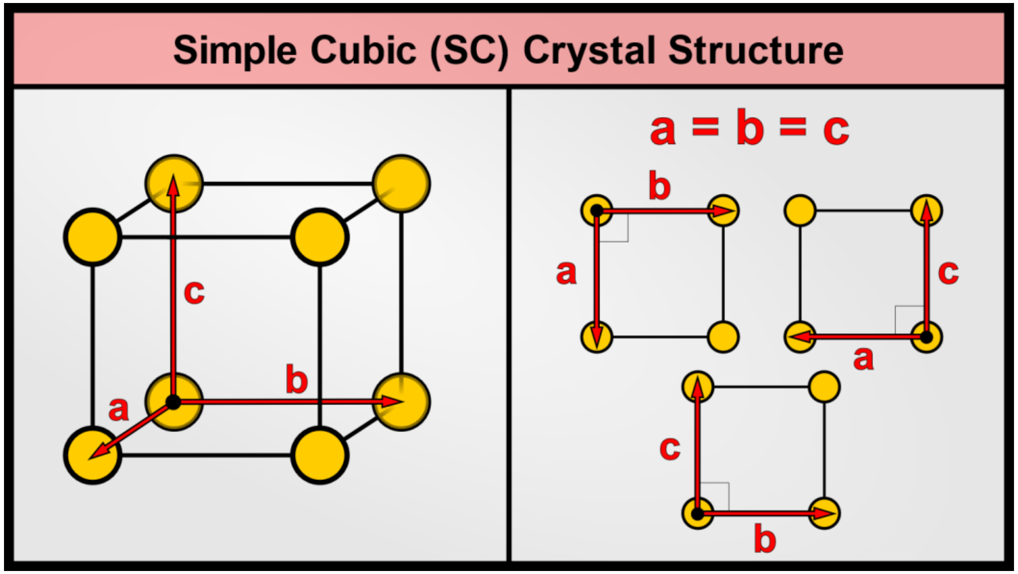
- Os reticulados ***cúbicos*** e ***tetragonais*** são baseados no empilhamento de reticulados planos *quadrados*.
- Os reticulados ***ortorrômbicos*** são baseados no empilhamento de reticulados planos *retangulares*.
- Os reticulados ***hexagonais*** e ***romboédricos*** são baseados no empilhamento de reticulados planos *hexagonais*.
- Os reticulados ***monoclínicos*** e ***triclínico*** são baseados no empilhamento de reticulados planos *oblíquos*.

SISTEMA CÚBICO

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$

- Sistema com a maior simetria.

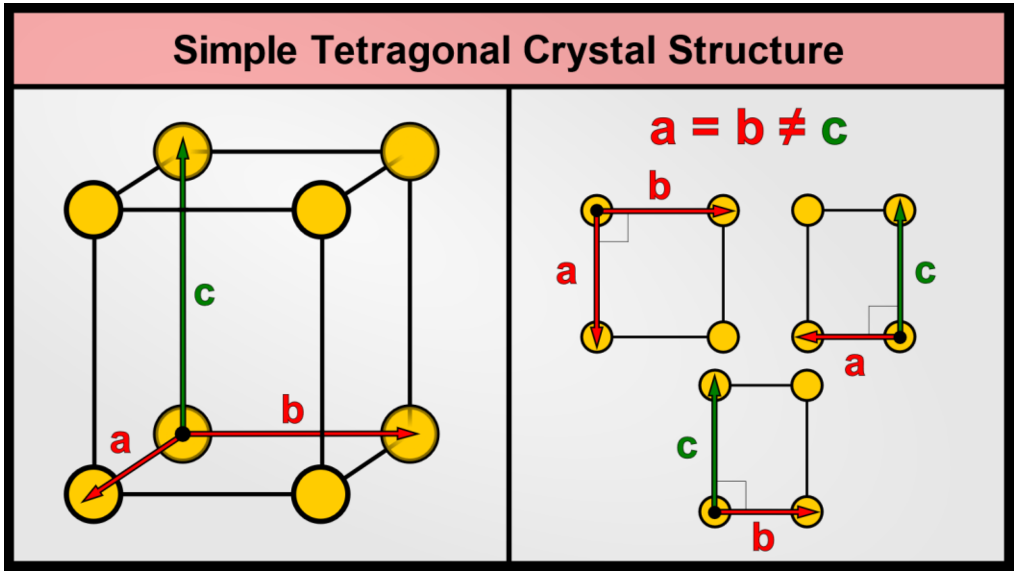


Fonte : https://msestudent.com/simple-cubic-unit-cell/

SISTEMA TETRAGONAL

$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$

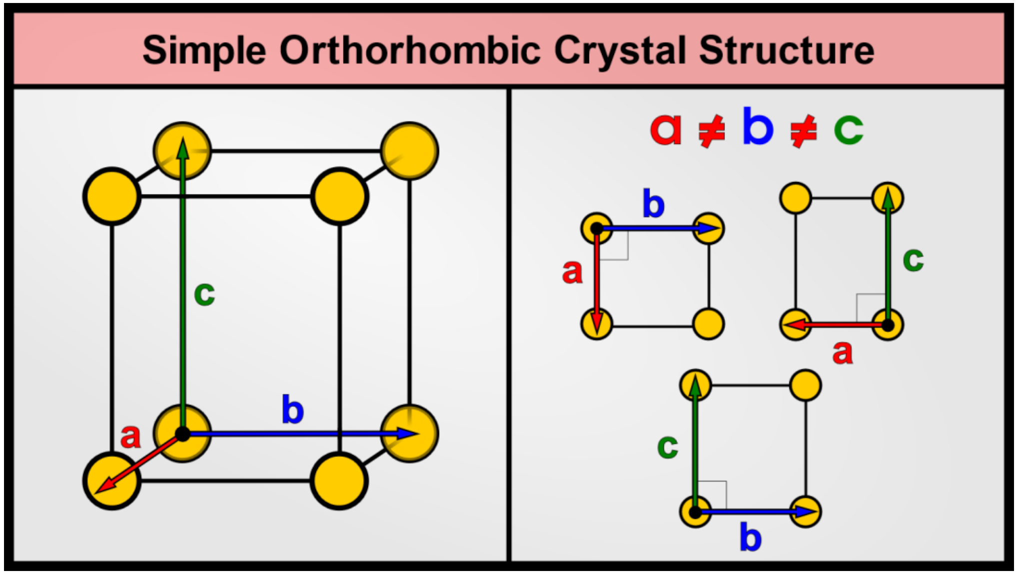


Fonte : https://msestudent.com/simple-tetragonal-unit-cell/

SISTEMA ORTORRÔMBICO

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$



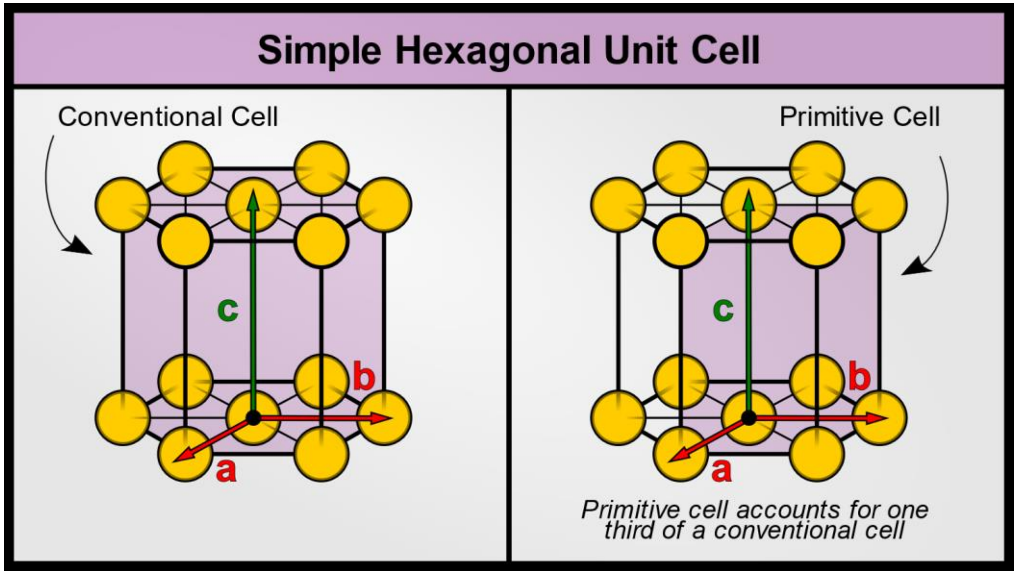
Fonte :https://msestudent.com/simple-orthorhombic-unit-cell/

- Ortorrômbico → sólido com três eixos mutuamente perpendiculares.
- *Como será visto mais adiante, no sistema ortorrômbico estão compreendidos tanto empilhamentos do reticulado plano retangular primitivo, quanto empilhamentos do reticulado plano retangular centrado.*

SISTEMA HEXAGONAL

$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = 90^o\ ; \gamma = 120^o$



Fonte : https://msestudent.com/simple-hexagonal-unit-cell/

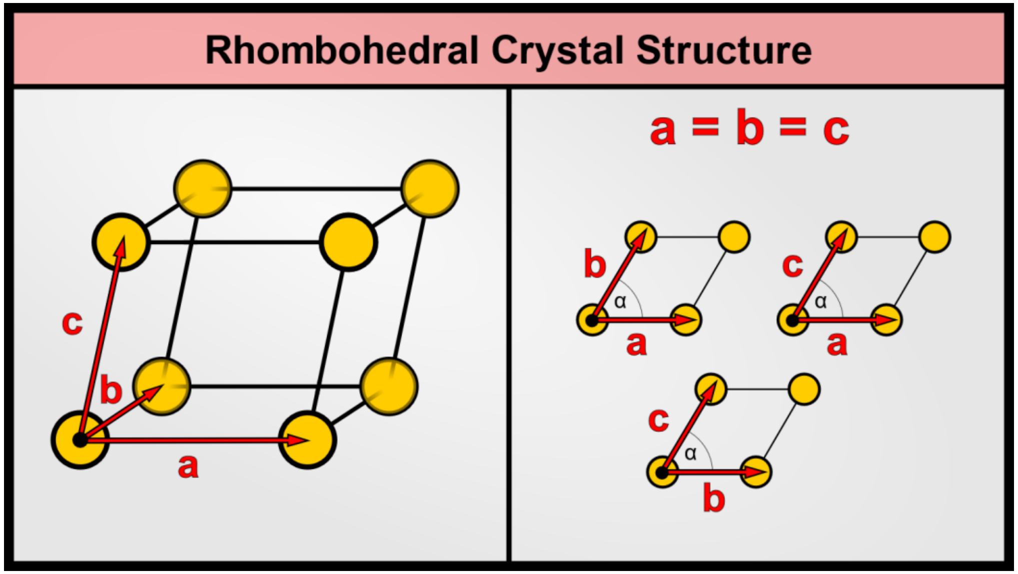
- Sistema com a segunda maior simetria.
- *Obs.: forma convencional da cela unitária não é primitiva, mas ela pode ser representada por uma cela primitiva, que corresponde a um terço da cela convencional, como mostrado na figura.*

SISTEMA ROMBOÉDRICO

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$

Um nome alternativo para esse sistema é trigonal, que significa "três ângulos iguais".



Fonte : https://msestudent.com/simple-rhombohedral-unit-cell/

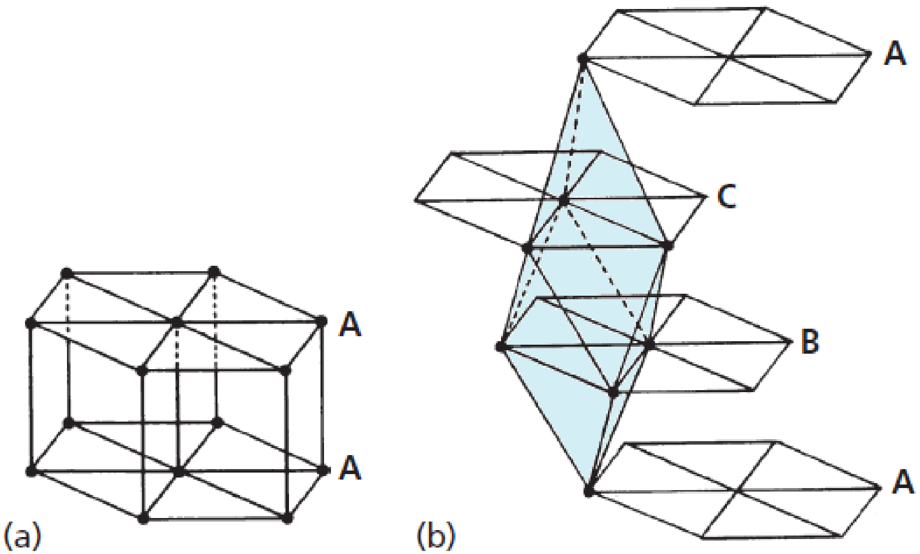


Fig. 3.3. Stacking of hexagonal layers of lattice points in (a) the hexagonal lattice and (b) the rhombohedral lattice.

Os reticulados hexagonal e romboédrico são baseados no empilhamento de reticulados planos hexagonais → a ordem de empilhamento é que é diferente nos dois casos...

- ***Hexagonal*** *→ empilhamento na sequência AAAA...*
- ***Romboédrico*** *→ empilhamento na sequência ABCABC...*

Fonte: adaptada de Hammond, C. The Basics of Crystallography and Diffraction. 4th Ed. Cap. 3.

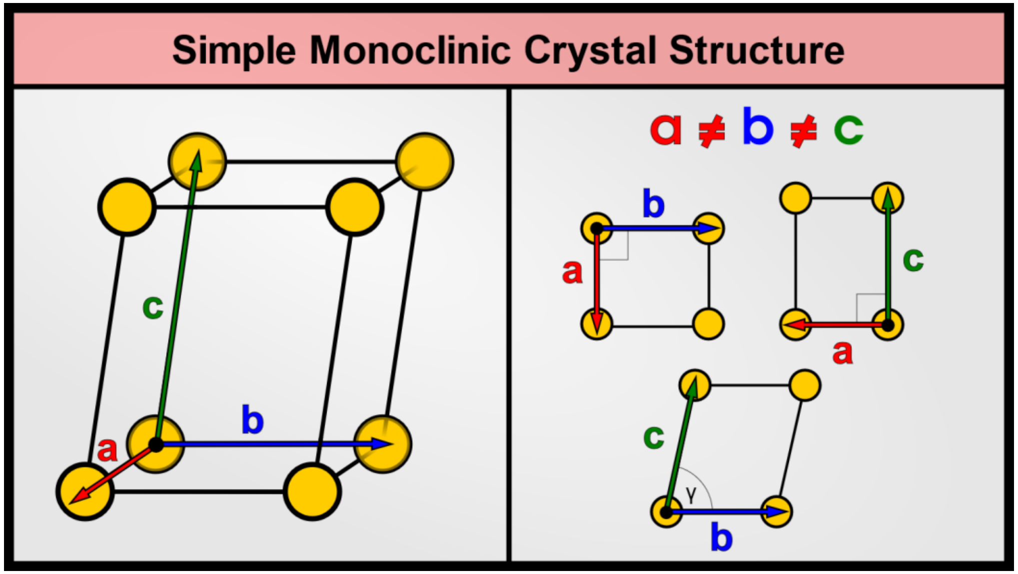
SISTEMA MONOCLÍNICO

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = 90^o \,;\, \gamma \neq 90^o$

- Dois dos ângulos são retos → maior simetria do que o triclínico.

A palavra "monoclínico" vem da combinação de "mono" um, e da palavra grega "klinein", que significa dobrar = dobrado, deformado, em uma direção a partir de um cubo.



Fonte : https://msestudent.com/simple-monoclinic-unit-cell/

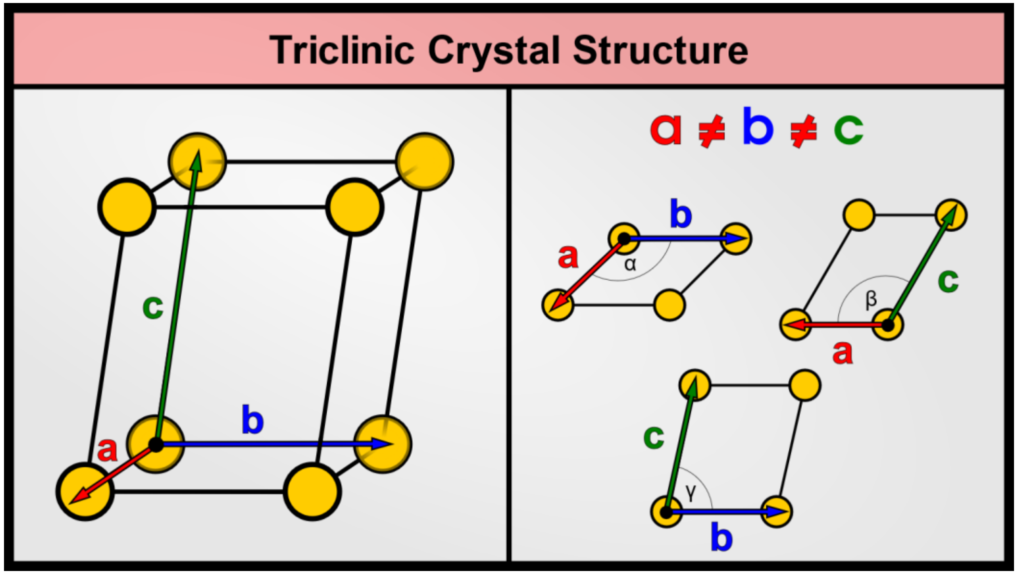
Fonte : https://msestudent.com/triclinic-unit-cell/

SISTEMA TRICLÍNICO

$a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$

- É o sistema de menor simetria, e também é chamado de "*anórtico*".



A palavra "triclínico" vem da combinação de "tri", três, e da palavra grega "klinein", que significa dobrar = dobrado, deformado, nas três direções a partir de um cubo; "anórtico" é uma combinação de "an", não, e "orthic", perpendicular = nenhum ângulo de 90º .

Classificação dos Sistemas segundo sua Simetria

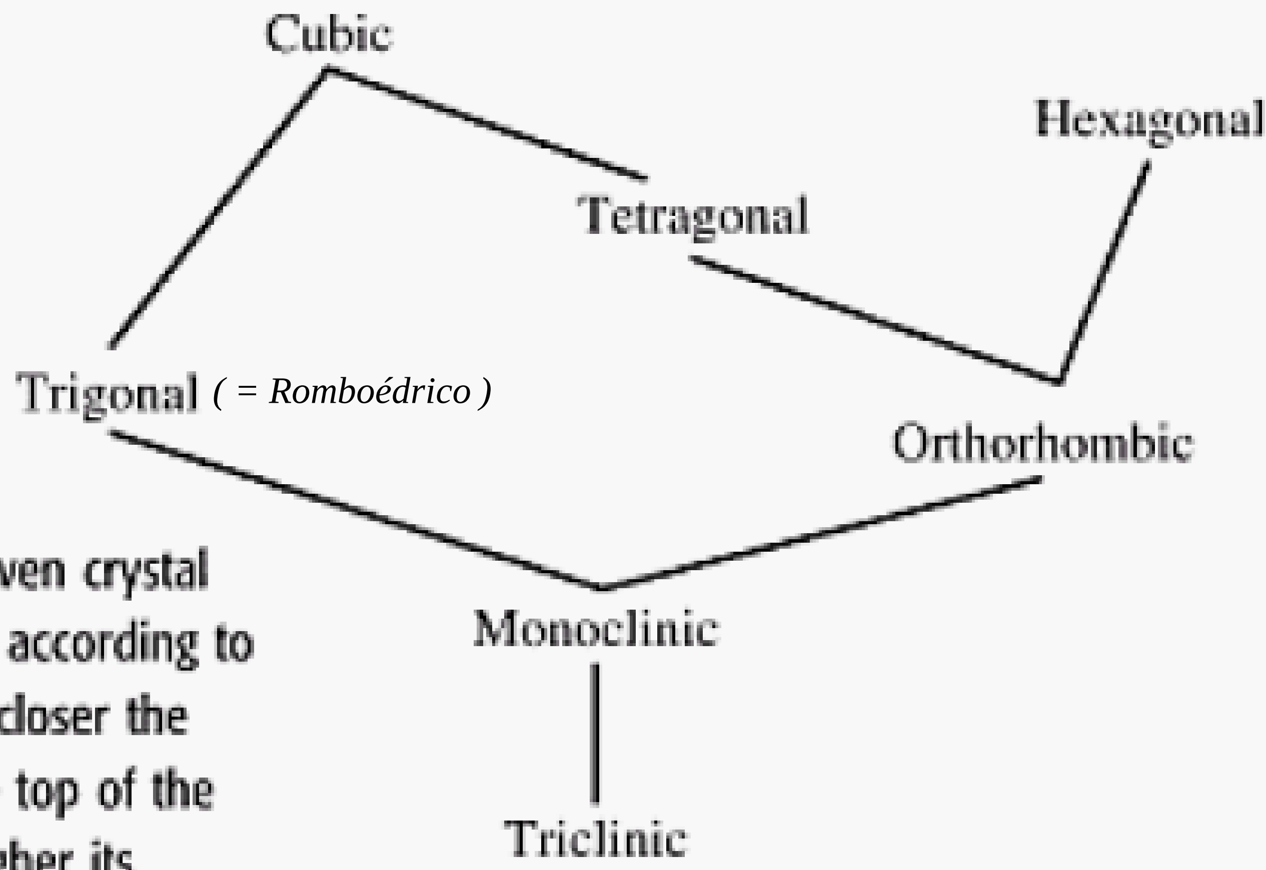


Fig. 3.6. The seven crystal systems ranked according to symmetry. The closer the system is to the top of the drawing, the higher its symmetry.

Fonte: ***de Graef, M.; McHenry, M.E.*** *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Simmetry. Cambridge U. Press, Cambridge (UK), 2007. Cap.3.*

...resumindo...

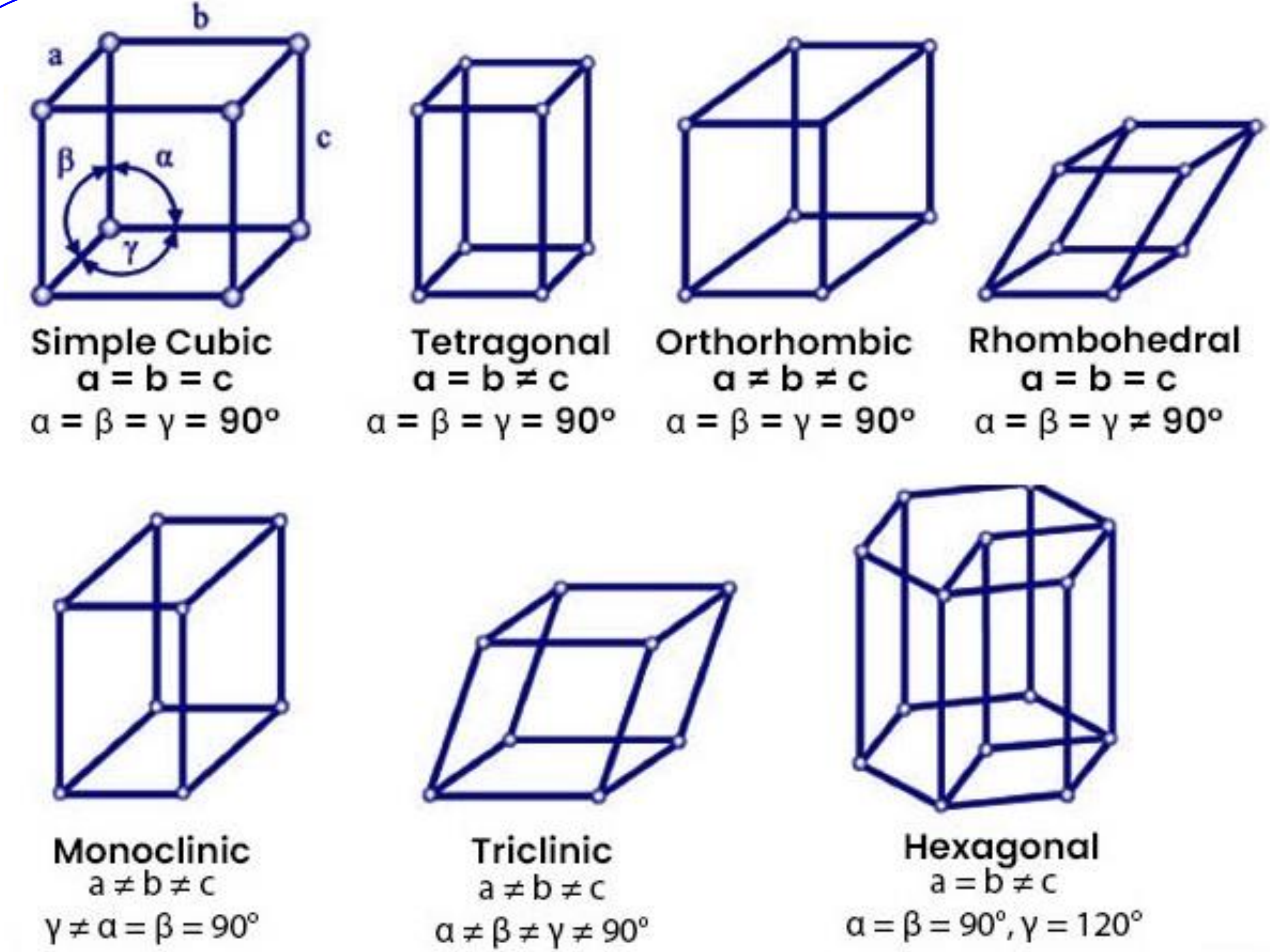
In a first step one divides the Bravais lattices into 7 **crystal systems** which are defined by the lengths a, b, c and angles α, β, γ between the primitive translation vectors. The resulting crystal systems are listed and visualised below.

Crystal System	Lengths	Angles	
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	*(= romboédrico)*
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	

Fig. 1 - Overview over the 7 crystal systems: They are defined by the lengths and angles of the primitive translation vectors and exhibit different levels of symmetry.

Fonte : https://www.physics-in-a-nutshell.com/article/6/symmetry-crystal-systems-and-bravais-lattices

...resumindo...



Fonte : https://www.tutorix.com/chemistry/bravais-lattice

Reticulados de Bravais

- *A descrição sistemática dos reticulados espaciais foi feita pela primeira vez pelo físico alemão Moritz Ludwig Frankenheim (★1801- ✝1869), que ensinou física, geografia, cristalografia e matemática na Universidade de Breslau.*
- *Em 1842, em sua obra System der Krystalle (Crystal Systems) ele descreveu 15 tipos de reticulados cristalinos. No entanto, ele cometeu um erro, identificando separadamente dois sistemas que na verdade são equivalentes (o erro foi análogo a não notar que os reticulados planos retangular centrado e romboédrico são equivalentes (vimos isso anteriormente nesta aula...).*

Auguste Bravais
★1811- ✝1863

- *Esse engano foi identificado por Auguste Bravais, polímata (físico, cristalógrafo, matemático, glaciologista, meteorologista, astrônomo...) francês (★1811- ✝1863), professor da Ecole Polytechnique , em um trabalho de cristalografia de 1848.*
- *Dessa forma, os 14 tipos de reticuladas cristalinos são hoje chamados usualmente de reticulados de Bravais...*
- *Os reticulados de Bravais incluem os sete reticulados primitivos (que se identificam com os sistemas cristalinos já descritos) e também sete outros reticulados deles derivados.*
- *As celas unitárias dos reticulados de Bravais serão apresentadas e discutidas nos próximos slides .*

- *As celas unitárias dos reticulados de Bravais são definidas pelas suas dimensões nas três direções a, b e c (respectivamente ao longo dos três vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$) e pelos três ângulos α, β e γ (α entre $\vec{b}$ e $\vec{c}$; β entre $\vec{a}$ e $\vec{c}$; γ entre $\vec{a}$ e $\vec{b}$) → esses são os parâmetros de rede já definidos anteriormente.*

- *As distâncias e os ângulos são medidos a partir de uma origem comum, que é um vértice da cela unitária. Qualquer vértice serve ...*

- *Os reticulados primitivos tem pontos apenas nos vértices da cela unitária → são designados pela letra (**P**) e também podem ser designados por meio do adjetivo "simples". Nesses reticulados existe um ponto do reticulado em cada cela unitária.*

- *Os reticulados de corpo centrado tem, além dos pontos nos vértices da cela unitária, um ponto adicional no centro da cela unitária → são designados pela letra (**I**) (do alemão "Innenzentrierte") e também podem ser designados por meio da expressão "...de corpo centrado". Nesses reticulados existem dois pontos do reticulado em cada cela unitária.*

- *Os reticulados com faces centradas tem, além dos pontos nos vértices da cela unitária, pontos adicionais no centro de faces da cela unitária → existem dois tipos: (i) o tipo chamado "de base centrada", designado pela letra (**C**), no qual somente as faces perpendiculares ao eixo $\vec{c}$ tem esse ponto adicional; (ii) o tipo chamado "de face centrada", designado pela letra (**F**), no qual existem pontos adicionais no centro de todas as faces da cela unitária. Nos reticulados de base centrada existem dois pontos do reticulado em cada cela unitária, enquanto nos reticulados de face centrada existem quatro pontos em cada cela unitária.*

IMPORTANTE !!!

- *São os [padrões de pontos]() que distinguem os reticulados → as celas unitárias representam uma forma arbitrária (porém sempre conveniente...) de "juntar os pontos" do reticulado (...de forma análoga ao que já foi visto anteriormente no caso de reticulados planos → retangular centrado x oblíquo primitivo...).*
- *Assim sendo, da mesma forma como o reticulado plano retangular centrado pode ser representado por um reticulado primitivo (o romboédrico plano), reticulados "não-primitivos" como os exemplos da figura abaixo (cúbico de corpo centrado e cúbico de face centrada) podem ser representados por reticulados romboédricos primitivos.*

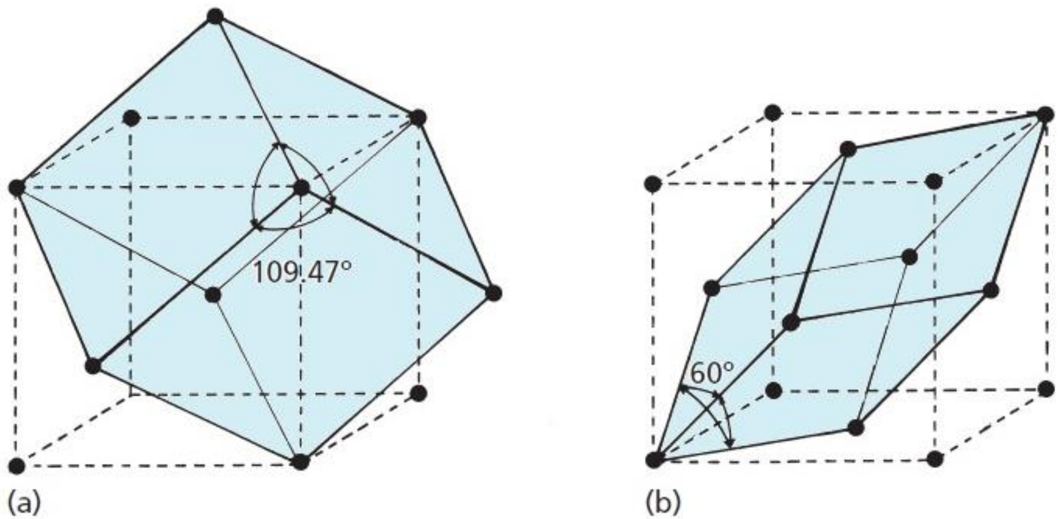


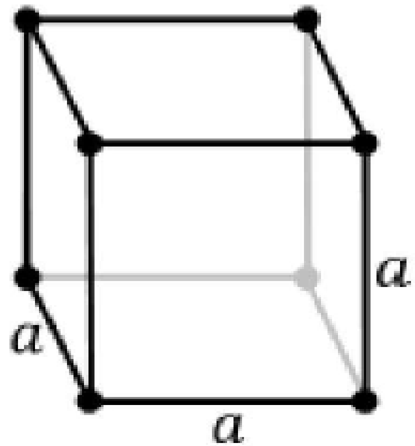
Fig. 3.2. (**a**) the cubic *I*, (**b**) the cubic *F* lattice unit cells (dashed lines), and the corresponding primitive rhombohedral unit cells (full lines) with their inter-axial angles indicated.

Fonte: adaptada de Hammond, C. The Basics of Crystallography and Diffraction. 4th Ed. Cap. 3.

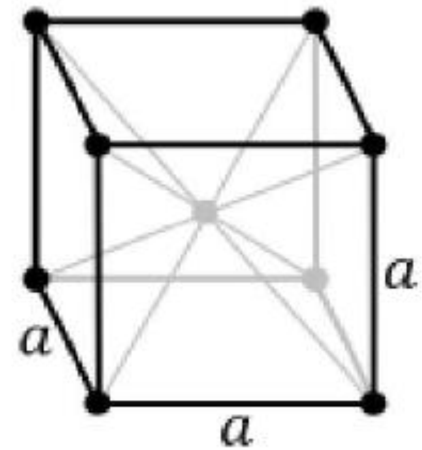
No entanto, esses reticulados primitivos não são normalmente usados. No caso do exemplo:

- *(i) nenhum de seus ângulos internos 90º; (que é mais conveniente);*
- *(ii) a forma das celas unitárias romboédricas primitivas não reflete a simetria cúbica dos reticulados (cúbica, no caso desses exemplos).*

RETICULADOS CÚBICOS

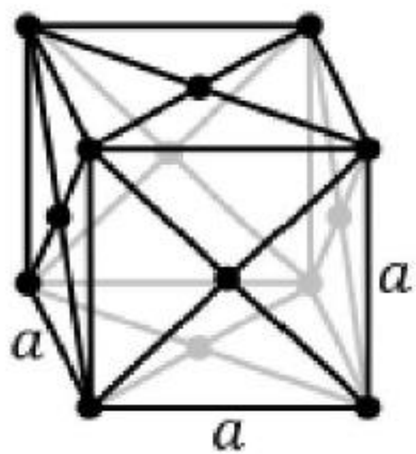


Cúbico Simples
(P)



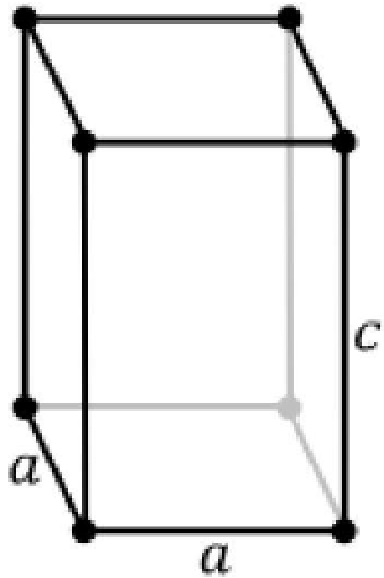
Cúbico de Corpo Centrado
(I)

Cúbico de Face Centrada
(F)

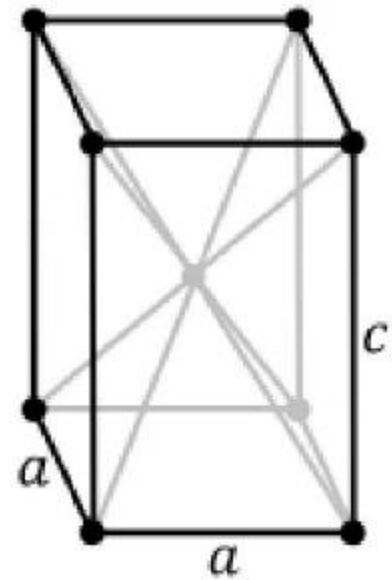


...todos os ângulos = 90º

RETICULADOS TETRAGONAIS



Tetragonal Simples
(P)

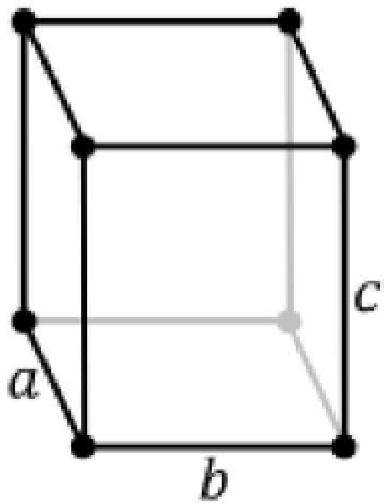


Tetragonal de Corpo Centrado
(I)

...todos os ângulos = 90º

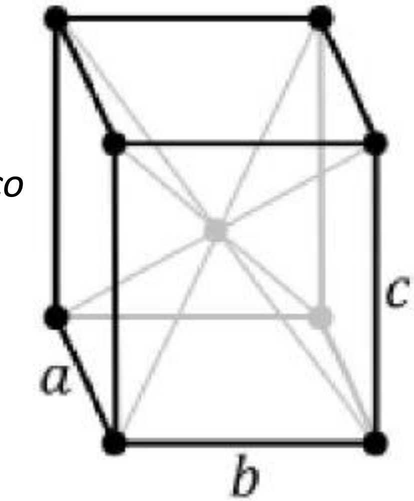
RETICULADOS ORTORRÔMBICOS

...todos os ângulos
= 90º

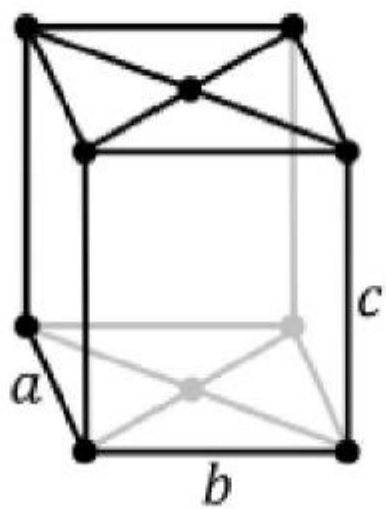


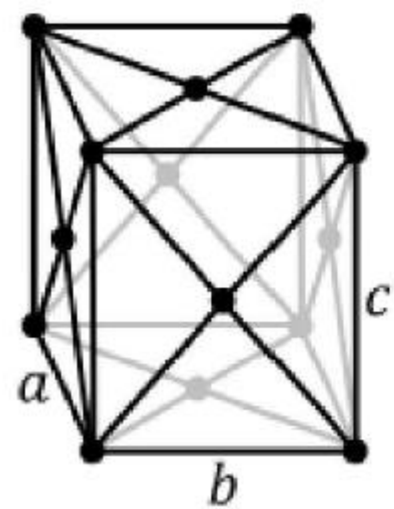
Ortorrômbico
Simples
(P)

Ortorrômbico
de Corpo
Centrado
(I)



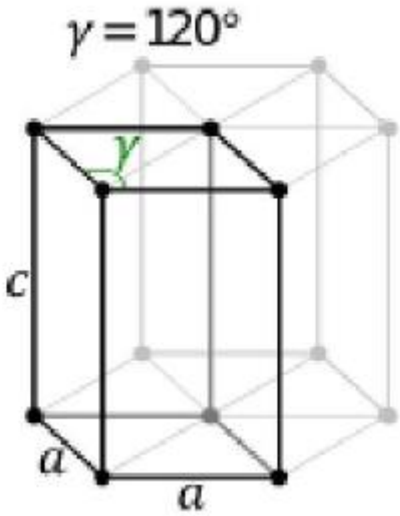
Ortorrômbico
de Base
Centrada
(C)



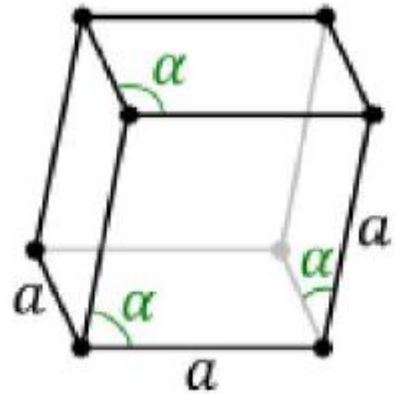


Ortorrômbico
de Face
Centrada
(F)

RETICULADOS HEXAGONAL e ROMBOÉDRICO

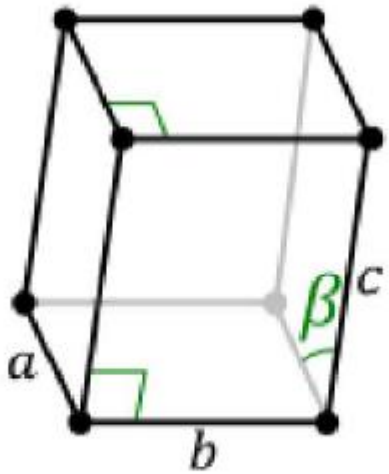


Hexagonal
(P)

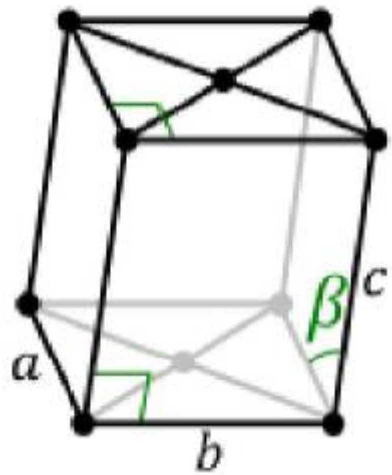


Romboédrico
(P)

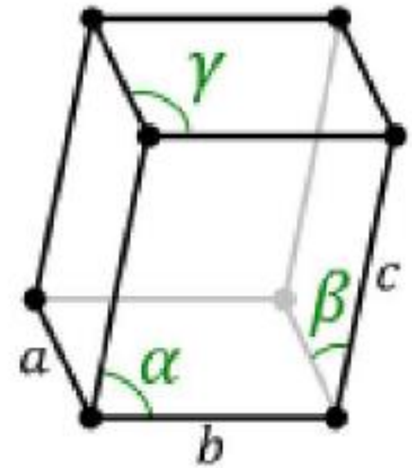
RETICULADOS MONOCLÍNICOS e TRICLÍNICO



Monoclínico
Simples
(P)



Monoclínico
de Base
Centrada
(C)



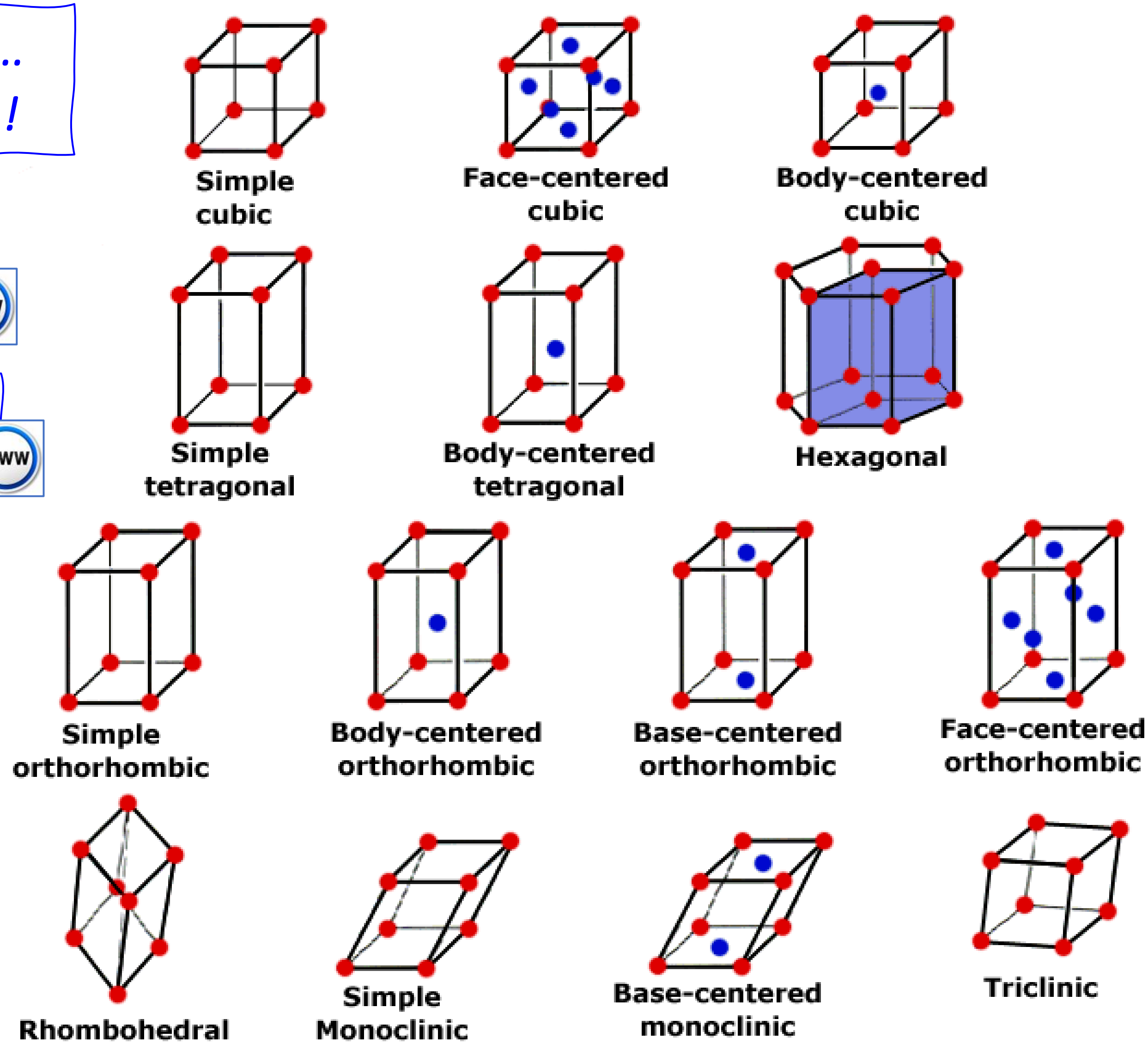
Triclínico
(P)

...resumindo...

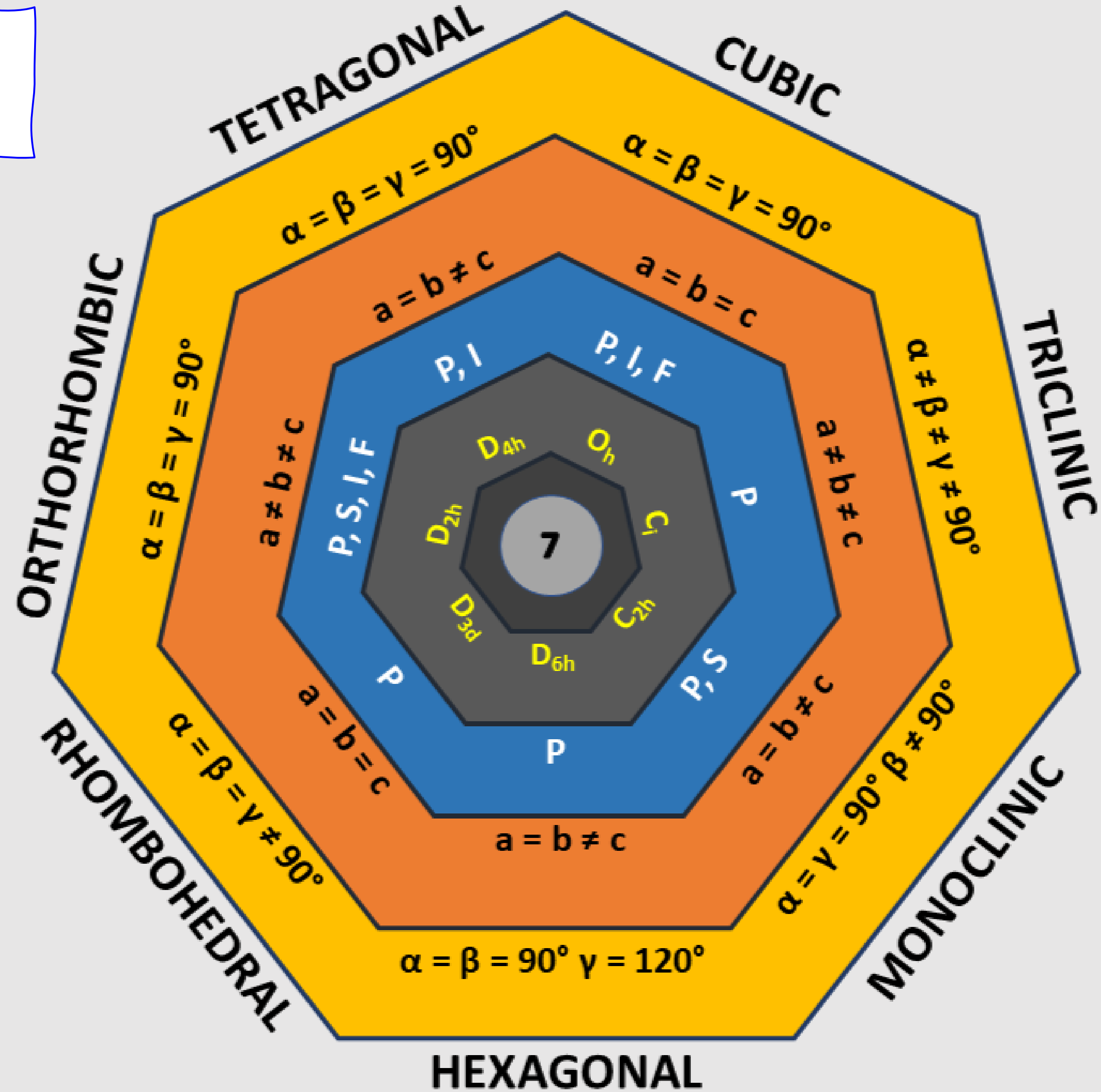
todos juntos !

U. Cambridge

Khan Academy



...resumindo...
todos juntos !



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

Exercício

- Como cada reticulados não-primitivo pode ser representado por um reticulado primitivo, mostre por quais reticulados primitivos os reticulados (a) cúbico de base centrada e (b) tetragonal de base centrada podem ser representados.

... continue depois de
tentar fazer
o exercício...

...finalizando : Reticulados Cristalinos / Estruturas Cristalinas

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
  - Definir o que se entende por reticulado *("lattice")* em cristalografia, e diferenciar esse conceito do conceito de estrutura
  - Desenhar de forma esquemática um reticulado de pontos 1D
  - Desenhar de forma esquemática um reticulado de pontos 2D
  - Diferenciar padrões de pontos que constituem reticulados de padrões de pontos que não constituem reticulados
  - Definir e esquematizar os 5 tipos de reticulados planos fundamentais, identificando suas celas unitárias e diferenciando os reticulados primitivos do reticulado centrado
  - Construir um reticulado espacial a partir de um reticulado plano
  - Definir e esquematizar os 7 sistemas cristalinos
  - Definir e esquematizar os 14 reticulados de Bravais, identificando suas celas unitárias e quantificando quantos pontos do reticulado estão contidos em cada uma delas
  - Indexar pontos em reticulados planos e espaciais
  - Descrever os critérios empregados na definição de celas unitárias planas e espaciais que melhor representem os reticulados

Referências

- **Hammond, C.** The Basics of Crystallography and diffraction. 4th Ed. IUCr / Oxford U. Press. Oxford (UK). 2015. Caps. 2-4.
- **de Graef, M.; McHenry, M.E.** Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Simmetry. Cambridge U. Press, Cambridge (UK), 2007. Cap. 3.
- **Klein, C.; Dutrow, B.** Manual de Ciência dos Minerais. 23ª Ed. Bookman. Porto Alegre. 2012. Caps. 6-7.
- **Ladd, M.** Symmetry of Crystals & Molecules. 1st Ed. Oxford U. Press. Oxford (UK). 2014. Cap. 4 *(para quem quiser ir além no conhecimento sobre reticulados cristalinos).*
- **Perkins, D. et al.** 10 Crystal Morphology and Symmetry, in Mineralogy. Free Textbook for College. https://opengeology.org/Mineralogy/10-crystal-morphology-and-symmetry/ (consultado em Janeiro/2023).
- **Tilley, R.J.D.** Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas. 1ª ed. Oficina de Textos. São Paulo. 2014. Cap. 2.
- Site muito interessante, contém muita informação útil a respeito de aspectos básicos de cristalografia : https://msestudent.com/ *(consultado em janeiro/2023).*