

INTRODUÇÃO A CRISTALOGRAFIA APLICADA À DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA MATERIAIS SÓLIDOS

Aula 1

Conteúdo: Introdução a disciplina, Estrutura cristalina, Redes de Bravais.

Programa

Data	Tópicos
11/03	Introdução; Motivação; Introdução à simetria; Conceito de célula unitária. Estrutura Cristalina: Sistemas cristalinos, Redes de Bravais.
18/03	Índices de Miller. Cálculos entre planos e direções.
25/03	Espaço Recíproco. Projeção estereográfica.
01/04	Projeção estereográfica. Operações de simetria parte 1.
08/04	Operações de Simetria Parte 2.
15/04	International Tables for Crystallography. Revisão.
22/04	Prova 1.
29/04	Difração Parte 1
06/05	Difração Parte 2
13/05	Difração de elétrons no MET.
20/05	Indexando padrões de difração de elétrons.
27/05	Linhas de Kikuchi. Difração de elétrons usando modo feixe convergente
03/06	Determinando estruturas cristalinas com difração de elétrons
10/06	Apresentação de trabalho
17/06	Prova 2

Programa

- Avaliação: 2 Provas + Trabalho

Nota= $0,3 \cdot P1 + 0,3 \cdot P2 + 0,3 \cdot \text{Trabalho Final} + 0,1 \cdot \text{Trabalhinhos}$

- **Bibliografia**

- M. De Graef, M.E. McHenry, Structure of materials: An introduction to crystallography, diffraction, and symmetry, Cambridge University Press 2007.
- G. Burns, A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Elsevier, 2013.
- D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science. Part 2 Diffraction, Springer 2009.
- International Tables for Crystallography, Vol. A, IUCr, ed. 2016.
- The Fascination of Crystals and Symmetry (cap 1 a 5).
 - <https://www.youtube.com/channel/UCts9FTFNInqTMvcFpdyap7w>
 - <https://crystalsymmetry.wordpress.com/yt/>

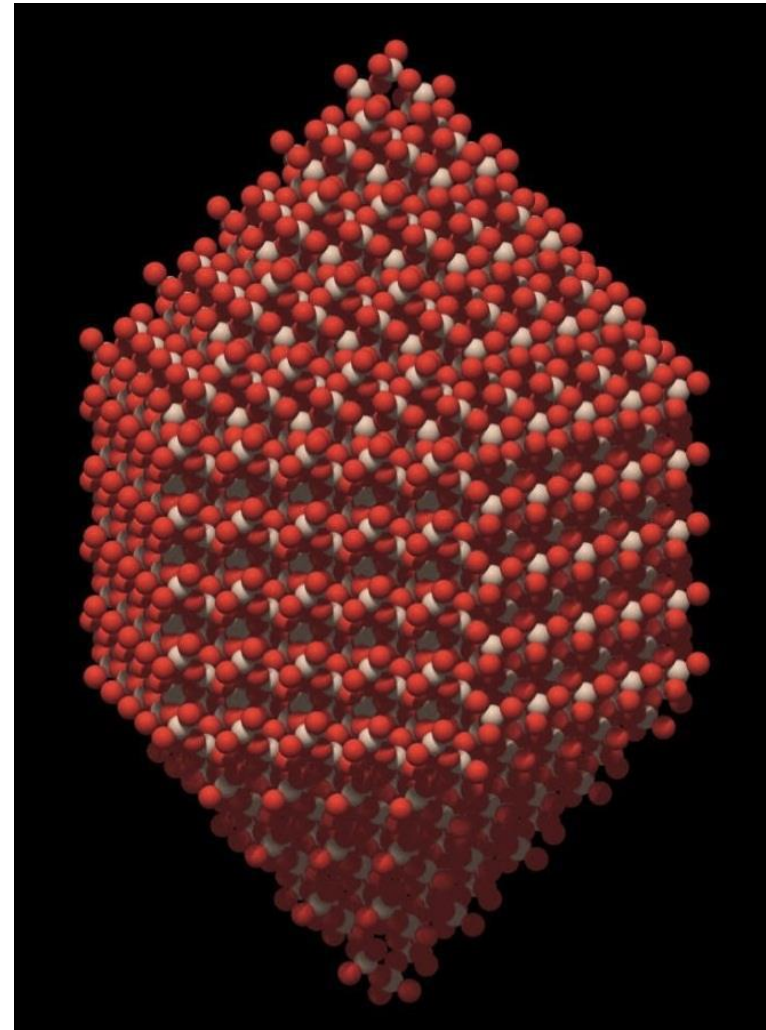
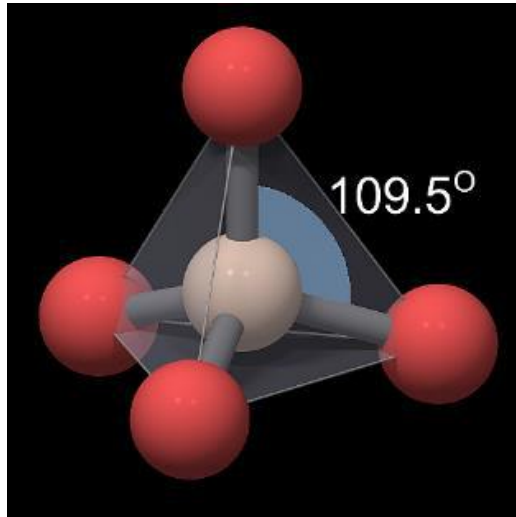
Introdução

- O termo cristal tem origem do grego “Krystallos” e significa gelo.
- Quartzo (SiO_2);
- Primeiro mineral a ser chamado de cristal.

Motivo: Pensava-se que se se formavam apenas em frio extremo.



Introdução



Introdução



HM: F m $\bar{3}$ m #225
 $a=5.639\text{\AA}$
 $b=5.639\text{\AA}$
 $c=5.639\text{\AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

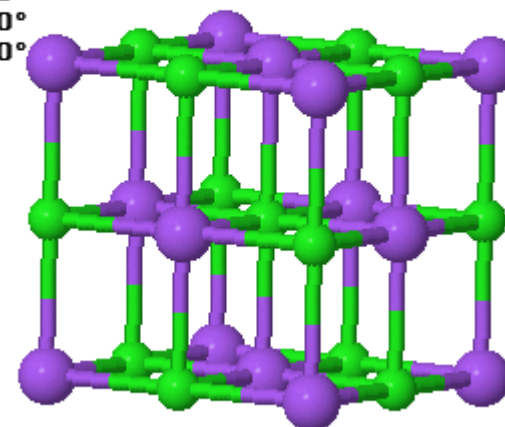
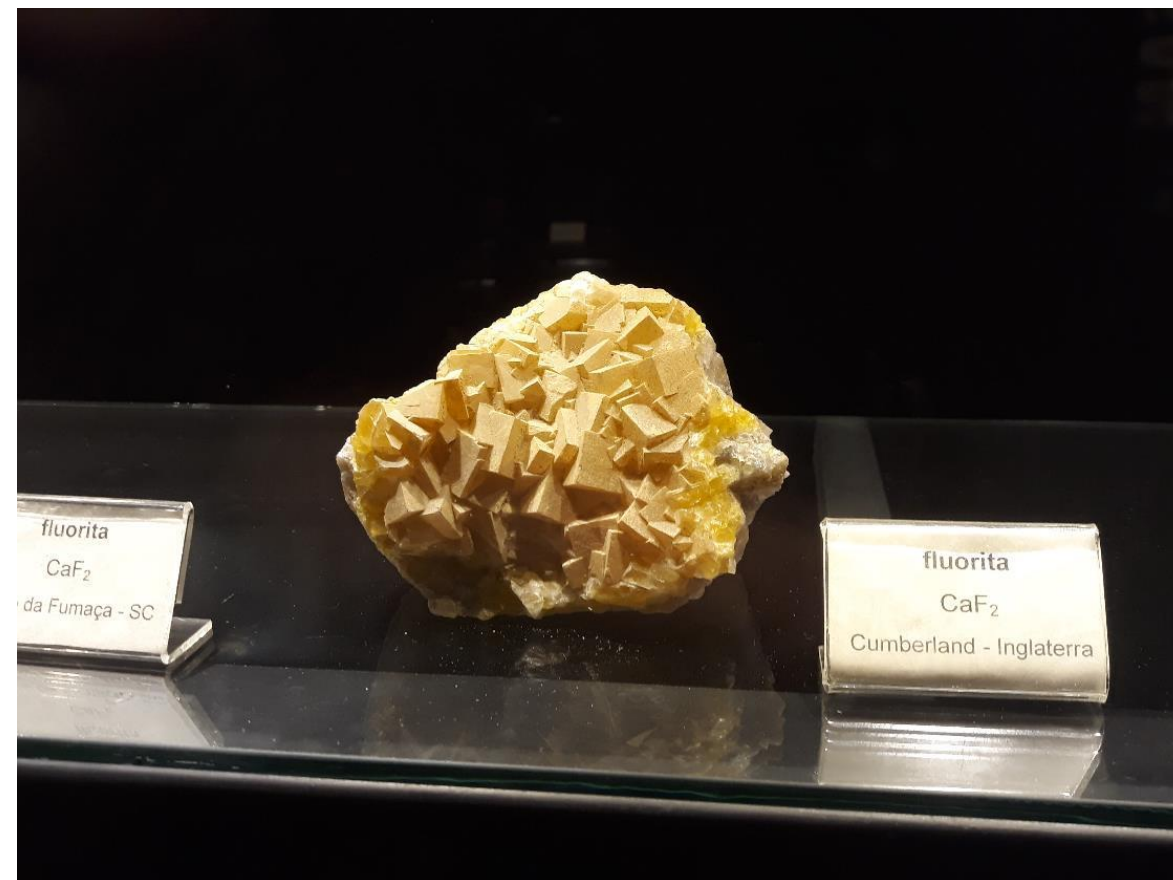


Imagem retirada de:
<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalstructure/structures/nacl/nacl.php>

Morfologia macroscópica de diversos minerais está relacionada com estrutura atômica.

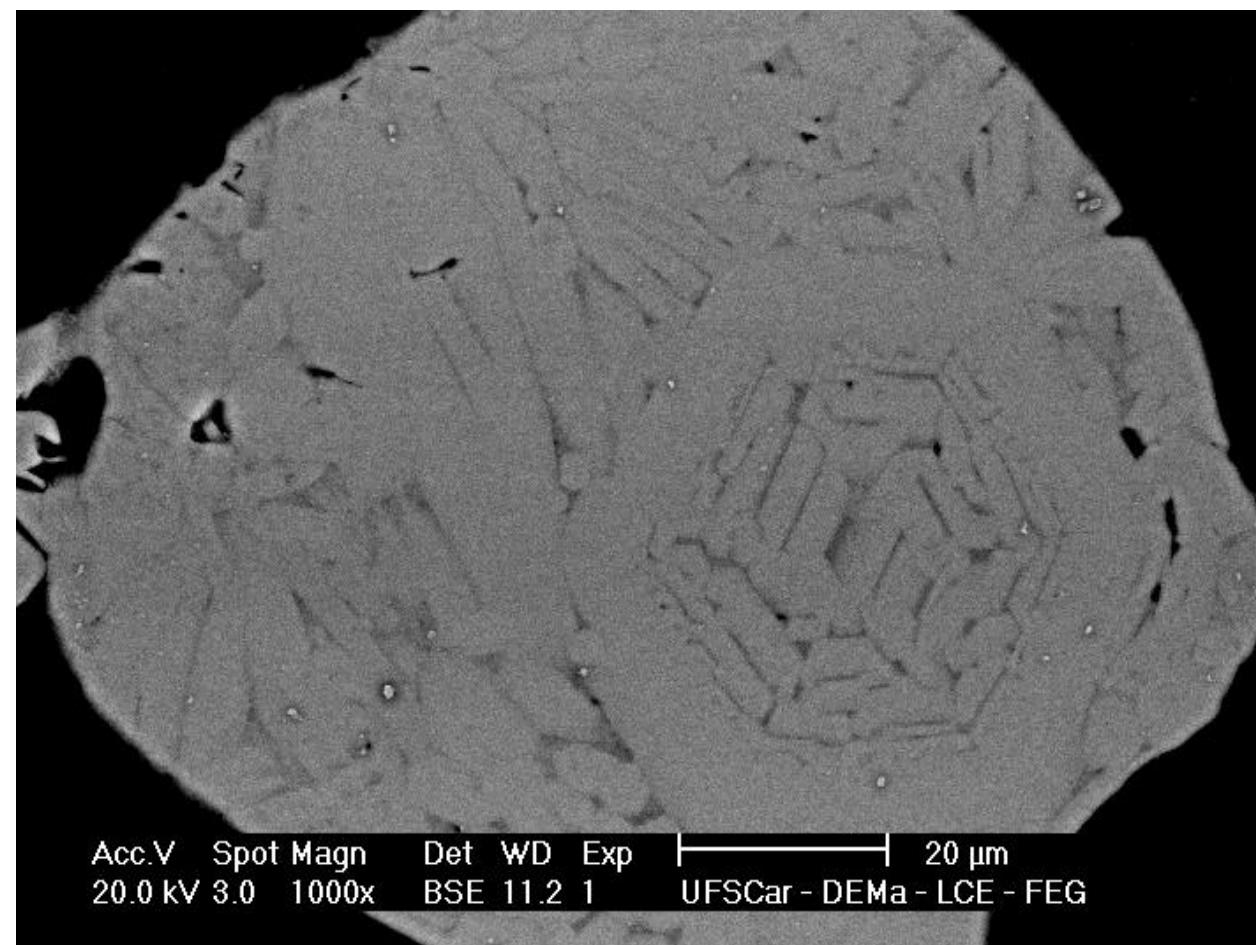
Foto → Museu UFOP

Introdução



Introdução

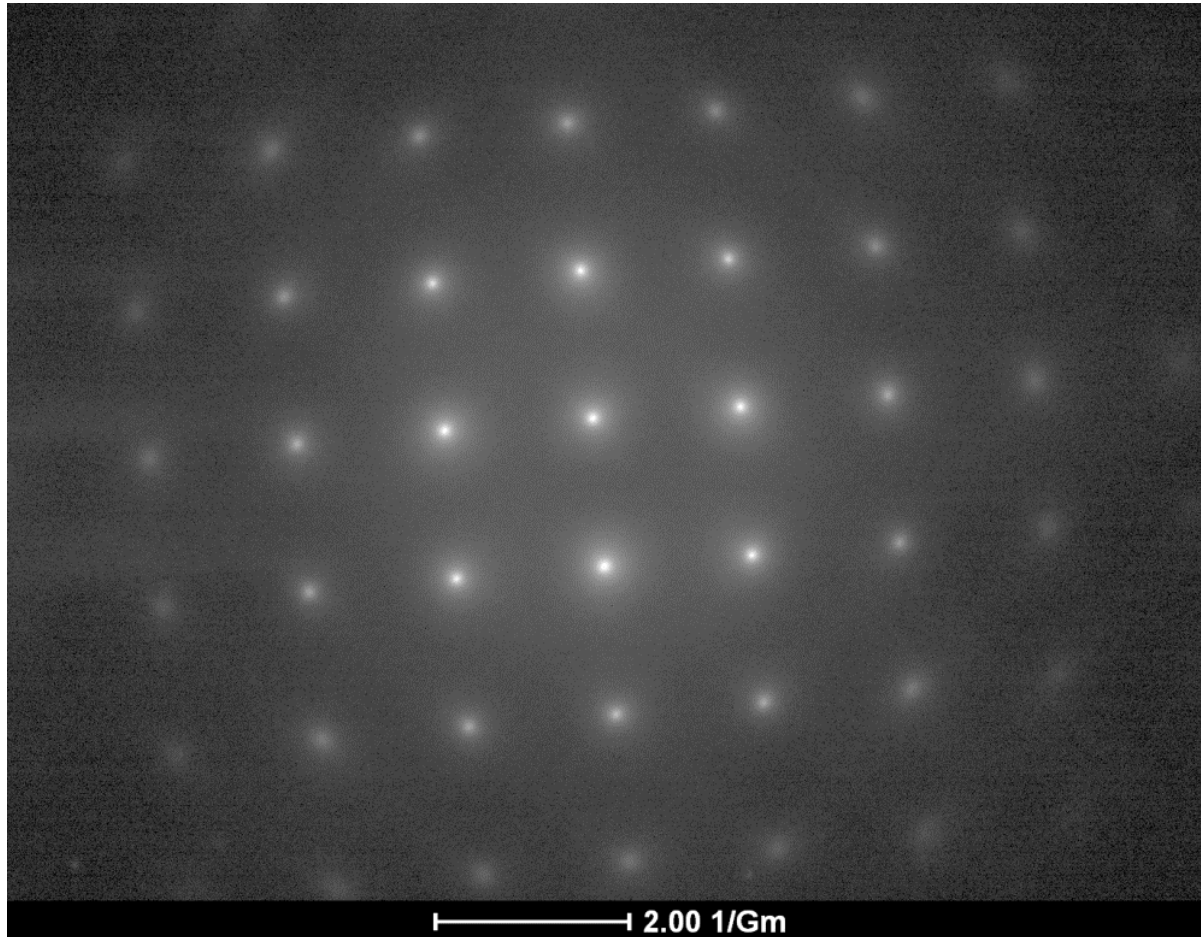
As vezes precisamos aumentar a magnificação para conseguirmos enxergar a simetria do cristal refletido na morfologia de um grão ou monocristal.



Introdução

- Definição: Cristais são materiais homogêneos, anisotrópicos, no estado sólido, cujos consituintes estão ordenados periodicamente.
- A simetria apresentada pelo cristal pode se refletir na forma geométrica (macroscópica) do mesmo.
- A simetria do cristal obrigatoriamente se reflete nos padrões de difração de elétrons.

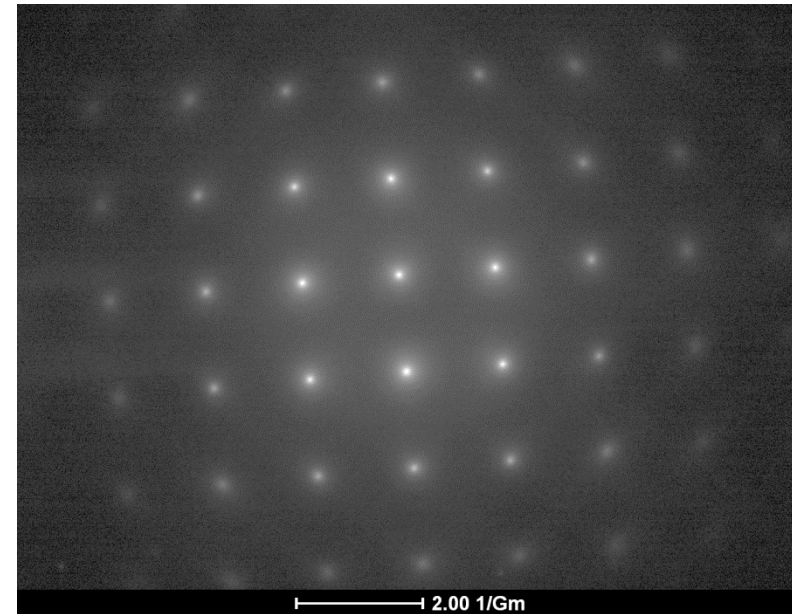
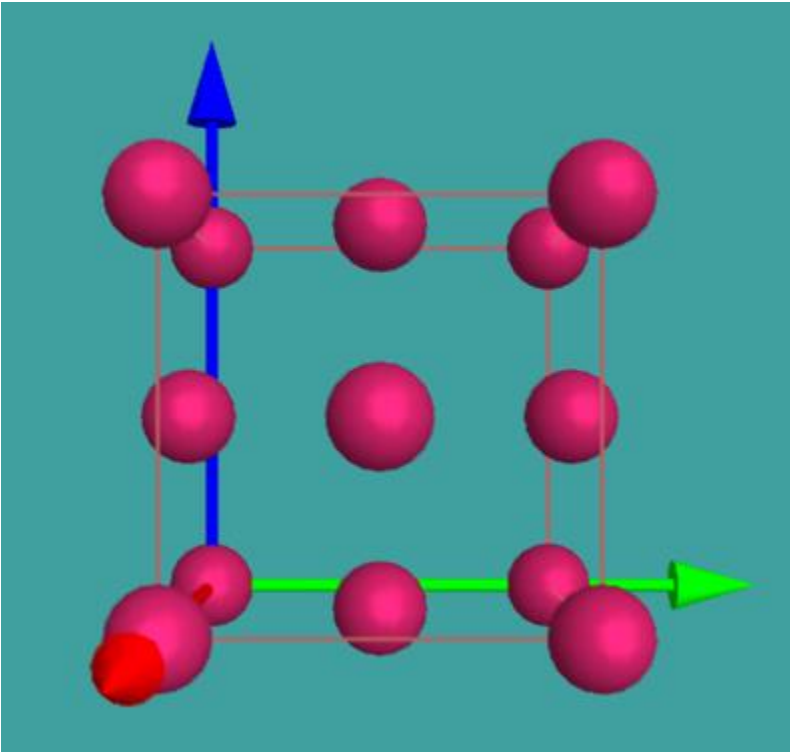
Introdução



Material Cristalino

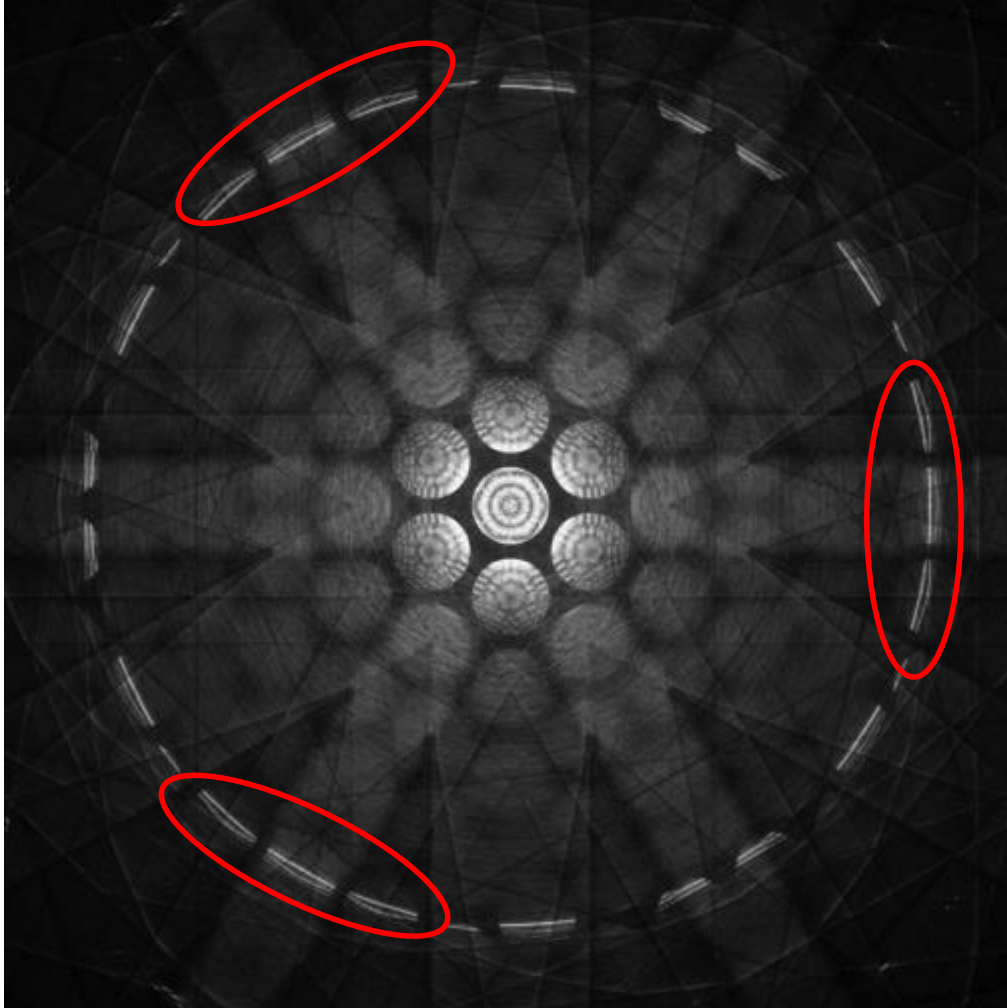
Qual tipo de estrutura?

Introdução



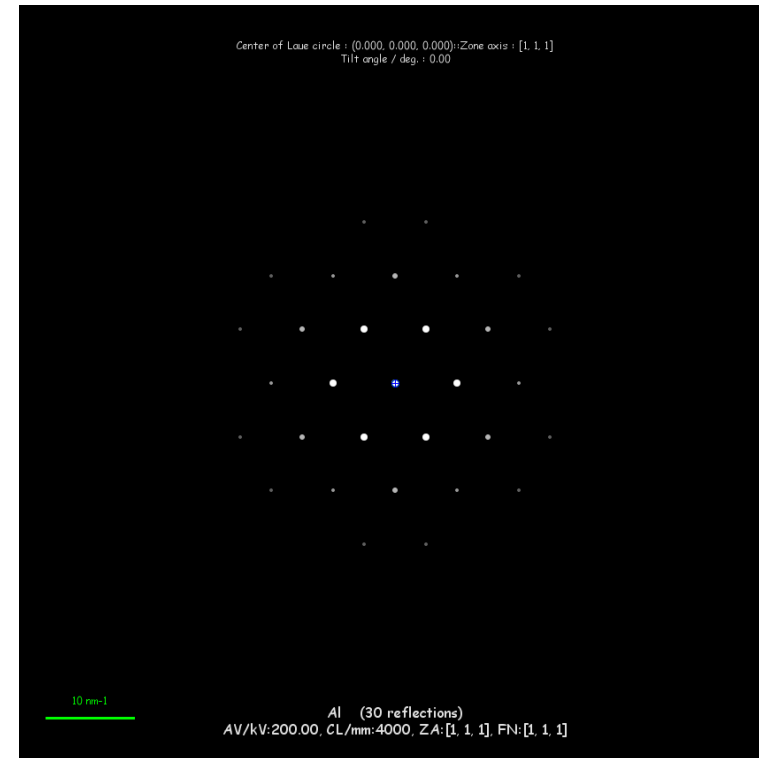
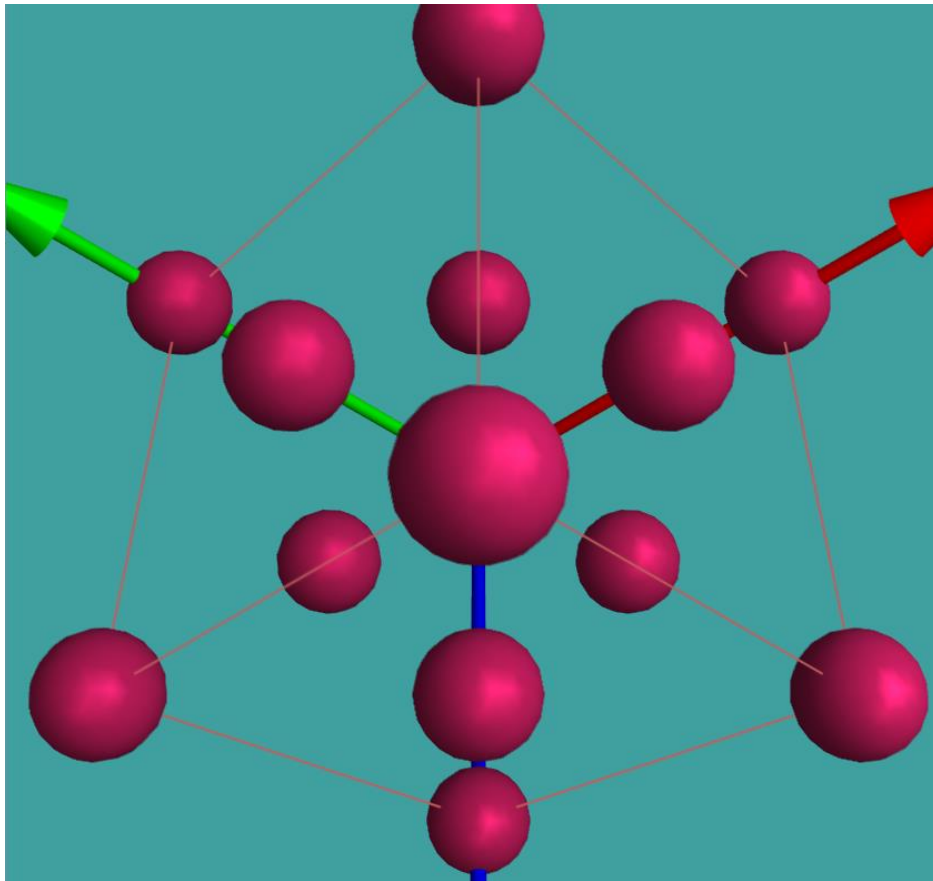
Al - feixe de elétrons paralelo
a direção [100]

Introdução



Que simetria você observa?

Introdução



Al - feixe de elétrons paralelo
a direção [111]

Introdução



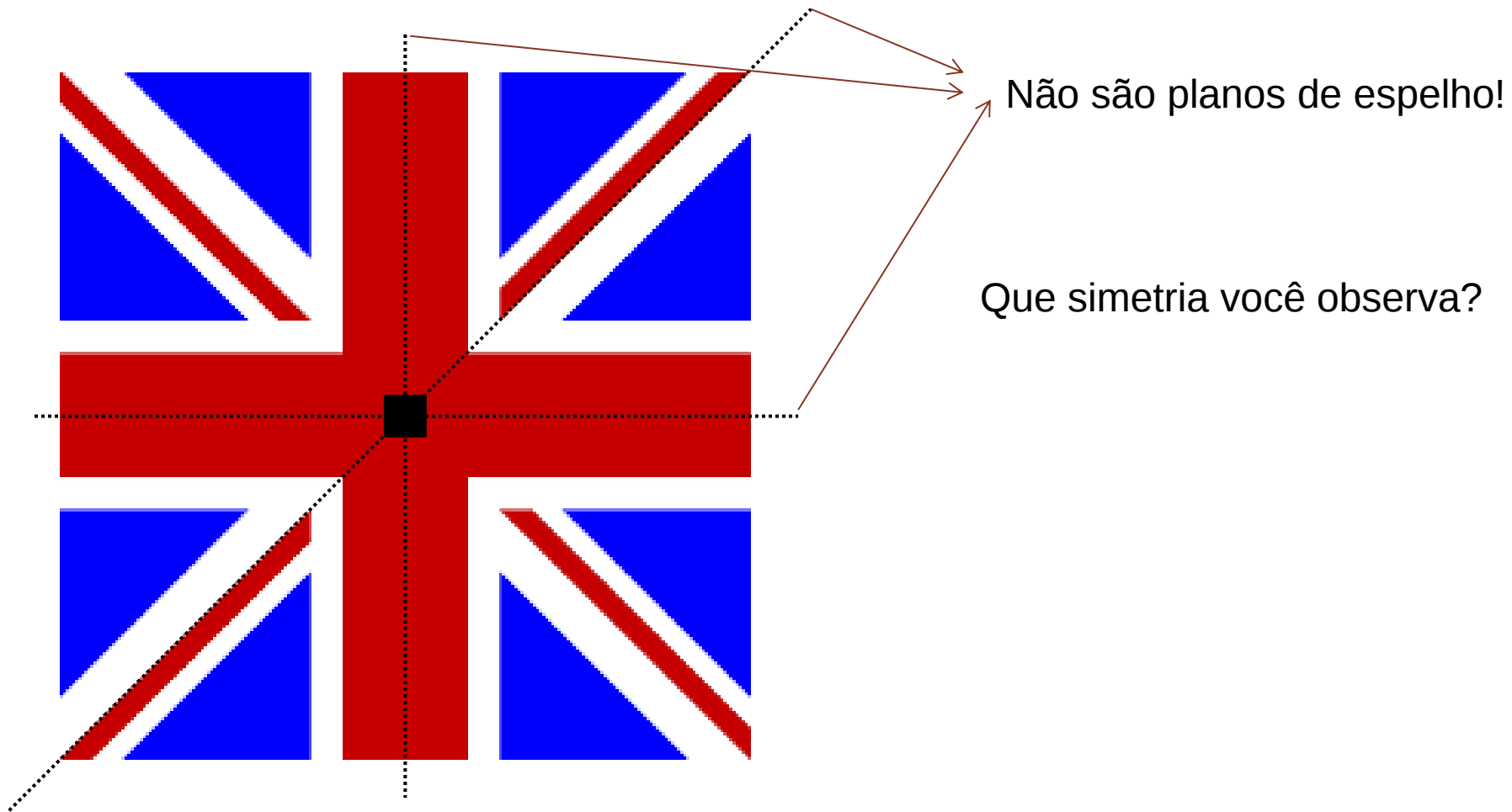
Que simetria você observa?

Introdução

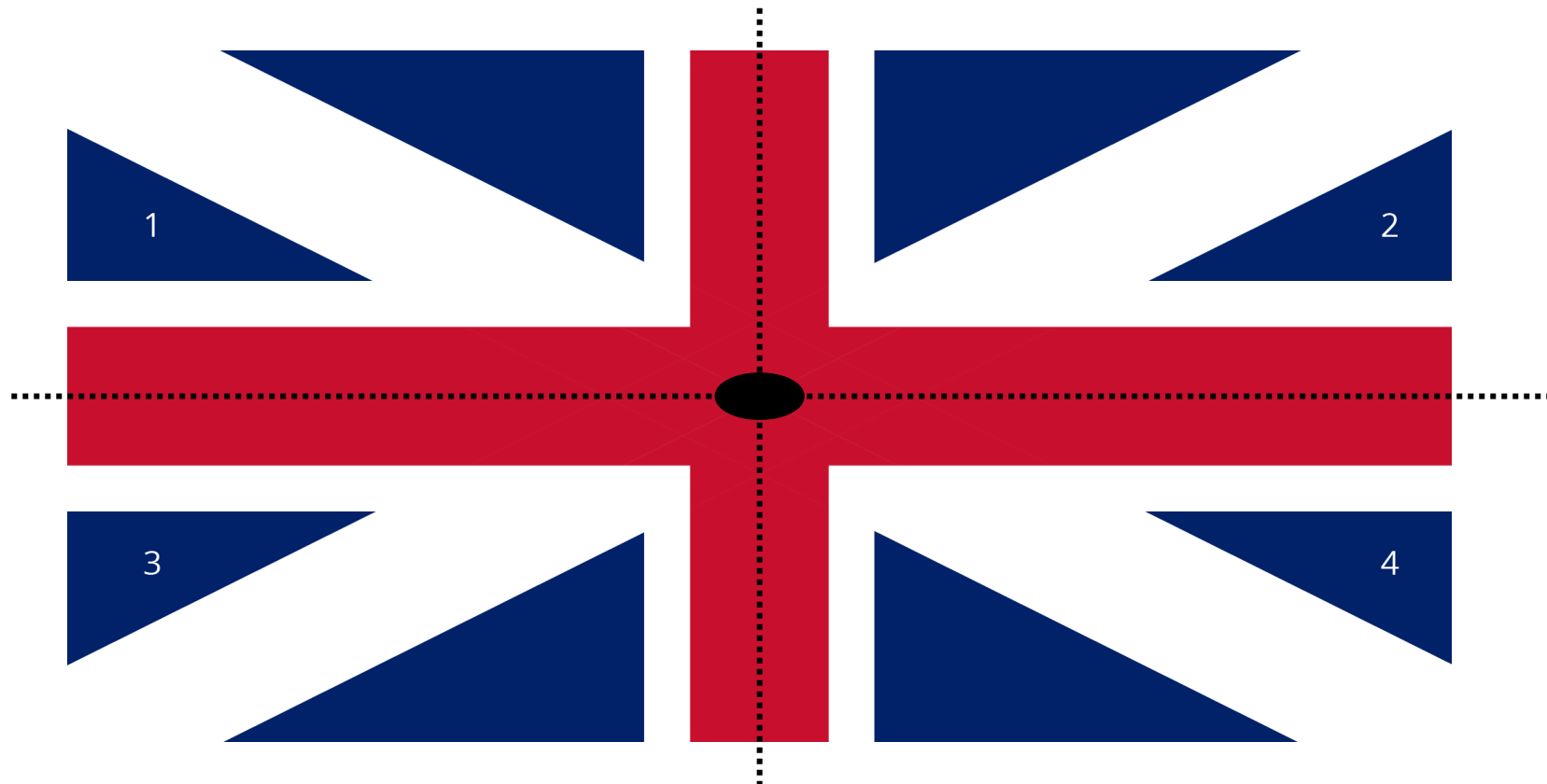


Que simetria você observa?

Introdução

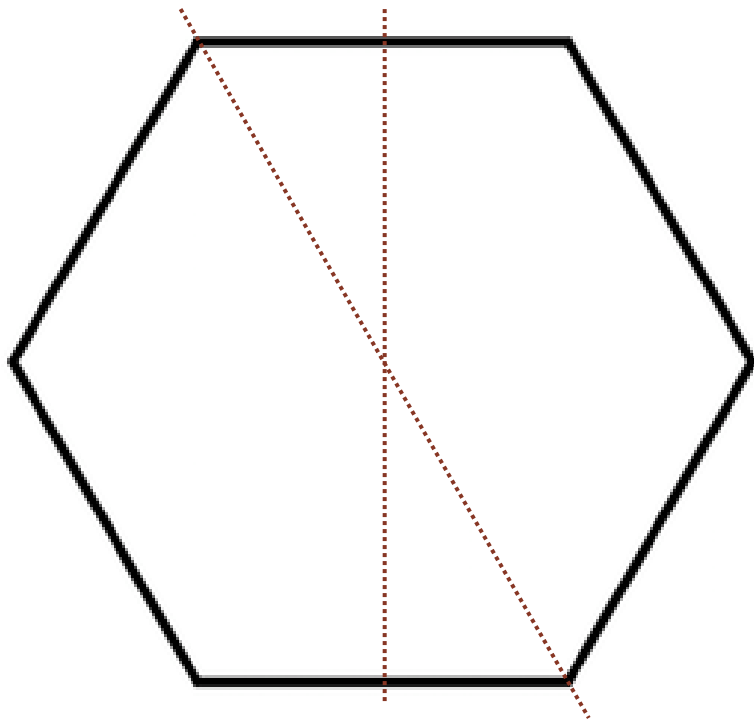


Introdução



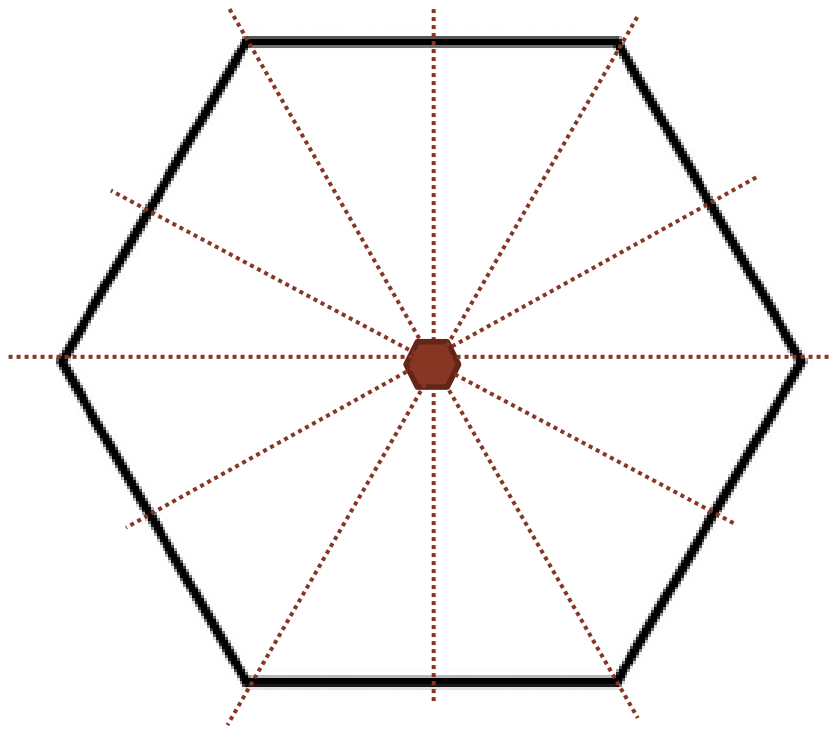
Que simetria você observa?

Introdução



Que simetria você observa?

Introdução



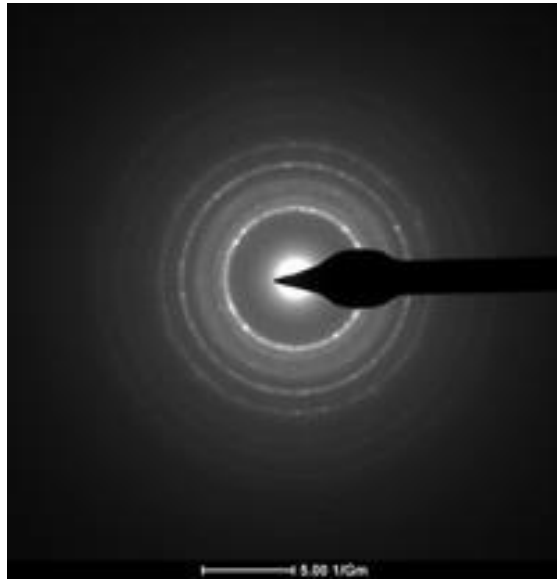
Que simetria você observa?

Introdução



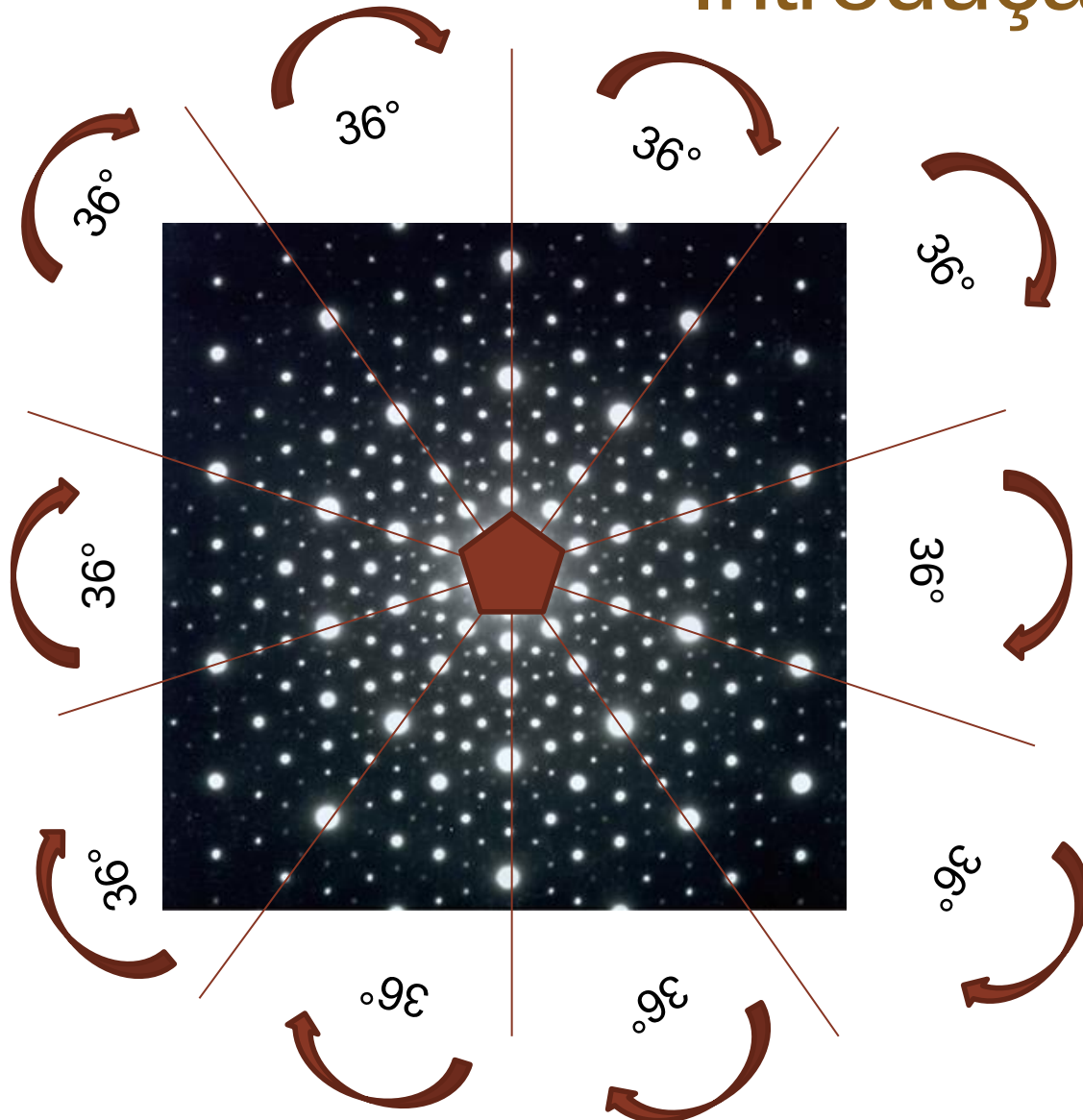
Amorfo

Introdução



**nanocristalino
+(amorfo?)**

Introdução



Quasicristalino

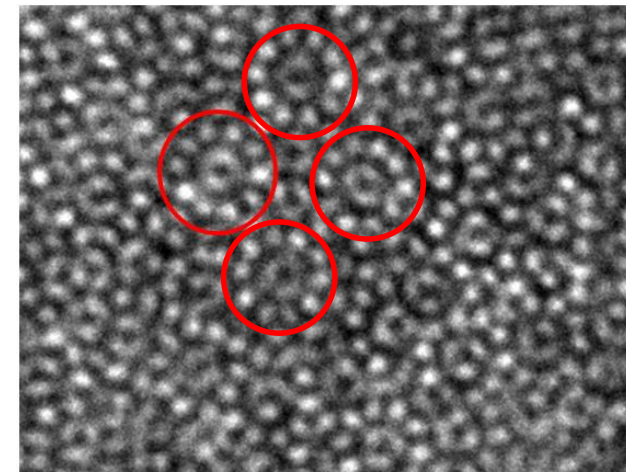
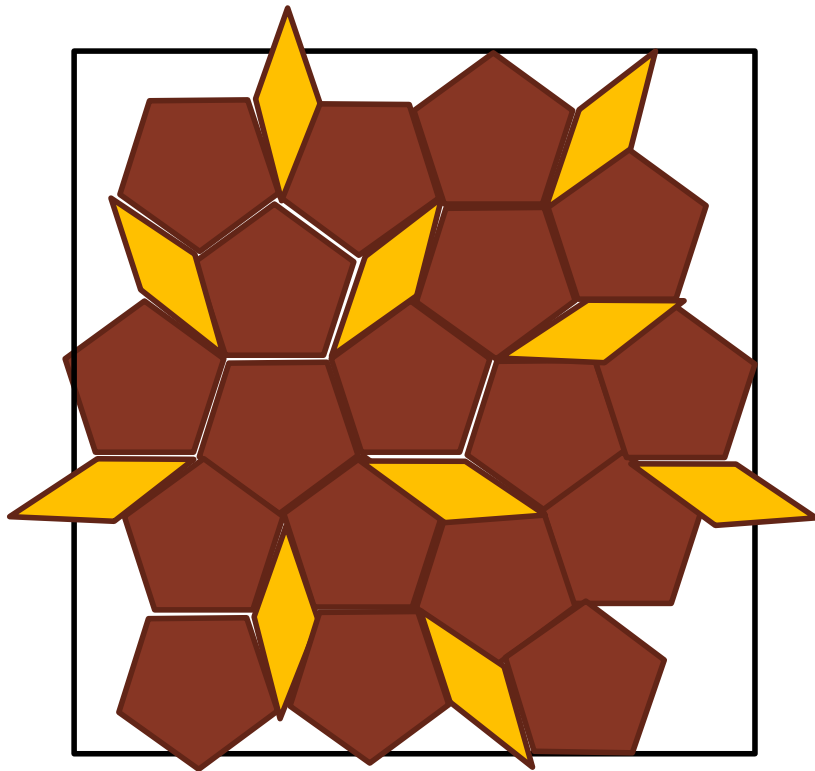
**5-fold
(ou 10-fold?)**

Introdução

É possível preencher uma área com pentágonos?

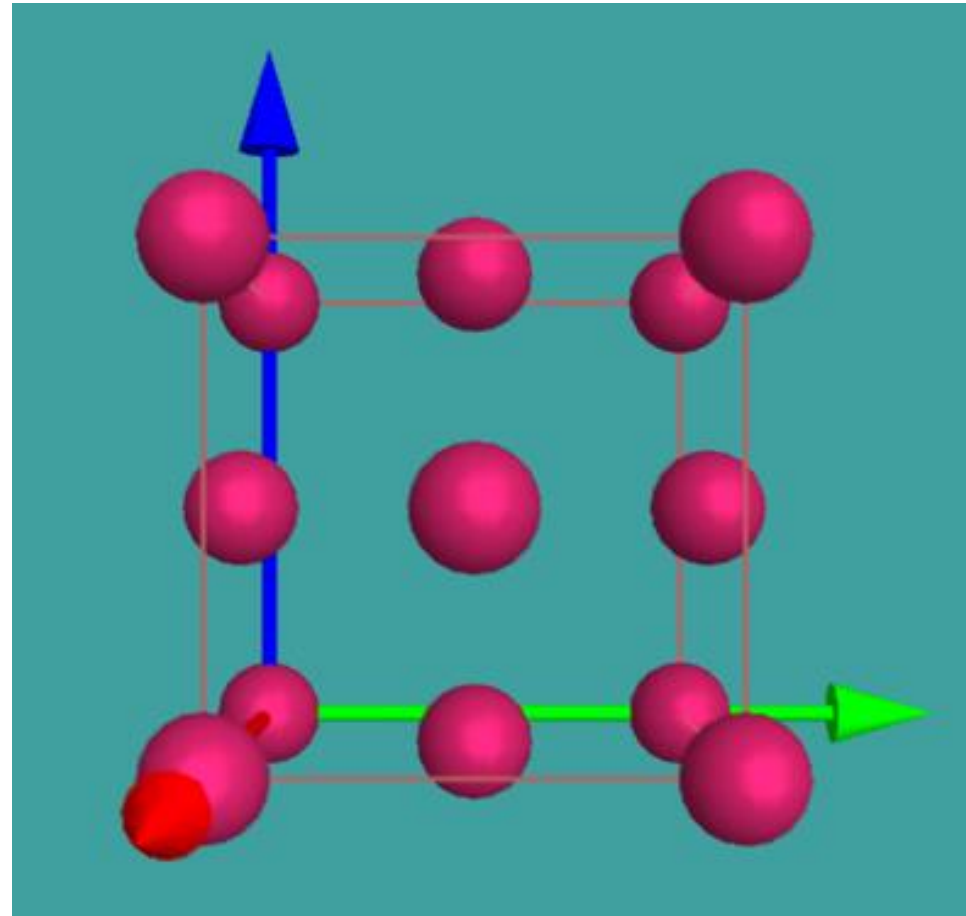
Por isso, simetria de rotação de ordem 5 é proibido para cristais. Ele significa uma:

Quebra na periodicidade!



2 nm

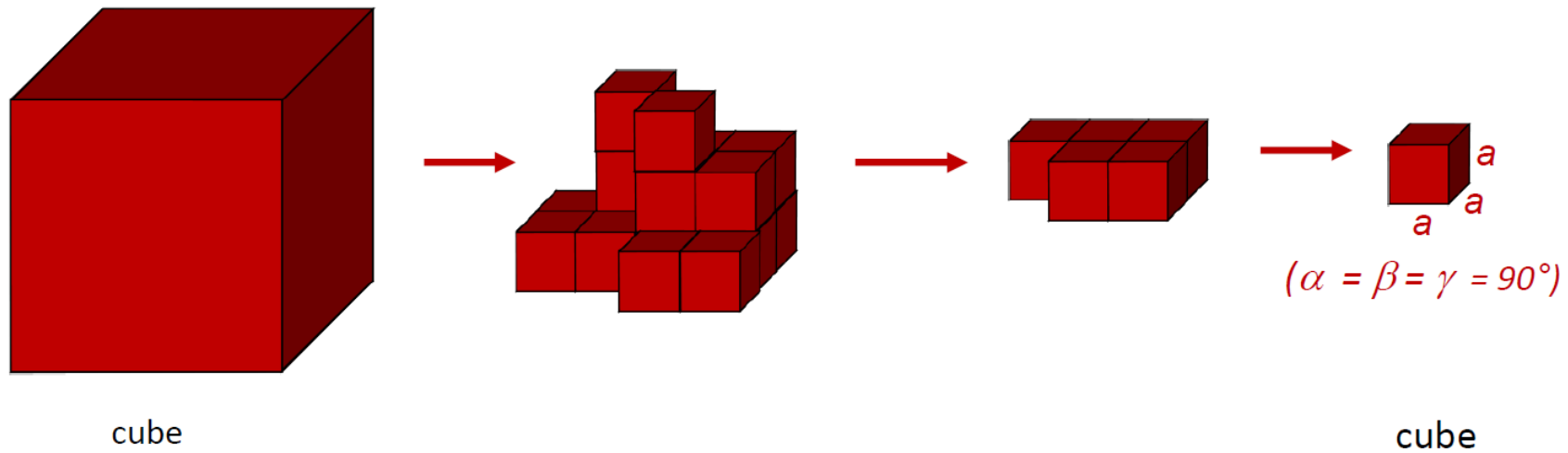
Vamos começar com célula unitária



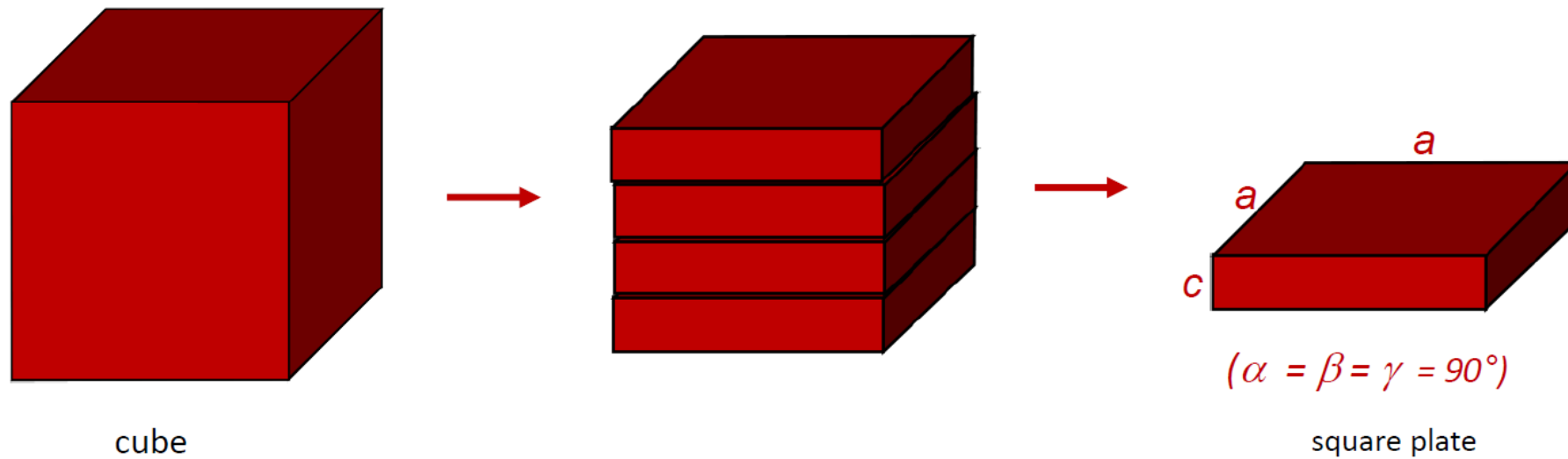
Conceito de célula unitária

- É a unidade que pode construir toda a estrutura cristalina, através de repetidas translações.
 - Considere um elemento de volume. Vamos dividi-lo em peças idênticas. 2
- Regras:
- Usar blocos regulares
 - Apenas 1 tipo de bloco será usado de cada vez

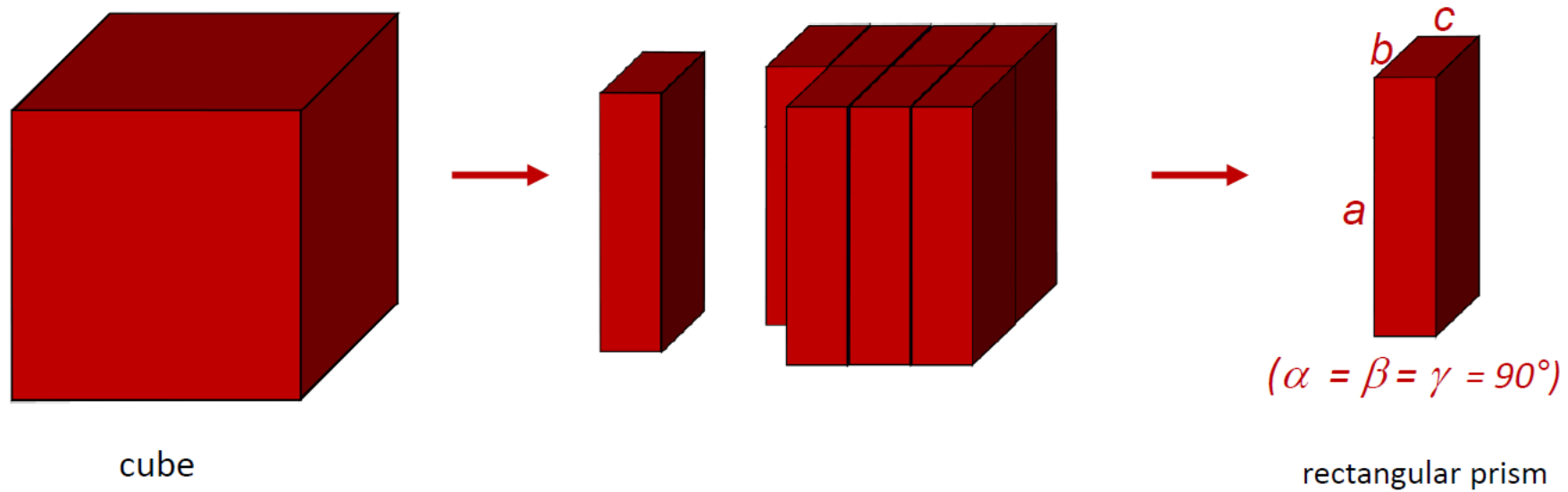
Conceito de célula unitária



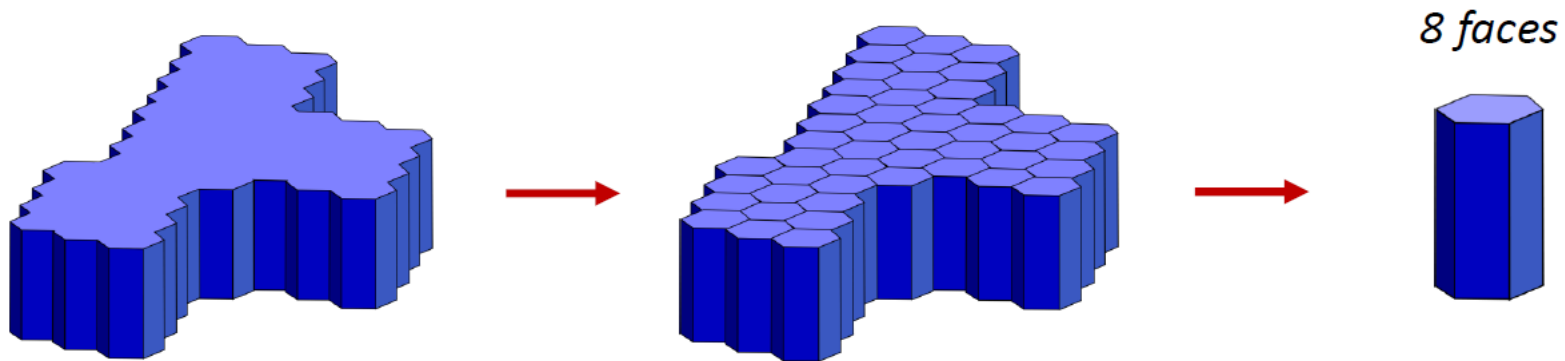
Conceito de célula unitária



Conceito de célula unitária

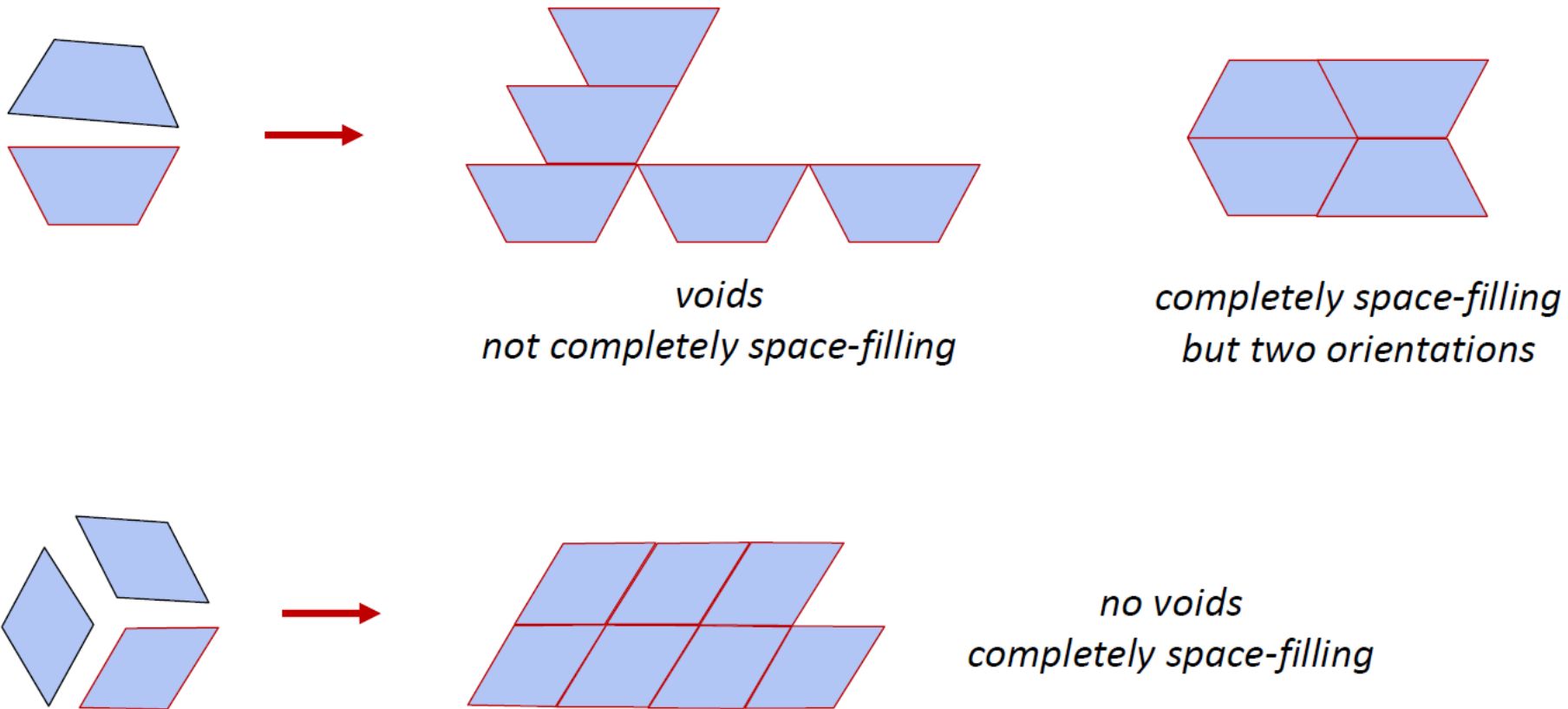


Conceito de célula unitária



É possível gerar um bloco menor?

Conceito de célula unitária



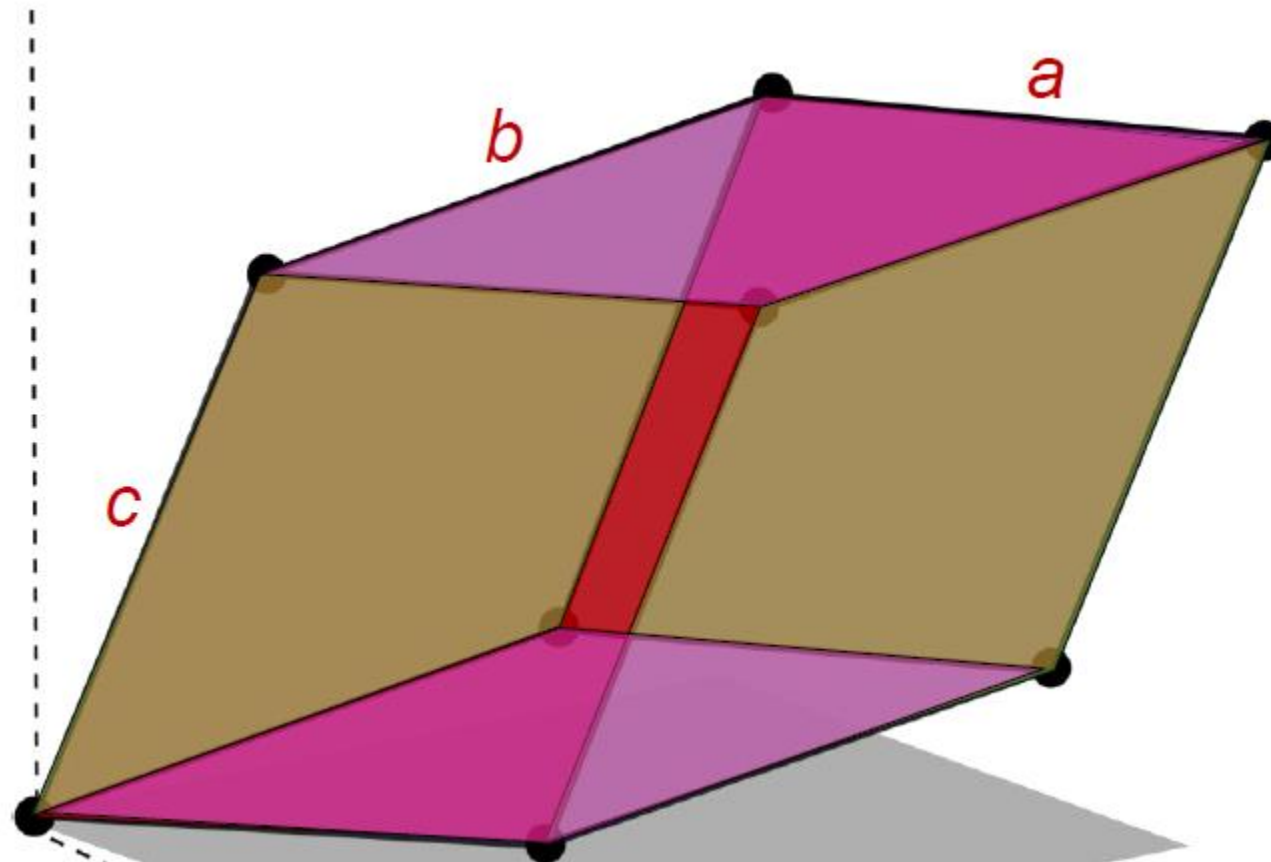
Conceito de célula unitária

- Quais tipos de blocos podem preencher todo o espaço (ie, sem deixar vazios) se os unirmos por translações nas 3 direções?

Paralelepípedos:

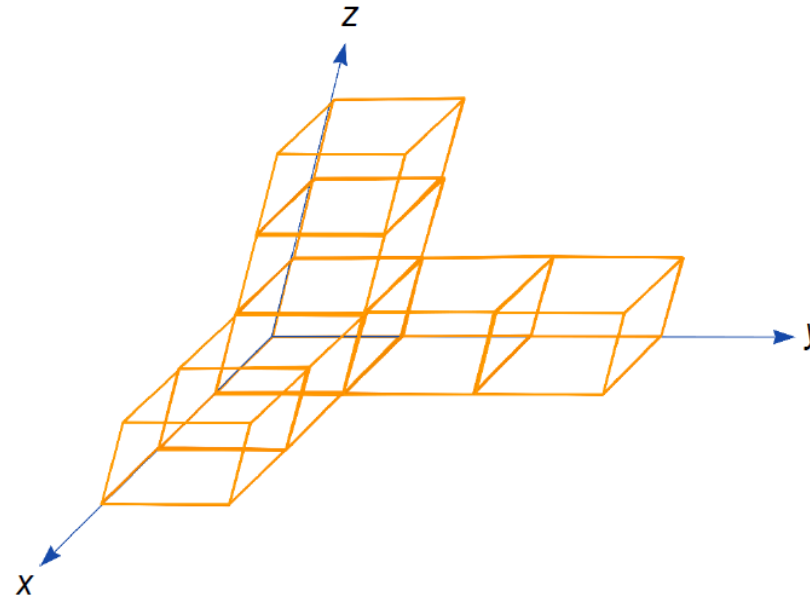
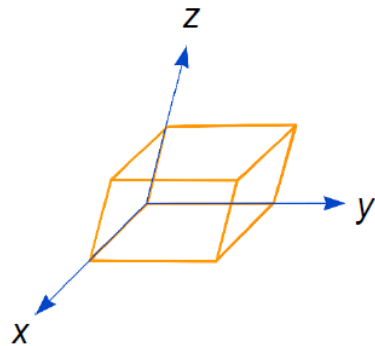
Corpo geométrico confinado por 6 paralelogramos, dos quais 2 de cada são congruentes e estão em planos paralelos.

Conceito de célula unitária



Conceito de célula unitária

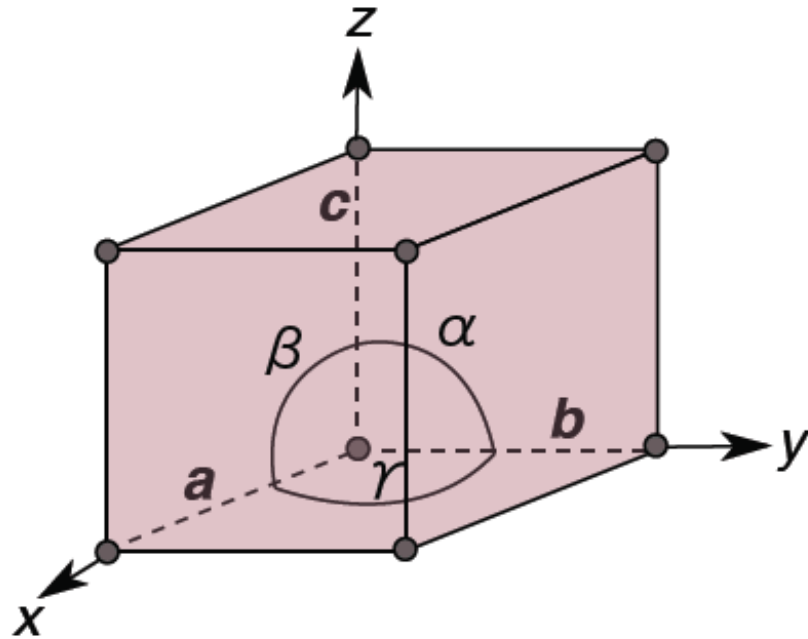
- Corpo geométrico confinado por 6 paralelogramos, dos quais 2 de cada são congruentes e estão em planos paralelos.
- Precisam preencher o espaço sem deixar vazios



Rede cristalina

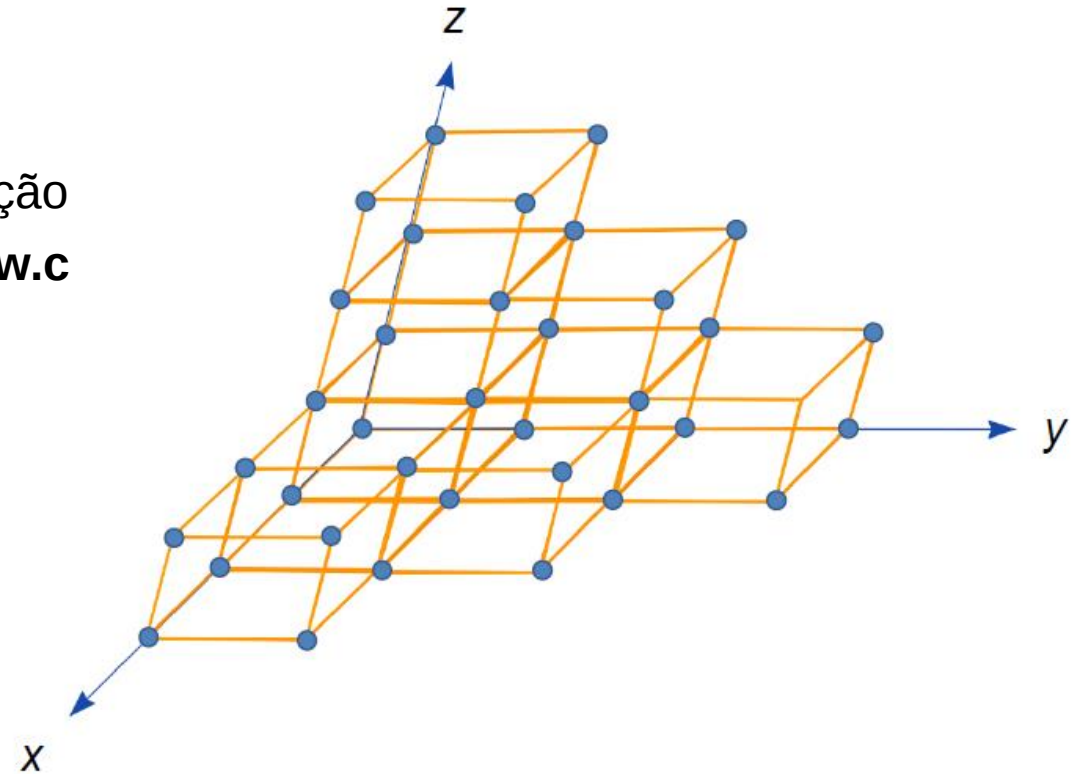
- Definições:
 - 1) A rede cristalina é a imagem geométrica das operações de translação aplicadas no ponto de rede da origem. São os vértices da célula unitária.
 - 2) Uma rede é um arranjo infinito de pontos no espaço (3D) ou no plano (2D) ou na linha (1D) nos quais todos os pontos pertencentes a essa rede tem a mesma vizinhança.
 - 3) A rede é uma entidade matemática, não tem átomos/moléculas!

Rede cristalina



Em geral toda rede cristalina pode ser descrita completamente por 3 vetores-base + ângulos entre eles.

vetor de translação
 $\mathbf{t} = u.\mathbf{a} + v.\mathbf{b} + w.\mathbf{c}$

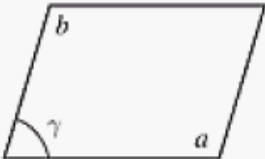
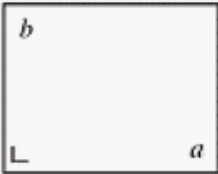


Rede cristalina

- Quantas redes cristalinas existem?

São os chamados **sistemas cristalinos!**

Sistemas Cristalinos 2D

Condition/symbol	Crystal system	Drawing
no condition, $\{a, b, \gamma\}$	OBLIQUE	
$\gamma = 90^\circ$, $\{a, b, 90^\circ\}$	RECTANGULAR	
$a = b, \gamma = 120^\circ$, $\{a, a, 120^\circ\}$	HEXAGONAL	
$a = b, \gamma = 90^\circ$, $\{a, a, 90^\circ\}$	SQUARE	

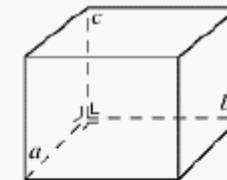
Sistemas Cristalinos 3D

Condition/symbol	Crystal system	Drawing
no conditions $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$	TRICLINIC (ANORTHIC)	
$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $\{a, b, c, 90, \beta, 90\}$	MONOCLINIC	
$a = b,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ $\{a, a, c, 90, 90, 120\}$	HEXAGONAL	
$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\{a, a, a, \alpha, \alpha, \alpha\}$	RHOMBOHEDRAL (TRIGONAL)	

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

$$\{a, b, c, 90, 90, 90\}$$

ORTHORHOMBIC

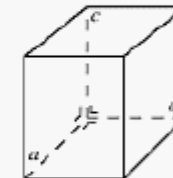


$$a = b,$$

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

$$\{a, a, c, 90, 90, 90\}$$

TETRAGONAL

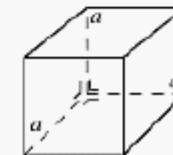


$$a = b = c,$$

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

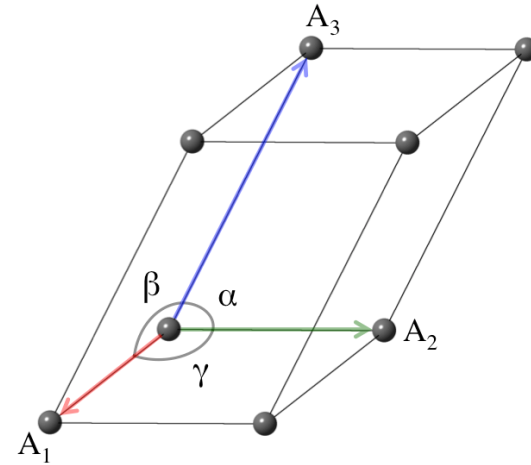
$$\{a, a, a, 90, 90, 90\}$$

CUBIC



Sistemas Cristalinos 3D

Triclinico

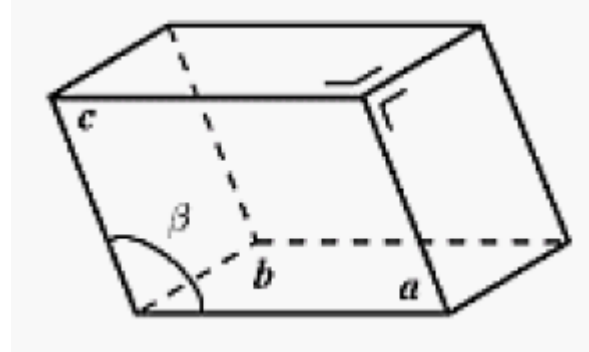


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$2/m$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Monoclinico

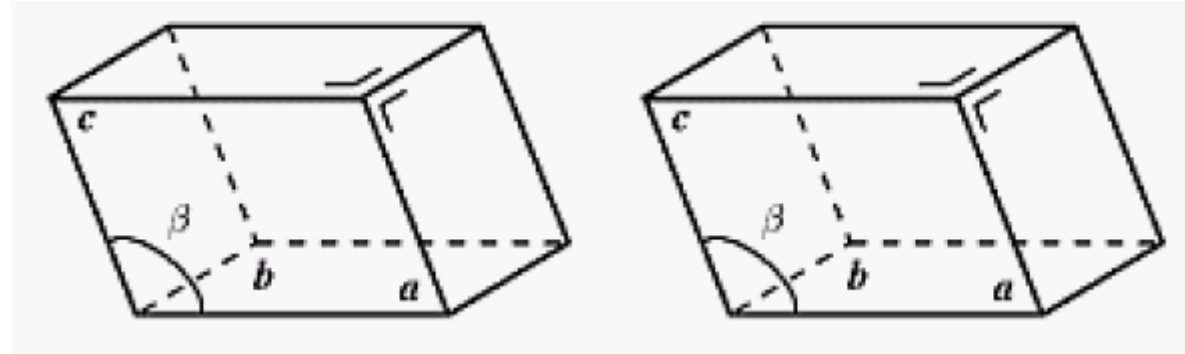


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	2/m
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6/mmm
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Monoclinico

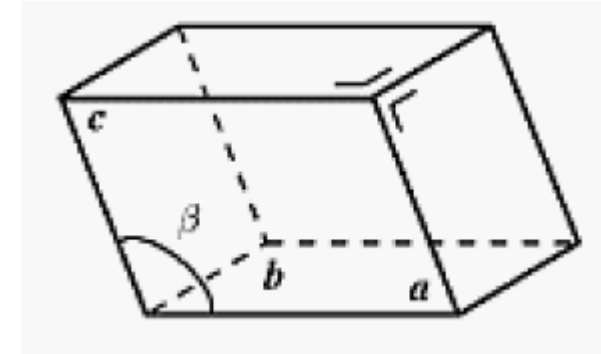
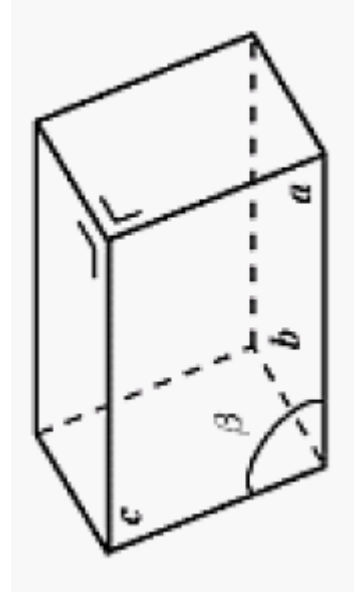


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$2/m$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Monoclinico

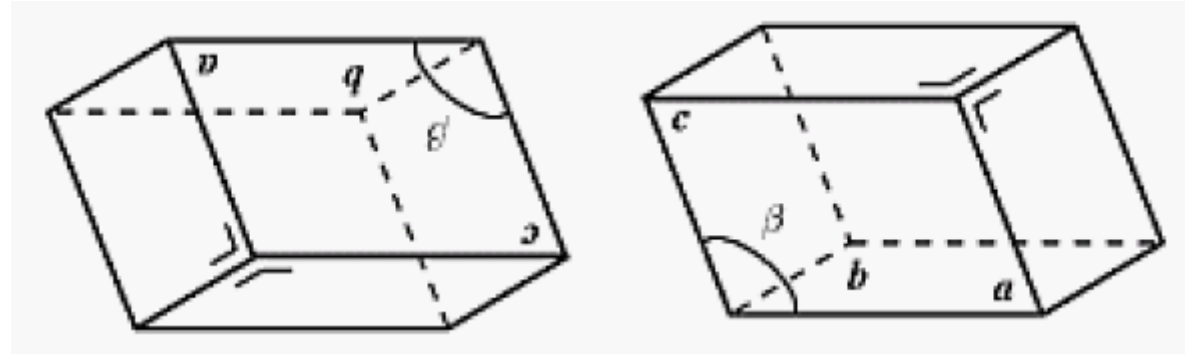


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	2/m
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6/mmm
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Monoclinico

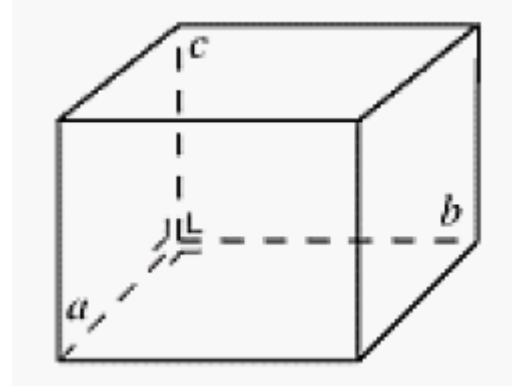


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$2/m$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Ortorrômbico

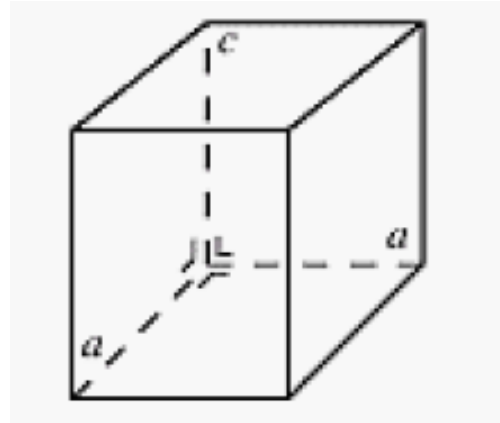


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$2/m$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Tetragonal

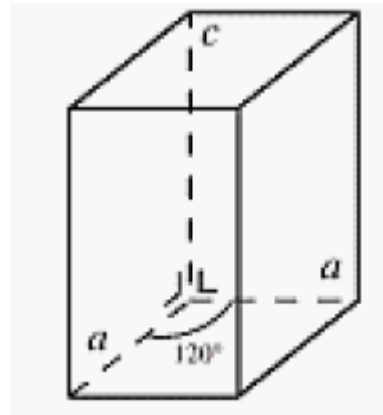


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$2/m$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Hexagonal

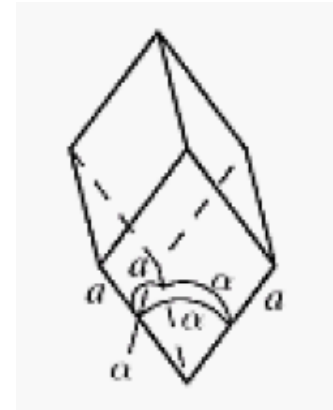
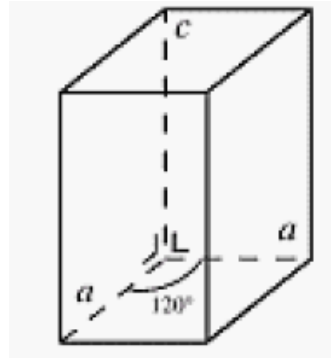


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	2/m
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6/mmm
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Trigonal

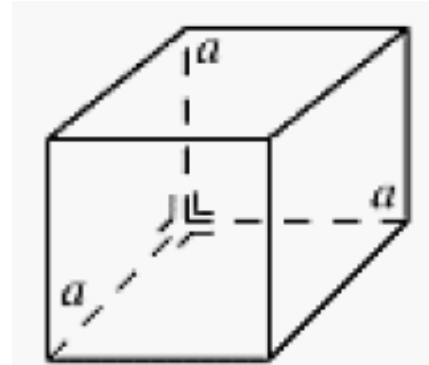


↓
symmetry

<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	2/m
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6/mmm
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

Sistemas Cristalinos 3D

Cúbico



↓
symmetry

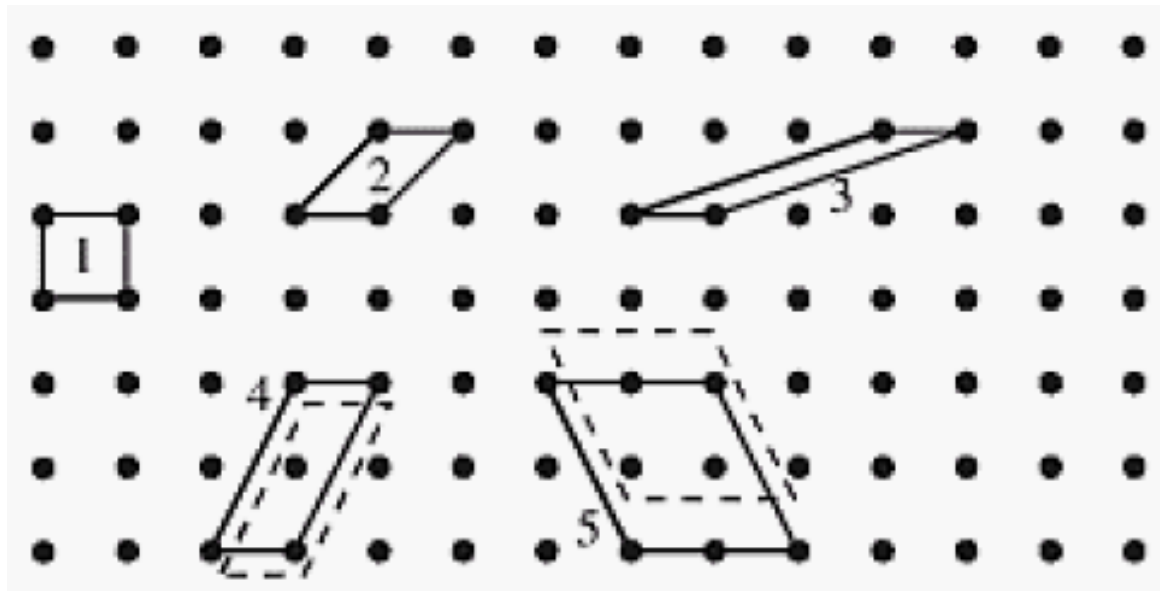
<i>restrictions for</i>	<i>cell constants</i>	<i>cell angles</i>	<i>maximum symmetry</i>
triclinic	none	none	$\bar{1}$
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	2/m
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\bar{3}m$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6/mmm
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{m}3m$

As Redes de Bravais

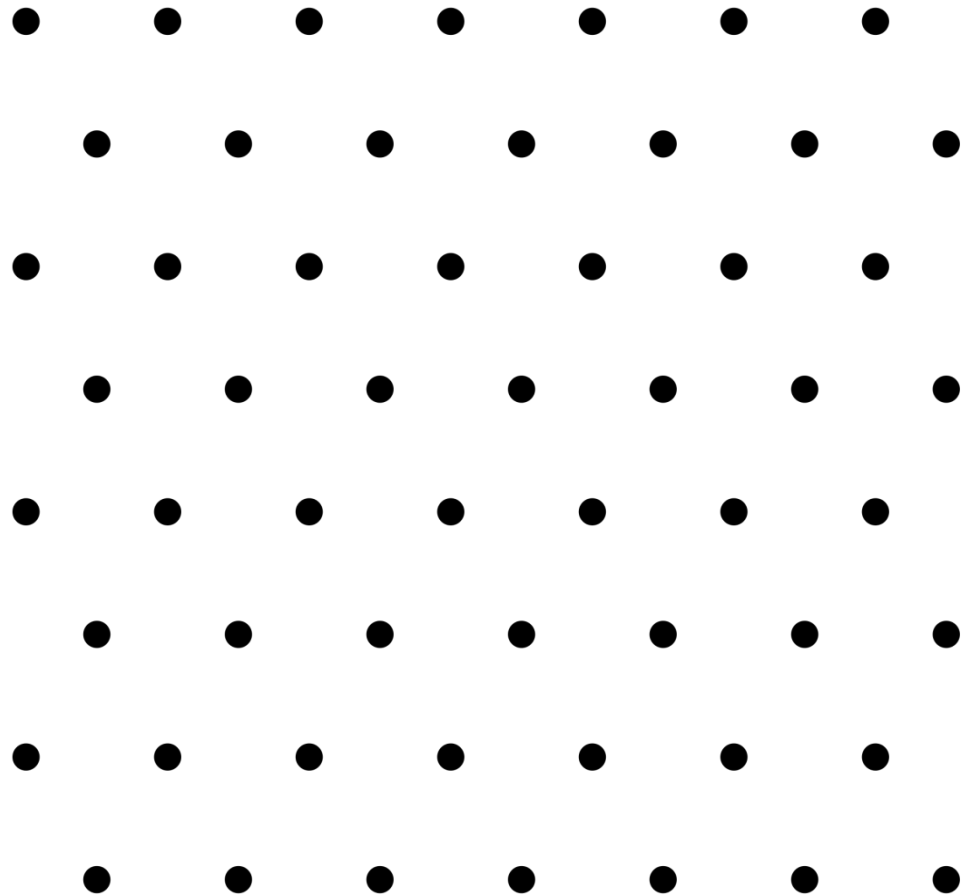
- Consistem nas redes cristalinas mostradas anteriormente (chamadas de redes primitivas) mais alguns casos onde se considera centrimento de célula unitária.
- Os centrimentos de célula unitária existem para, deixa-la mais simples a e representar a sua simetria da melhor forma possível.
- A rede escolhida deve ser a menor possível, **desde que represente a simetria do cristal.**
- Os eixos devem ser, se possível, ortogonais ou hexagonais.
- Mas sempre podemos transformar uma rede com centrimento em uma primitiva (isto é, sem centrimento).

Redes de Bravais 2D

- Podemos definir células unitárias em infinitos modos distintos.

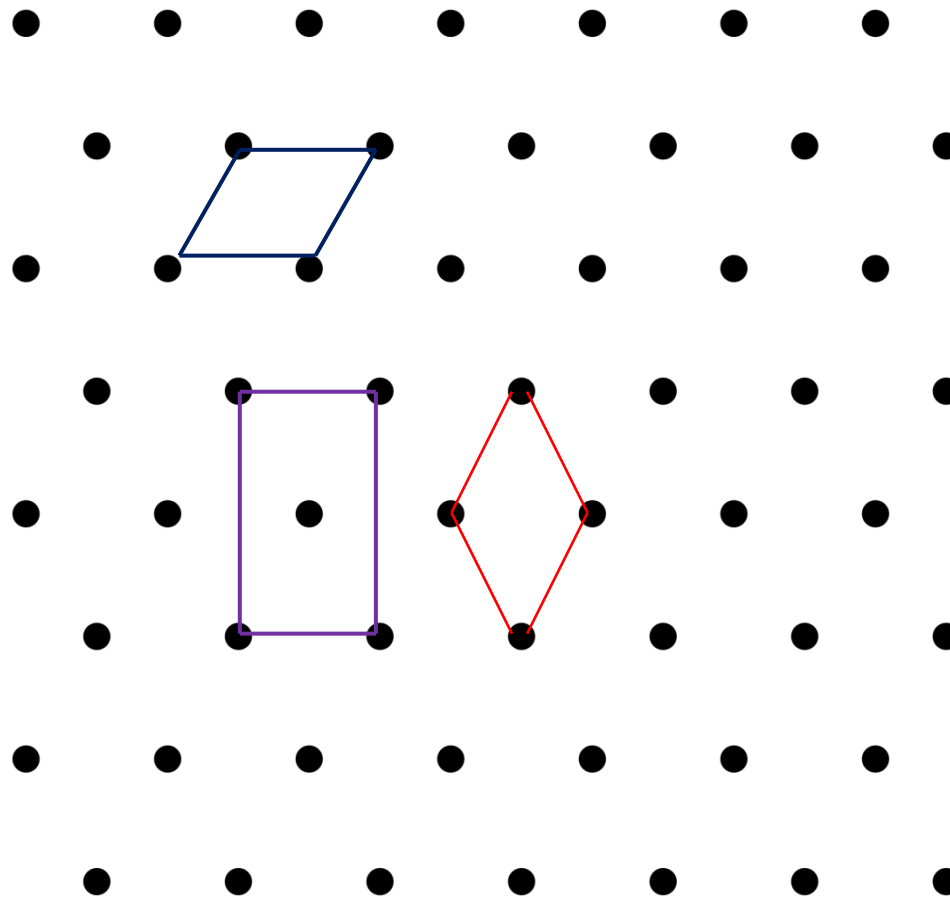


Redes de Bravais 2D



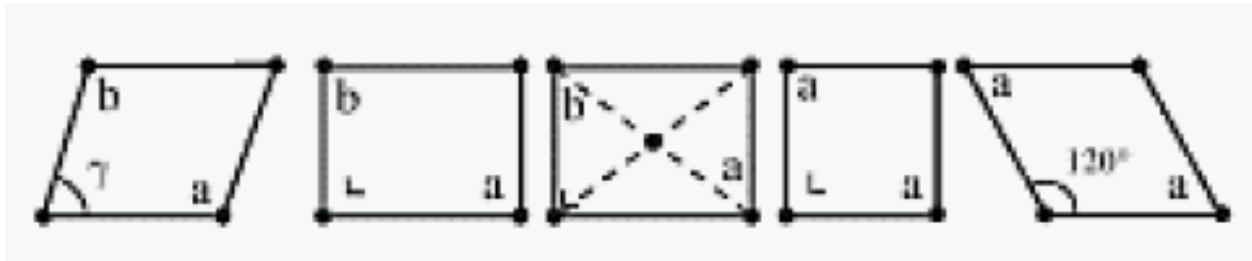
Qual célula unitária você escolheria?

Redes de Bravais 2D



Qual célula unitária você escolheria?

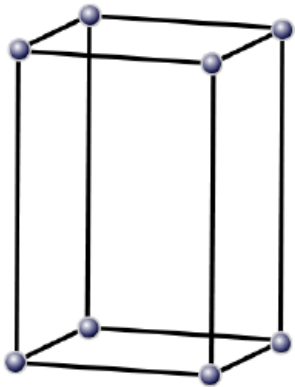
Redes de Bravais 2D



as 5 redes de Bravais em 2D

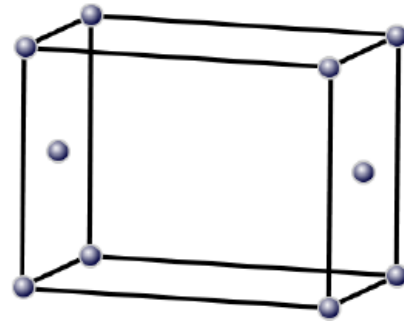
As 14 Redes de Bravais (3D)

- Podemos adicionar pontos de rede na rede primitiva da seguinte maneira:



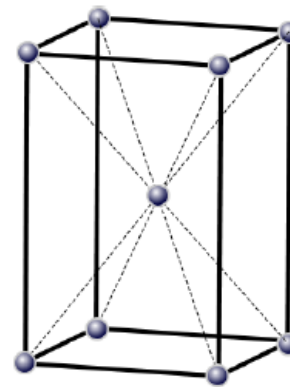
*primitive
unit cell*

P



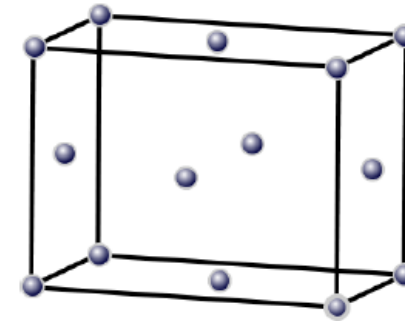
*single-side face-centered
unit cell*

C(AB)



*body-centered
unit cell*

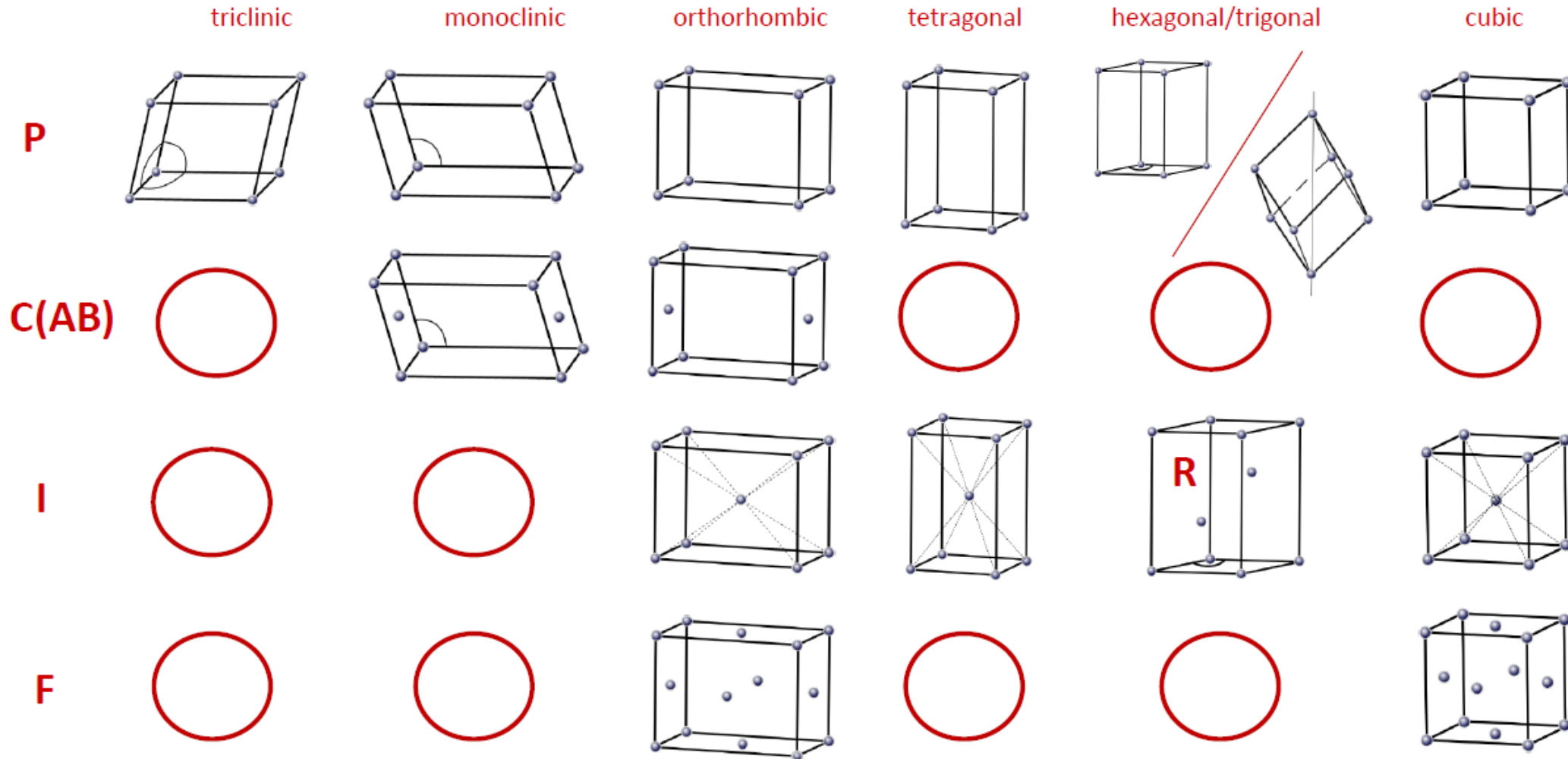
I



*all-side face-centered
unit cell*

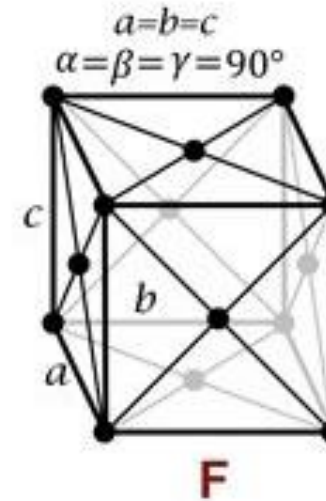
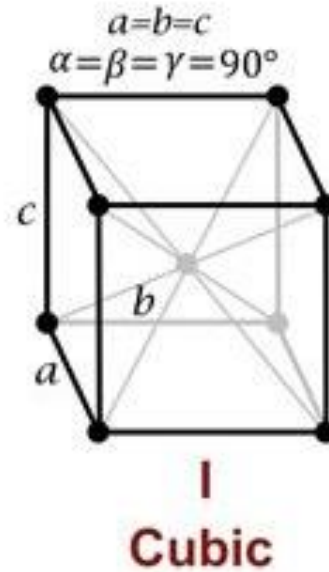
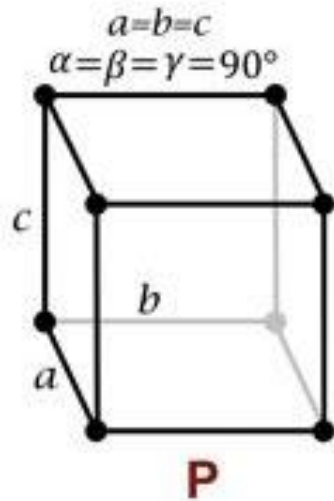
F

As 14 Redes de Bravais



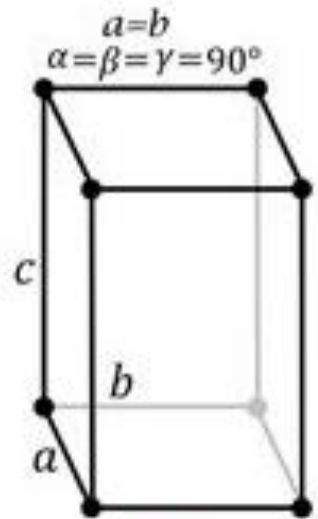
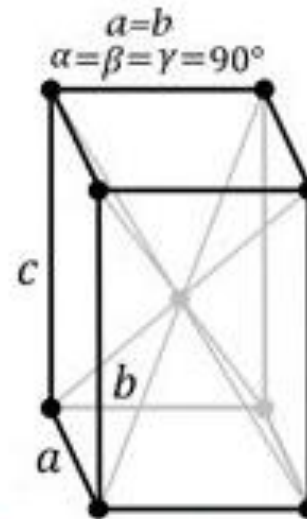
Redes de Bravais 3D

- Redes cúbicas:



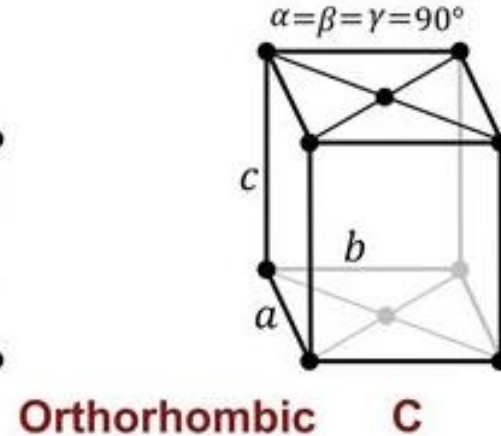
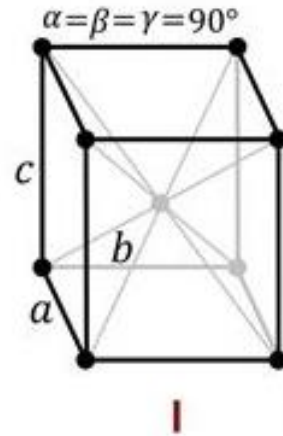
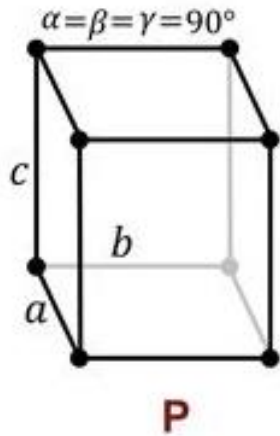
Redes de Bravais 3D

- Redes tetragonais:

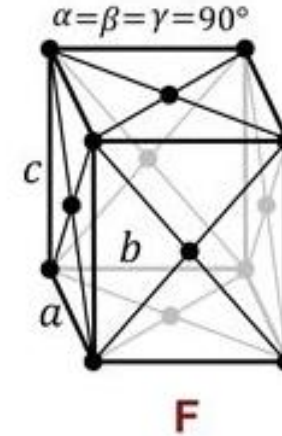
**P****Tetragonal****I**

Redes de Bravais 3D

- Redes ortorrômbricas:

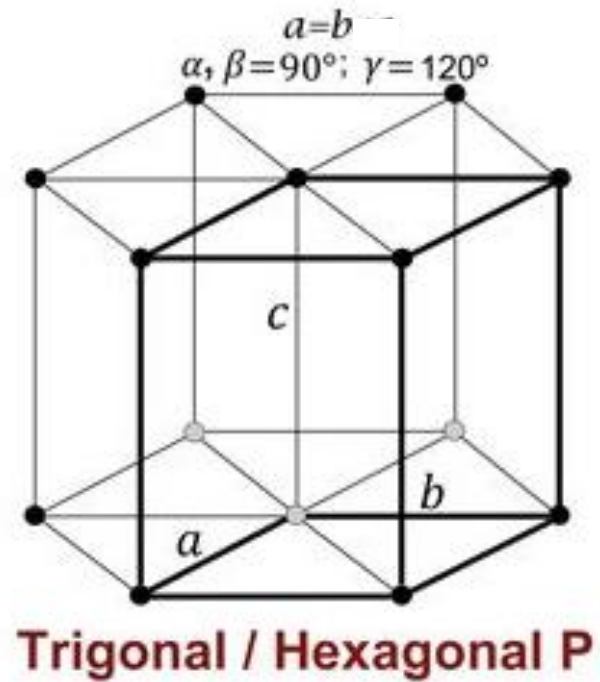


Orthorhombic



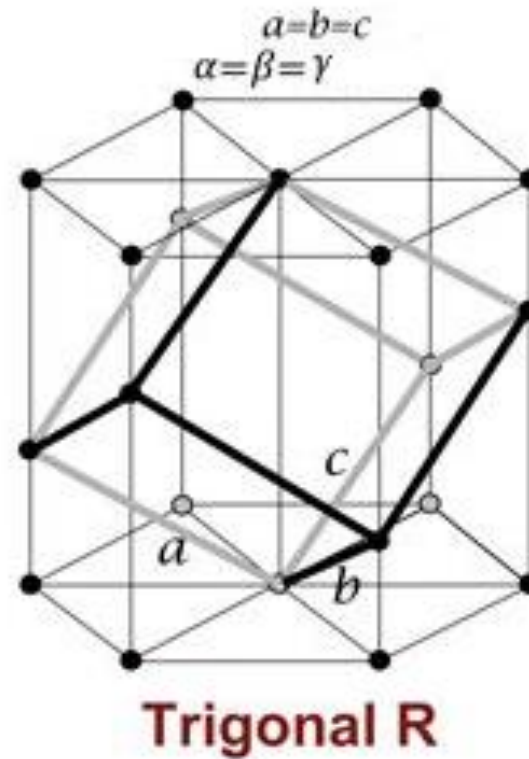
Redes de Bravais 3D

- Rede Hexagonal/Trigonal:



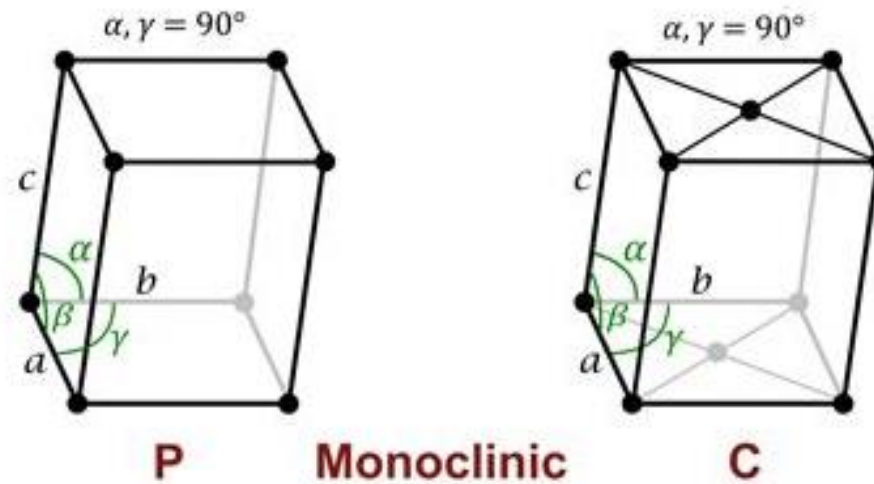
Redes de Bravais 3D

- Rede romboédrica (trigonal):



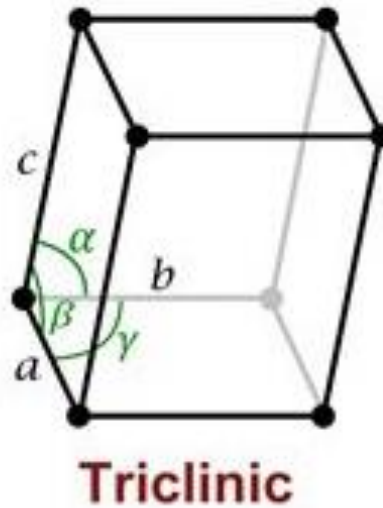
Redes de Bravais 3D

- Redes monoclinicas:



Redes de Bravais 3D

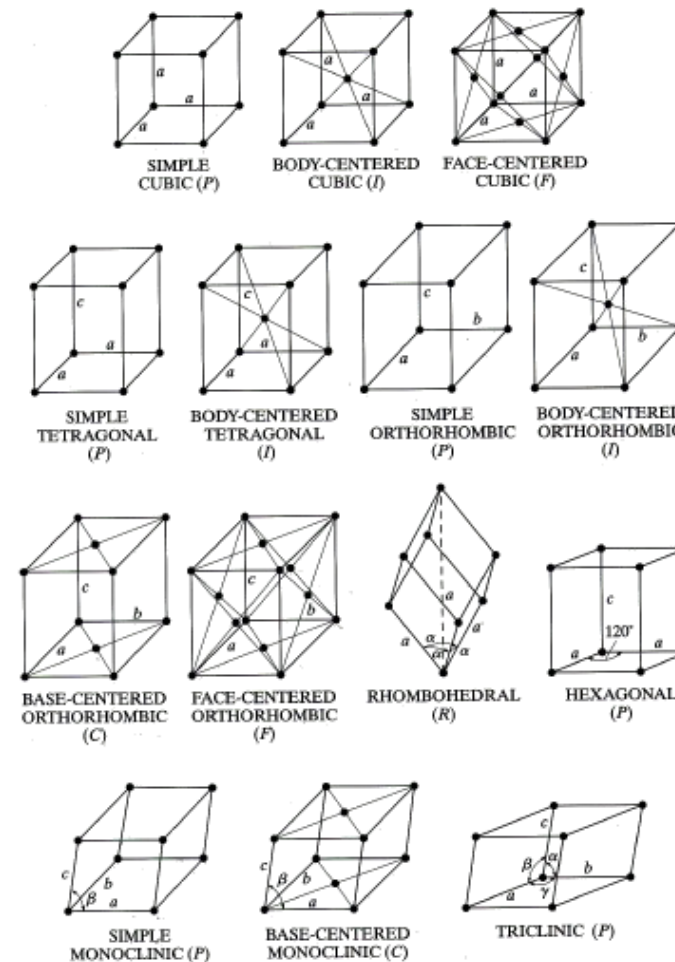
- Rede triclínica:



Redes de Bravais 3D

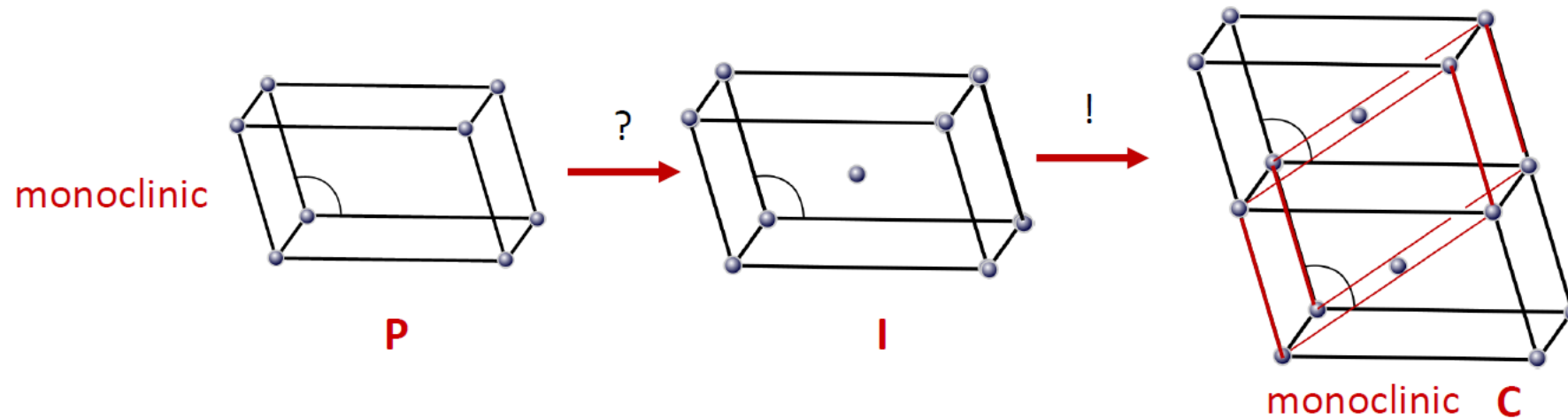
- Perceba que nem todo centramento é possível em todos os 7 sistemas cristalinos

7 sistemas primitivos
+ 7x3 centramentos = 28 redes
de Bravais.... Mas existem
apenas 14.



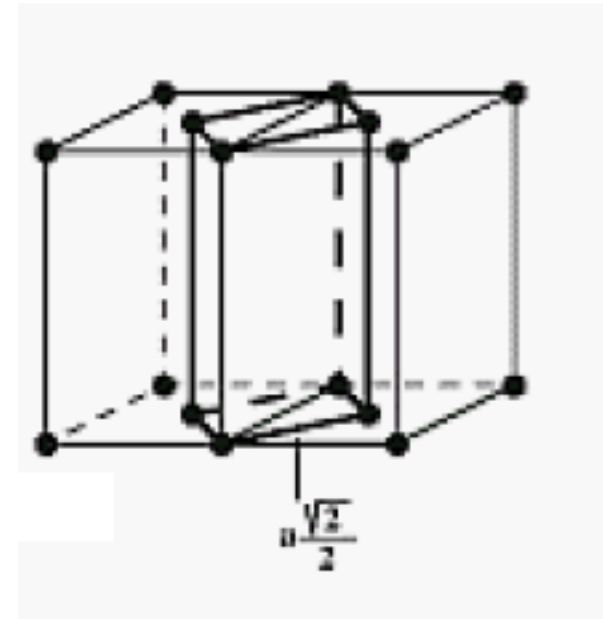
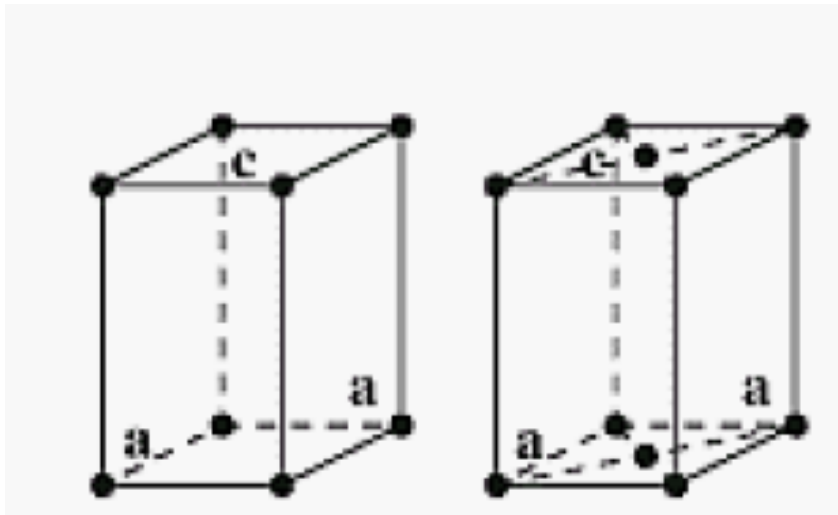
Redes de Bravais 3D

- Exemplo de redundância:



Redes de Bravais 3D

- Exercício: Mostre o motivo de não haver rede tetragonal de base centrada:

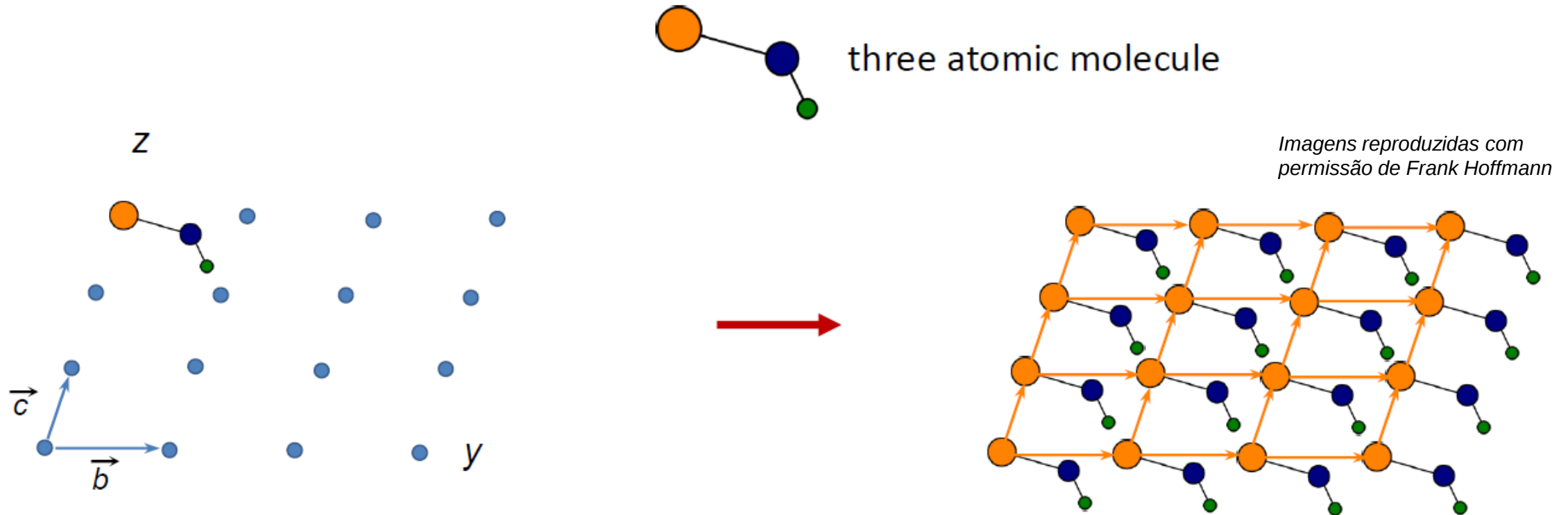


Rede vs. Estrutura Cristalina

- Estrutura cristalina é o arranjo periódico de átomos ou moléculas.
- Importante não confundir rede cristalina com estrutura cristalina.

Estrutura Cristalina = **Rede Cristalina** + Base (átomos ou moléculas).

Rede vs. Estrutura Cristalina



- Estrutura Cristalina = **Rede Cristalina + Base (átomos ou moléculas)**